

# Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações

## *Magnetic Solid Phase Extraction (MSPE): Fundamentals and Applications*

**Amandha Kaiser da Silva**<sup>1</sup>

**Eduardo Sobieski Neto**<sup>1</sup>

**Luiz Henrique Viana**<sup>1</sup>

**Fernando Mauro Lanças**<sup>2</sup>

**Carlos Eduardo Domingues Nazario**<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

\*carlos.nazario@ufms.br

**Recebido:** 01-11-2016

**Aceito:** 02-12-2016

### Resumo

Diversas estratégias de preparo de amostras têm sido desenvolvidas com o objetivo de diminuir a tempo de análise e a manipulação da amostra, e maximizar a pré-concentração dos analitos em matrizes complexas. O uso da tecnologia de separação magnética tem se destacado para esta finalidade pela simplificação das etapas de preparo de amostra. Neste conceito, a extração em fase sólida magnética (MSPE) baseia-se na manipulação de nanopartículas magnéticas para promover a separação das fases. Além da simplicidade e alta eficiência de extração, a MSPE supera alguns inconvenientes da SPE e d-SPE convencional. Nesta revisão, são discutidos os conceitos e estratégias de síntese das partículas magnéticas modificadas com diversos recobrimentos (sílica, MIP, surfactantes, líquidos iônicos, grafeno e derivados) para a extração e pré-concentração dos analitos em diversas matrizes.

**Palavras-chave:** preparo de amostra, MSPE, nanopartículas magnéticas, análise de traços.

### Abstract

Several sample preparation strategies have been developed in order to decrease the analysis time and sample manipulation, and to maximize the analytes preconcentration in complex matrices. The use of magnetic separation technology has been highlighted for this purpose by the simplification of the sample preparation steps. In this concept, the magnetic solid phase extraction (MSPE) is based on the manipulation of magnetic nanoparticles to promote phase separation. In addition to simplicity and high extraction efficiency, the MSPE overcomes some drawbacks of conventional SPE and d-SPE. In this review, the authors discuss the concepts and strategies to prepare magnetic particles modified with different coatings (silica, MIP, surfactants, ionic liquids, graphene and derivatives) for the extraction and preconcentration of the analytes in several matrices.

**Keywords:** sample preparation, MSPE, magnetic nanoparticles, trace analysis.

## 1. Introdução

A alta complexidade das matrizes juntamente com a baixa concentração dos analitos tem exigido um árduo trabalho de manipulação da amostra antes da análise instrumental (cromatografia líquida, cromatografia gasosa, espectroscopia atômica e espectrometria de massas)<sup>[1]</sup>. Além dessa vertente ser tediosa, pode influenciar negativamente na precisão e exatidão do método analítico. Dessa forma, diminuir o número de etapas no preparo de amostra sem reduzir a eficiência de extração é um desafio constante aos pesquisadores.

Desde a introdução da extração em fase sólida (SPE) na década de 1970, o uso de técnicas de extração baseada em sorbentes tem se destacado pela possibilidade de aumentar a seletividade dentro do preceito de química verde. Uma das variações da SPE, a extração em fase sólida dispersiva (*dispersive solid phase extraction*, d-SPE) possui como grande vantagem a redução do tempo de preparo de amostra<sup>[2]</sup>. Diferentemente da SPE, no qual o sorbente está empacotado no cartucho, a fase extratora da d-SPE é adicionada diretamente na matriz para extração/*clean-up* dos analitos. Assim, o contato imediato entre as fases proporciona uma extração mais efetiva sem a necessidade de pré-condicionar cartuchos ou a demora na percolação de grande volume de amostra.

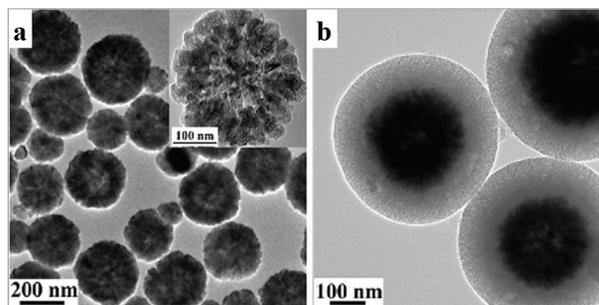
Após atingir o tempo de equilíbrio na extração, a separação do sorbente e da matriz na d-SPE pode ser realizado por (a) centrifugação, (b) filtração ou (c) separação magnética. Essa última estratégia tem recebido enorme atenção dos pesquisadores nos últimos anos pois simplifica o processo de extração pela manipulação de um campo magnético externo.

Nanopartículas magnéticas (*magnetic nanoparticles*, MNPs) são os sorbentes utilizados nessa estratégia de preparo de amostra no qual são um grupo de partículas dentro da área de nanomateriais que possuem escala nanométrica com propriedades superparamagnética. De maneira geral, as partículas são fortemente atraídas por um campo magnético externo. Entretanto, quando o campo magnético é removido, as partículas não retêm magnetismo residual<sup>[3]</sup>.

Normalmente as MNPs são compostas por um núcleo rígido com propriedade magnética recoberta por uma camada de polímero que fornece a seletividade necessária para a extração dos analitos. É usual utilizar a terminologia “núcleo magnético@recobrimento” para facilitar a exemplificação do referido material de extração (Figura 1). Por exemplo, um material magnético no qual possui o núcleo baseado em óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recoberto com sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e funcionalizado com o grupamento C18 pode ser representado como  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ .

O uso de MNPs em preparo de amostra ganhou destaque no ano de 1996 com o trabalho publicado por Towler et al.<sup>[5]</sup> no qual utilizaram  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  para a extração de metais em água do mar. Após três anos, o termo extração em fase sólida magnética (*magnetic solid phase extraction*, m-SPE ou MSPE) foi introduzido por Safarikova and Safarik<sup>[6]</sup> na extração de compostos orgânicos com estrutura planar (corante trifenilmetano, hidrocarbonetos poliaromáticos e alguns derivados). Como resultado, as MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -ftalocianina de cobre) promoveram um fator de enriquecimento em torno de 460 vezes.

Em comparação à SPE e d-SPE convencional, algumas aplicações da MSPE utilizam pequena quantidade de fase extratora (10–50 mg). Assim, os termos microextração em fase sólida magnética



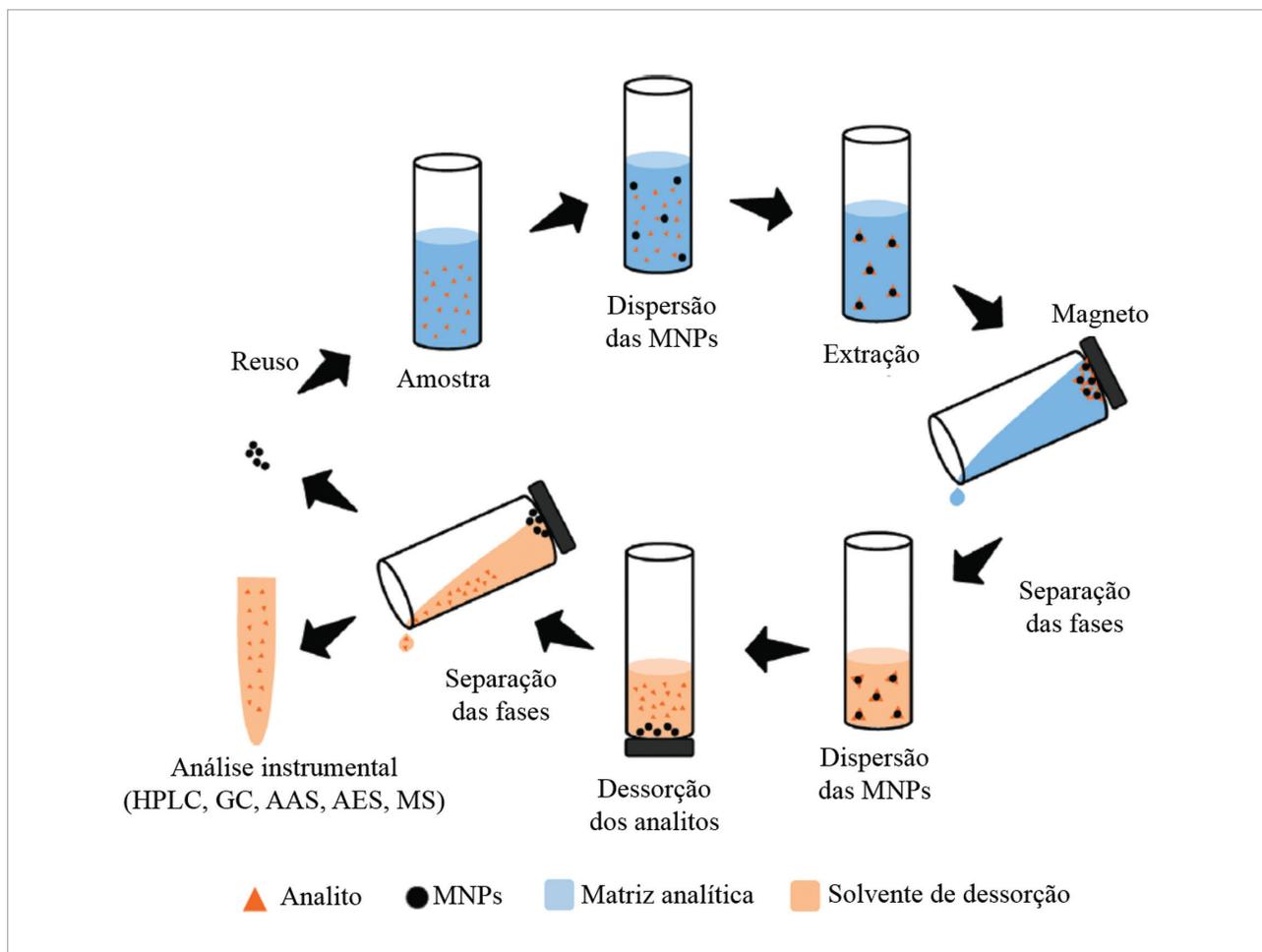
**Figura 1.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) MNP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b) MNP recoberta com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ). Adaptado com permissão da ref (4). Copyright (2008) American Chemical Society.

(*magnetic-micro-SPE*, m- $\mu$ -SPE) ou microextração em fase sólida magnética dispersiva (*magnetic dispersive micro-SPE*, m-d- $\mu$ -SPE) também são comumente encontrados na literatura.

O fato de utilizar as propriedades magnéticas para separar a fase extratora da matriz analítica, na MSPE não há necessidade de centrífugas ou sistemas de filtração no processo de extração. Assim, o tempo de preparo de amostra e a perda de analitos são minimizados. Outras vantagens, tais como, a pequena quantidade de fase extratora, o baixo consumo de solvente orgânico, a reutilização do sorbentes e a possibilidade de projetar a seletividade do sorbentes também tem sido relatadas ao uso de MNPs.

A Figura 2 demonstra a representação esquemática da MSPE. Na primeira etapa ocorre a dispersão dos sorbentes na matriz líquida para a extração dos analitos. Após atingir o tempo de equilíbrio, um magneto (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/*clean up* são comumente utilizadas para facilitar a dispersão das MNPs.

É importante ressaltar que muitos materiais baseados em nanopartículas (NPs) tem sido aplicados em métodos de preparo de amostra. Contudo, iremos centralizar nossa discussão apenas nas NPs com propriedades magnéticas.



**Figura 2.** Representação esquemática das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE). Adaptado com permissão da ref. (2). Copyright (2015) John Wiley and Sons Inc.

## 2. Propriedades das MNPs e seus métodos de síntese

MNPs são aglomerados com uma dimensão característica na ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m) as quais possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas e dependentes do tamanho, morfologia e estrutura cristalina<sup>[7]</sup>. Nas últimas décadas, houve um crescente interesse investigativo para compreensão de suas propriedades, estrutura e toxicidade devido a aplicação em diversas áreas (industrial, biomédica e separações).

Até o momento, poucas informações estão disponíveis sobre a toxicidade das MNPs. O tamanho nanométrico pode representar um risco aos seres humanos e ao meio ambiente, pois são capazes de penetrar nas células de maneira facilitada e diferenciada em relação a partículas maiores. É de conhecimento que a toxicidade das NPs é potencializada pelo método de fabricação, armazenamento, transporte e pela maneira na qual são incorporadas em produtos comercializados. Assim, sem as medidas de proteção, esses materiais podem ser inalados nos locais de trabalho (incluindo laboratórios de pesquisa), além da possível exposição dérmica em quantidades significativas. Em contato com o ser humano, as NPs podem danificar as células pela liberação de radicais livres a uma dose que supera as defesas naturais do organismo. Quanto ao impacto ambiental, atualmente poucas evidências são encontradas pela dificuldade de avaliação sobre a toxicidade em espécies não humanas, assim como os riscos de bioacumulação<sup>[8]</sup>.

Na literatura são encontrados vários tipos de MNPs, tais como: óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , entre outros); ferritas de Co, Ni e Mg; e FePt, Co, Fe, Ni, CoPt, FeCo. Contudo, apenas as MNPs de óxido de ferro são aprovadas pela *U.S Food and Drug Administration* (F.D.A) devido a sua biocompatibilidade com materiais orgânicos conferindo-as um grande potencial de aplicação área industrial, medicinal e ambiental. Adicionalmente, os materiais baseados em óxido de ferro são quimicamente inertes, possuem baixa

toxicidade e várias opções para síntese e modificação de sua superfície<sup>[9]</sup>.

A literatura descreve uma dificuldade de distinção entre os óxidos de ferro devido à similaridade das partículas por não serem monocristais<sup>[9]</sup>. Desse modo, a caracterização das MNPs é comumente realizada através das técnicas de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ou microscopia eletrônica de varredura (SEM). Enquanto pela XRD é possível determinar a estrutura química da MNP, a TEM e SEM são usadas para o estudo das suas características morfológicas<sup>[10]</sup>.

Entre os 16 tipos de óxidos de ferro conhecidos, incluindo os hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro<sup>[11]</sup>, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são as MNPs comumente utilizadas devido aos seus polimorfismos, no qual a transição de fases ocorre pela indução da temperatura<sup>[12]</sup>. Apesar da mesma fórmula molecular, a hematita e maghemita diferem pelas suas estruturas cristalinas. A hematita possui célula unitária com simetria hexagonal com pares de  $\text{Fe}(\text{O})_6$  octaedros devido ao arranjo dos cátions. Na maghemita, a célula unitária é cúbica e a maioria dos cátions presentes são de  $\text{Fe}(\text{III})$ . A diferença da magnetita em relação aos demais óxidos consiste na presença de ambos íons  $\text{Fe}(\text{III})$  e  $\text{Fe}(\text{II})$  podendo escrever sua fórmula como  $\text{Y}[\text{XY}]_4\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Fe}(\text{II})$  e  $\text{Y} = \text{Fe}(\text{III})$ ). A célula unitária é do tipo cúbica de face-centrada e sua estrutura cristalina consiste em camadas octaédricas e camadas mistas tetraédrica/octaédrica empilhadas<sup>[11]</sup>. Os íons  $\text{Fe}(\text{II})$  estão presentes na metade da camada octaédrica e os íons  $\text{Fe}(\text{III})$  ocupam uniformemente a camada mista octaédrica/tetraédrica<sup>[12]</sup>.

Muitos elementos de transição e/ou seus óxidos podem apresentar propriedades magnéticas, as quais são classificadas em dois tipos: substâncias que possuem momento de dipolo magnético atômico finito diferente de zero ( $\mu_{\text{at}} \neq 0$ ) e substâncias que possuem  $\mu_{\text{at}} = 0$ . O primeiro grupo compreende os materiais paramagnéticos com ordenamento ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético dos dipolos. O

segundo grupo corresponde aos materiais diamagnéticos no qual o momento de dipolo magnético é igual a zero (não magnéticos). Como as propriedades magnéticas de partículas com  $\mu_{\text{at}} \neq 0$  são fortemente dependentes de sua geometria e dimensão, o óxido de ferro nanocristalino apresenta comportamento superparamagnético, enquanto sua escala micrométrica possui comportamento ferrimagnético. O termo superparamagnetismo está relacionado ao estudo das propriedades magnéticas de um único domínio magnético (monodomínio) com sistema análogo ao paramagnetismo<sup>[7]</sup>.

Entre as estratégias para confirmação do comportamento superparamagnético de um sistema pode-se destacar: (a) a plotagem do gráfico magnetização reduzida *versus* campo magnético em determinada temperatura resulta na curva ideal conhecida como “lei de escala clássica do superparamagnetismo”; (b) se as isotermas de magnetização são de histerese; e (c) se a distribuição de tamanho ajustada é independente da temperatura<sup>[13]</sup>.

Em relação a síntese, atualmente, diversas metodologias para preparo de MNPs baseadas em óxido de ferro têm sido desenvolvidas e, entre as mais comuns, pode-se citar os métodos de coprecipitação, síntese hidrotérmica e solvotérmica, sol-gel, decomposição térmica, microemulsão, e síntese sonoquímica. O desenvolvimento destas metodologias tem a preocupação sobre o escalonamento de produção e o controle das características das partículas, tais como a cristalinidade, estabilidade química, tamanho e estrutura. Estas características influenciam nas propriedades magnéticas das partículas e podem ser ajustadas através do controle das condições reacionais (pH, velocidade de agitação e temperatura de reação)<sup>[14]</sup>.

O método clássico e usual para a obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é a coprecipitação no qual consiste na adição de uma solução alcalina em uma solução aquosa de Fe(II) e Fe(III) na proporção molar de 1:2 sob temperatura ambiente ou com aquecimento<sup>[14]</sup>. A reação pode ser exemplificada de acordo com a Equação 1<sup>[12]</sup>.



Devido ao fato das MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  serem facilmente oxidadas para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na presença de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), o meio reacional deve ser realizado sob atmosfera inerte. O controle do tamanho e da estrutura das NPs 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. Uma característica desse método é a obtenção de partículas com baixa cristalinidade e ampla faixa de distribuição de tamanho. Além disso, o uso de alto valor de pH na mistura reacional pode auxiliar na obtenção de MNPs uniformes e monodispersas<sup>[14]</sup>. A maioria dos trabalhos envolvendo MNPs aplicadas em preparo de amostra utilizam o método de coprecipitação para a síntese do núcleo magnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dos sorbentes.

Tradicionalmente, após a solubilização dos cloretos de Fe(II) e Fe(III) em meio aquoso, ocorre a adição de amônia à temperatura de 75°C-90°C sob atmosfera inerte para a formação das MNPs<sup>[15,16]</sup>. Entretanto, variações sintéticas são relatadas na literatura, tais como o uso de sulfato de Fe(II) como substituinte do cloreto de Fe(II)<sup>[17-19]</sup>, hidróxido de sódio utilizado como base<sup>[17,19]</sup> e reações realizadas à temperatura ambiente<sup>[18,19]</sup>. E Rajput et al.<sup>[20]</sup> ainda relata a adição hidróxido de tetrametilamônio após a lavagem como prevenção da formação de aglomerados.

Uma alternativa sintética é o método hidrotérmico no qual inclui várias tecnologias químicas via úmida para cristalização de substâncias em recipiente fechado. Essa cristalização ocorre a partir da alta temperatura de uma solução aquosa (130°C - 250°C) e alta pressão de vapor (0,3 - 4 MPa). Essa síntese tende a fornecer MNPs de óxidos de ferro com alta cristalinidade. Adicionalmente, essa metodologia possui a capacidade de criar fases cristalinas que não são estáveis no ponto de fusão<sup>[12]</sup>, e também pode ser usada no preparo de nanoestruturas incomuns de óxidos de ferros (nanotubos e esferas ocas)<sup>[14]</sup>.

A diferença entre o método hidrotérmico e o solvotérmico consiste na utilização de solução aquosa e solução não-aquosa, respectivamente, no processo de cristalização. Ambas as rotas sintéticas são utilizadas para obtenção de NPs de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com alta cristalinidade<sup>[12]</sup>. Bao et al.<sup>[21]</sup> seguiu este método para a síntese da MNPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o qual dissolveu cloreto férrico, citrato sódio e acetato de sódio em etileno glicol. A amostra foi aquecida à 200°C e em seguida arrefecida à temperatura ambiente.

O método sol-gel refere-se a hidrólise e condensação dos alcóxidos metálicos os quais conduzem as dispersões estáveis de partículas coloidais (sol) de óxido catalisada por ácidos ou bases. O tipo de catalizador utilizado tem influência na característica final do gel (maior ou menor ramificação)<sup>[22]</sup>. A reação pode ser conduzida a temperatura ambiente ou com aquecimento e tratamentos térmicos são necessários para a obtenção do estado cristalino final. As MNPs de óxidos de ferro são formadas por uma transformação de fases de dois passos (Fe(OH)<sub>3</sub> →  $\beta$ -FeOOH →  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As propriedades das NPs são dependentes da estrutura criada durante o estado sol do processo sol-gel<sup>[12]</sup>.

As vantagens dessa estratégia em relação ao método de coprecipitação consiste na dispersão em solventes polares (aquoso ou orgânico) devido à presença de ligantes hidrofílicos na superfície das NPs. Adicionalmente, o uso de temperatura no processo de síntese favorece a cristalinidade e magnetização saturada. Como desvantagem, pode-se citar o alto custo dos precursores alcóxidos metálicos e a necessidade de uma etapa de calcinação<sup>[12,22]</sup>. Zhang et al.<sup>[23]</sup> avaliou a influência das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro na adsorção de metais pesados. Os óxidos foram preparados pelo método sol-gel via micelas induzidas por dodecil sulfato de sódio (SDS). Posteriormente, na etapa de calcinação, foi avaliado a estrutura dos óxidos de acordo com a temperatura utilizada. Observou-se que o aumento da temperatura de calcinação (200°C, 350°C e 500°C) transformou o óxido de ferro amorfo

(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em ( $\alpha$  +  $\gamma$ )-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e na estrutura com alto grau de cristalização ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, a área de superfície e o volume dos poros destes óxidos diminuiram. É importante ressaltar que a estrutura amorfa do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou maior capacidade de adsorção para Pb(II) e Cd(II) em relação às outras duas estruturas.

O método de preparo das NPs conhecido como decomposição térmica tem como princípio da técnica o uso de temperatura elevada para decompor os precursores organometálicos ou complexos metálicos. Os precursores ([Fe(CO)<sub>5</sub>], [Fe(acac)<sub>3</sub>], ferro oleato, [Fe(cup)<sub>3</sub>], ferroceno [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]) são solubilizados em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição na presença de surfactantes (os ácido oleico, ácido graxo, 1-octadeceno, oleilamina e hexadecilamina). De modo geral, os precursores podem ser introduzidos no meio reacional já aquecido, ou a mistura, incluindo o precursor, é preparada a temperatura ambiente com posterior aquecimento em sistema aberto ou fechado.

Outra característica importante está relacionada ao número de etapas da síntese: se o precursor possui metal de valência zero, é possível preparar NPs através de duas etapas; contudo, na decomposição de precursores metálicos catiônicos ocorre a formação do óxido em uma única etapa. Por exemplo,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser obtido através da decomposição térmica de [Fe(CO)<sub>5</sub>] dissolvendo-o em uma mistura de octil éter e ácido oleico na primeira etapa, e adicionando um fraco oxidante na segunda etapa. Enquanto que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode ser obtido em uma única etapa pela decomposição térmica do [Fe(acac)<sub>3</sub>] em 1,2-hexadecanediol, oleilamina e ácido oleico em fenol éter. As condições reacionais (proporção dos reagente, surfactante e solvente, temperatura, tempo de reação e tempo de envelhecimento) são importantes para o controle do tamanho e morfologia das MNPs. Embora esse método tenha a vantagem da obtenção de partículas esféricas (ou cúbicas) monodispersas de óxido de ferro com diâmetro inferior a 30 nm, a desvantagem é a solubilização dessas NPs em solventes apolares<sup>[12,14,24]</sup>.

A metodologia de microemulsão consiste na dispersão dos precursores em dois líquidos imiscíveis (sistema água e óleo), no qual são estabilizados por uma película interfacial formada por moléculas do surfactante. Nesse sistema, a fase aquosa contém os sais metálicos enquanto a fase lipofílica é formada por uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos e olefinas.

As microemulsões podem ser classificadas em direta (óleo disperso na água) ou reversa (água dispersa no óleo). Na microemulsão direta, a fase aquosa é dispersa como micropartículas, geralmente entre 1 a 50 nm de diâmetro, sobre a monocamada do surfactante sob a fase orgânica. O tamanho da micela reversa é determinado pela razão molar entre a água e o surfactante. Através da mistura de duas microemulsões (reversa) idênticas contendo os reagentes desejados, as micropartículas se colidem continuamente, aglutinam e se quebram novamente formando, finalmente, o precipitado em micelas.

Com a adição de solventes, como acetona ou etanol, o precipitado obtido nessa metodologia pode ser extraído da mistura por filtração ou centrifugação. Apesar da presença de surfactantes, devido a agregação na produção das NPMs, geralmente, são necessários vários processos de lavagem e tratamentos de estabilização. Os surfactantes comumente usados neste caso são: bis(2-etilhexil)sulfocianeto, dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). O tamanho e a formação das NPMs podem ser comumente controlados através da variação da concentração dos reagentes e a natureza dos surfactantes. Contudo, quando comparado com a coprecipitação e decomposição térmica, essa metodologia possui baixo rendimento e grandes quantidades de solventes são necessárias para a obtenção de uma quantidade considerável do material<sup>[12,14,24]</sup>.

Por fim, a síntese sonoquímica consiste na utilização de efeitos químicos de ultrassom decorrente da cavitação acústica. Perante a radiação de ultrassom, a alternância entre expansão e compressão das ondas acústicas criam cavidades que podem acumular energia.

A liberação desta energia provoca uma implosão nas cavidades gerando temperatura de 5000 K, pressão de aproximadamente 1800 bar e taxa de resfriamento acima de  $10^{10}$  Ks<sup>-1</sup>. Através dessa metodologia, MNPs de magnetita podem ser sintetizadas pela sonicação de acetato de Fe(II) em água sob atmosfera de argônio. As vantagens do uso da síntese sonoquímica no preparo de MNPs estão relacionadas ao fato de ser uma síntese rápida, sem elevação da temperatura ou pressão, e com preceitos de química verde<sup>[12,14]</sup>.

### 3. Recobrimento das MNPs

As MNPs geralmente são recobertas devido à instabilidade que este tipo de material pode apresentar, sendo vulneráveis a oxidações e com tendência a formação de aglomerados<sup>[25]</sup>. Adicionalmente, os recobrimentos também auxiliam na modificação da seletividade dos sorbentes no processo de extração<sup>[26,27]</sup>. Por esta razão, o número de trabalhos aplicados em preparo de amostra que não utilizam a etapa de recobrimento das NPMs são reduzidos.

Os recobrimentos dos núcleos das MNPs podem ser realizados com materiais inorgânicos, orgânicos ou híbridos através de ligações químicas ou interações físicas. Para designar o recobrimento mais adequado, é importante considerar a natureza de interação analito-sorbente.

Com uma grande vantagem em relação aos demais materiais, a sílica é o sorbente mais utilizado em separações analíticas devido ao fato de possuir um custo relativamente baixo, ser quimicamente inerte, ter boa estabilidade térmica, elevada área superficial e apresentar tamanho e poros uniformes<sup>[10,28]</sup>. A maioria dos trabalhos que utilizam recobrimento das MNPs com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) fazem uso do método de sol-gel<sup>[29]</sup> ou microemulsão (micela reversa)<sup>[10]</sup>, mas outras metodologias também podem ser utilizadas<sup>[30-32]</sup>.

O recobrimento pelo método sol-gel ocorre pelas reações de hidrólise e condensação dos precursores de sílica (alcoxissilano ou sal de silicato) na presença de

um solvente e um catalisador (ácido ou base). O ajuste das condições reacionais é determinante para controlar a espessura da camada de sílica na MNPs<sup>[33-35]</sup>. Na síntese pelo método de microemulsão, as MNPs são dispersas em um solvente contendo água, óleo e surfactante para formar uma emulsão. O surfactante utilizado necessita apresentar baixa tensão superficial entre a água e o óleo formando uma solução transparente. Deve-se utilizar surfactantes específicos como por exemplo o AOT<sup>[36]</sup>, Brij-07 ou Triton X-100<sup>[37]</sup>. Uma das vantagens desse método consiste no fato do revestimento de sílica uniforme ser sintetizado sem aglomeração dos grupos<sup>[38]</sup>.

Os recobrimentos com precursores de sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) possuem grupos silanois (Si-OH) na superfície do material que possibilitam a posterior funcionalização com diversos grupos químicos promovendo extrações mais seletivas<sup>[39]</sup>. Como exemplo, pode-se citar as MNPs modificadas com grupamento C18 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ ) no qual têm sido amplamente utilizadas na pré-concentração de matrizes ambientais<sup>[40,41]</sup>. Além disso, o uso de precursores híbridos de sílica com grupamentos reativos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ <sup>[42]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ <sup>[43]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PITC}$ <sup>[44]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\gamma\text{-MPTS}$ <sup>[45]</sup>) tem melhorado a interação sorbente-analito e estendido as possibilidades de modificação da superfície com outros materiais, tais como os polímeros impressos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ )<sup>[46]</sup>, grafeno e seus derivados ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-G}$ )<sup>[47]</sup> e líquidos iônicos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ILs}$ )<sup>[48]</sup>. A Figura 3 exemplifica um esquema de preparo e recobrimento das MNPs.

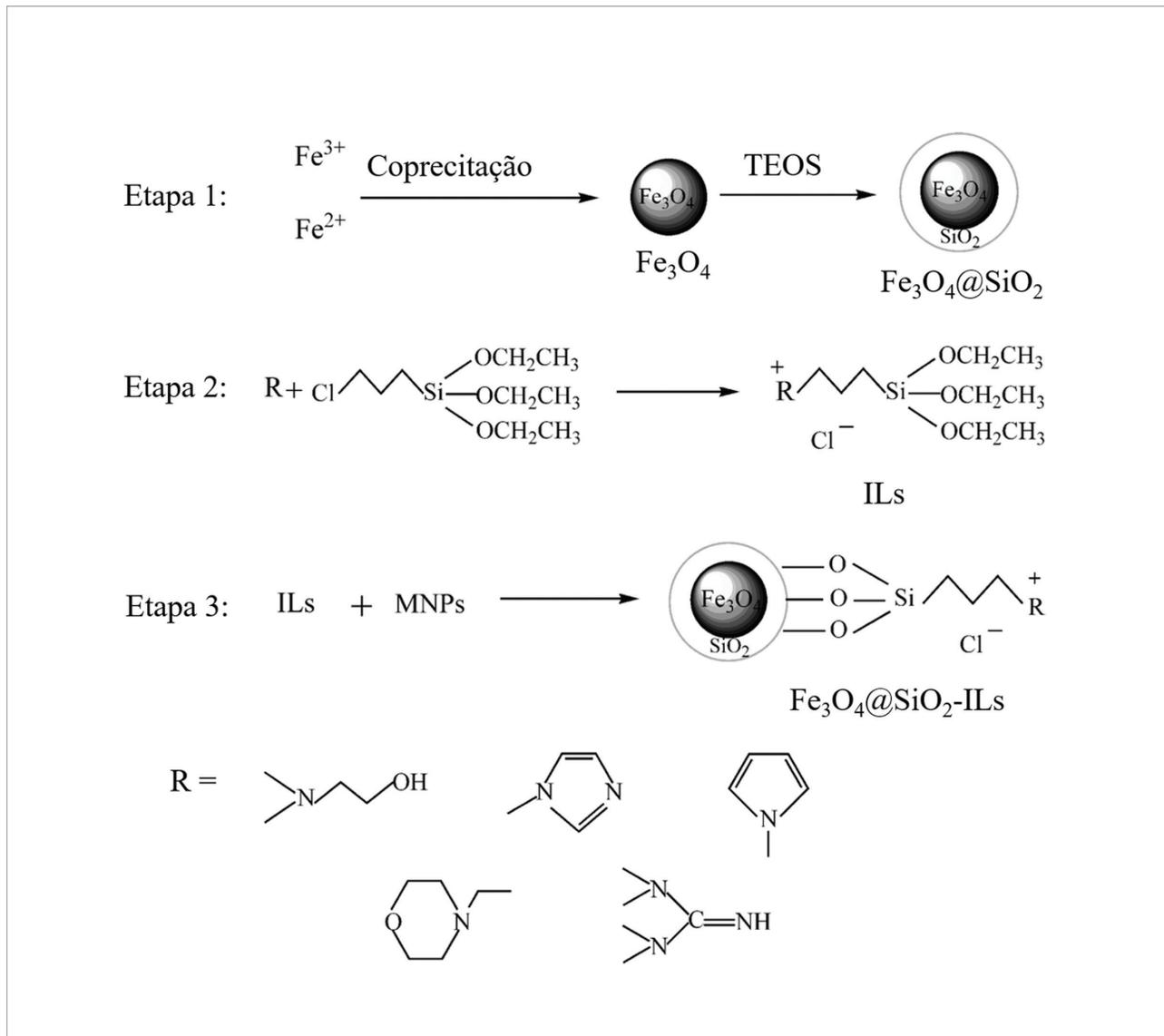
Recobrimentos baseados na tecnologia de polímeros impressos (polímeros molecularmente impressos (MIPs) e polímeros ionicamente impressos (IIPs)) apresentam como destaque a elevada seletividade por um analito devido a presença de cavidades seletivas. A estratégia de síntese não-covalente é a mais utilizada pois inúmeros precursores estão disponíveis e os analitos podem ser extraídos/eluídos sem envolver quebra de ligações químicas<sup>[50]</sup>. MIPs e IIPs podem ser baseados em polímeros inorgânicos, orgânicos ou híbridos. A

grande vantagem dos materiais híbridos é a característica acumulada de ambos os polímeros.

Líquidos iônicos (ILs) são sais líquidos na temperatura de 25°C e apresentam excelentes propriedades de solvatação. Os ILs são altamente miscíveis e podem dissolver simultaneamente substâncias com características orgânicas e inorgânicas<sup>[51]</sup>. Nesse contexto, o recobrimento de MNPs com ILs tem sido desenvolvido com a vantagem de unir suas características químicas com a praticidade da MSPE<sup>[52]</sup>. No trabalho de Casado-Carmona et al.<sup>[53]</sup> foi feita a funcionalização dos grupos silanois da sílica utilizando o IL MIM-PF<sub>6</sub> na superfície da MNP obtendo-se a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIM-PF}_6$ .

Óxido de grafeno (GO) é usualmente produzido através de forte oxidação do grafite, o método de obtenção amplamente utilizado é denominado de método de Hummers<sup>[54]</sup>. GO consiste de uma rede bidimensional baseada em anéis de carbono hexagonais que são covalentemente ligados com grupos funcionais de oxigênio (tais como hidroxila, epóxi e carboxila). Essa rede fornece boa solubilidade e dispersão desse material em muitos solventes, através da interação eletrostática e ligações de hidrogênio. Além disso, a estrutura bidimensional e a espessura conferem uma alta área superficial e capacidade de adsorção, portanto, a aplicação de GO em recobrimentos de MNPs é promissora<sup>[55,56]</sup>. Ding et al.<sup>[57]</sup> preparou MNPs de óxido de ferro recobertas com quitosana e modificadas com GO e ILs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Quitosana-GO-FGILs}$ ). A elevada capacidade de extração do sorbentes pode ser atribuído a maior superfície de contato juntamente com maior interação entre a fase extratora e os analitos. Uma crescente vertente em novos recobrimentos para as MNPs está relacionada à redução do GO para o preparo de grafeno (G)<sup>[58]</sup>.

Recobrimentos baseados em carbono podem apresentar elevada área superficial, baixa densidade, excelente flexibilidade e estabilidade química<sup>[59]</sup>. Na última década a preparação e aplicação de materiais



**Figura 3.** Esquema geral da síntese de MNPs de óxido de ferro recoberta com sílica e funcionalizada com líquido iônico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ILs}$ ). Adaptado da ref (49) com permissão da Royal Society of Chemistry.

como nanotubos de carbono (CNTs) estão em evidência em química analítica<sup>[60]</sup>. Nessa vertente, Deng et al.<sup>[61]</sup> recobriu MNPs com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MNPs/MWCNTs) para extração de pesticidas em amostras de chá.

Outra classe de materiais híbridos que recentemente tem se destacado no recobrimento de MNPs são as estruturas Metal-Orgânica (MOFs) as quais possuem interações através das ligações coordenadas. Entre as propriedades das MOFs, pode-se destacar a elevada área superficial, porosidade e tamanho dos

poros uniformes, estabilidade térmica e possibilidade de outras funcionalizações a partir de sua superfície interna. Essas características associadas as MNPs podem criar sorbentes com uma capacidade extraordinária de adsorção<sup>[62]</sup>.

Surfactantes e ácidos orgânicos com longas cadeias alquílicas também podem ser utilizados como um tipo de recobrimento para MNPs. Estes tipos de moléculas apresentam propriedades anfífilas, isto é, conseguem interagir com partes polares (hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas). Nessa estratégia de recobrimento

ocorre a adsorção do surfactante na superfície do núcleo magnético formando admicelas e hemimicelas. Desta forma, são caracterizadas pela não formação de ligação química entre o núcleo magnético e o modificador. Nesta temática, três diferentes estratégias podem ser utilizadas para promover a adsorção do surfactante (dodecil sulfato de sódio, brometo de cetiltrimetil amônio, entre outros) no núcleo magnético<sup>[63,64]</sup>.

No trabalho de Manafi et al.<sup>[65]</sup>, NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$   $\text{SiO}_2$  foram funcionalizadas com etileno glicol bis-mercaptoacetato. A vantagem deste trabalho está relacionada a simplicidade e ao tempo reduzido para o recobrimento das MNPs. Além da boa capacidade de extração que pode ser atribuída as propriedades que os surfactantes apresentam (interações eletrostáticas hidrofílicas,  $\pi$ -cátion, e interações hidrofóbicas).

#### 4. Aplicações da MSPE

A MSPE tem sido utilizada com a finalidade de extração, pré-concentração ou *clean up* de analitos orgânicos e inorgânicos. Uma das maiores vantagens desta técnica está relacionada a simplicidade operacional com boa eficiência de extração.

Os trabalhos utilizando a MSPE precisam ter seus parâmetros de extração otimizados (via processos univariados ou multivariados) para alcançar a máxima eficiência de extração. Entre os principais fatores, podemos destacar a quantidade de sorbente, tempo de extração, estratégia de agitação, pH da solução, efeito *salting out*, volume da amostra, tipo e quantidade de solvente de eluição<sup>[41,61]</sup>.

Na Tabela 1 estão listados alguns trabalhos que usam a MSPE para a determinação de analitos em diferentes matrizes (ambiental, biológica, alimentos, entre outros) seguida pelas análises instrumentais (HPLC, GC, AAS, AES).

O trabalho de Abdolmohammad-Zadeh e Talleb<sup>[66]</sup> foi o primeiro a relatar a utilização de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/$  Mg-Al-nitrato LDH no procedimento de MSPE seguida pela detecção de quimioluminescência para separação,

pré-concentração e determinação de quantidade ultra-traço de As(V) e As(III) em amostras de água. Essa metodologia apresentou vantagens como alta sorção cinética dos analitos e bons valores de precisão e exatidão.

Dimpe et al.<sup>[84]</sup> foi o primeiro a descrever a aplicação de  $\text{AC}@Fe_2O_3@MnO_2$  na pré-concentração de metais refratários em amostras de águas por UA-d-MSPE/ICP-OES. A metodologia apresentou limite de detecção e quantificação na faixa de 0,0004-0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 0,001-0,07  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e recuperação de 96-102%.

Diniz e Tarley<sup>[85]</sup> publicaram pela primeira vez a combinação da MSPE e extração em ponto nuvem (CPE) para pré-concentração de Cr(VI) e Cr(III) em amostras de águas por FAAS. O método baseou-se na utilização de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$  obtendo LOD de 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI) e 3,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) e valores de recuperação na faixa de 91,4-103,5%. Bagheri et al.<sup>[71]</sup> foi o primeiro a publicar estruturas organometálicas [ $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Piridina})/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ] magnéticas com cavidades imobilizadas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Piridina}$  para extração e pré-concentração de Pd(II) em diferentes matrizes determinado por FAAS. Os parâmetros experimentais foram otimizados pela metodologia de Box-Behnken e os resultados apresentaram altos valores de pré-concentração, recuperação e boa seletividade do método

Ma et al.<sup>[45]</sup> trabalhou com amostras de água de lago, rio e cabelo humano. O intuito foi a quantificação de metil-mercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e de mercúrio na forma inorgânica (Hg(II)) em razão dessas espécies serem potencialmente tóxicas. MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Y\text{-MPTS}$  foram aplicadas para as matrizes em estudo utilizando ICP-MS. Camba et al.<sup>[82]</sup> utilizou uma metodologia *in situ* de síntese das MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e extração de Cd(II) em amostras de água. Nesse método, o analito foi incorporado na estrutura rígida das MNPs com posterior análise por ETAAS pela decomposição das NPs e se apresentou ultrasensível para o Cd(II) com LOD de 2,3  $\text{ng L}^{-1}$ .

**Tabela 1.** Aplicações de nanopartículas magnéticas em preparo de amostra.

Partícula magnética (quantidade, mg)	Analito extraído	Matriz (quantidade)	Técnica analítica	LOD	Rec. (%)	Ref.
<b>Alimentos</b>						
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -MIPs (10,0 mg)	Ácido protocatecúico	Sucos de frutas (50 mL)	HPLC-UV	0,5 µg mL <sup>-1</sup>	92 - 107	[67]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TEOS-EGBMA (100 mg)	Aflatoxinas totais	Trigo (5 g)	FL	0,03 ng mL <sup>-1</sup>	92 - 105	[65]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -C18 (60mg)	Pesticidas	Cenoura (200 mg)	GC-MS	0,0200 - 0,0392 ng g <sup>-1</sup>	77 - 107	[68]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @poliestireno (50mg)	Piretróides	Vegetais (10 g)	HPLC-DAD	0,0200 - 0,0392 ng g <sup>-1</sup>	91,6 - 116,2	[27]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA (40 mg)	Corantes sintéticos	Pirulito (0,08 g); Bebidas em pó (0,1 g); Suco (16 g)	HPLC-DAD	0,20 - 0,25 µg L <sup>-1</sup>	98,2 - 111,7	[69]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> -1-(2- piridilazo)-2-naftol (30 mg)	Aflatoxin M1	Leite (0,001 mL)	FAAS	13 ng L <sup>-1</sup>	94,4 - 99,5	[70]
[(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Piridina)/Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] (30 mg)	Pb(II)	Peixe (0,5 g)	FAAS	0,37 ng mL <sup>-1</sup>	102,6	[71]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> -GO (0,5 g)	Hormônios	Leite (5 mL) Leite em pó (3 g)	HPLC-UV	4,3 - 7,5 ng mL <sup>-1</sup>	70,6 - 94,5	[72]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Murexida (14 mg)	Pb(II) e Cd(II)	Melão, maçã, uva e nectarina (0,5 g)	FAAS	Pb(II) = 1 µg L <sup>-1</sup> ; Cd(II) = 0,1 µg L <sup>-1</sup>	Pb(II) = 98,2; Cd(II) = 97,5	[73]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (5 mg)	Safranin T	Tomate e molho de tomate (1 g)	UHPLC-MS/MS	0,48 ng mL <sup>-1</sup>	96,71 - 98,26	[74]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -IIP (10 mg)	Pb(II)	Músculo e fígado de boi, búfalo, alce, ovelha e bode (2 g)	FAAS	1,3 µg L <sup>-1</sup>	98 - 115	[75]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @poliofenol (26 mg)	Hg(II)	Camarão, Atum enlatado e peixe (0,5 g)	CVAAS	0,02 ng mL <sup>-1</sup>	102 - 109	[76]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -PITC (21 mg)	Cd(II) e Pb(II)	Peixe, camarão e atum enlatado (0,5 g)	FAAS	0,05 e 0,9 ng mL <sup>-1</sup>	80-110	[44]
<b>Ambiental</b>						
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CTAB (55,5 mg)	4-nitrofenol e 4-clorofenol	Água (25 mL)	HPLC-DAD	0,05-0,1 µg L <sup>-1</sup>	71,4-98,0	[77]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -C18 (30 mg)	microcistina-LR	Água (1000 mL)	HPLC-DAD	0,056 µg L <sup>-1</sup>	73,3-104	[41]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA/ZIF-7 (3 mg)	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Água de rio e amostras de ar (20 mL)	GC-MS	0,71-5,79 ng L <sup>-1</sup>	>82	[78]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -GO	As(III) e As(V)	Água de nascente, rio, torneira e lago (70,0 mL)	ICP-MS	As(V) = 7,9 pg mL <sup>-1</sup> As(V) = 28,0 pg mL <sup>-1</sup>	72,55-109,71	[79]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -SH (60 mg)	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> e Hg(II)	Água de torneira, lago e mar (500 mL)	HPLC-ICP-MS	0,3 - 1,0 ng L <sup>-1</sup>	96-104	[80]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -N-crisina (60 mg)	Cu(II)	Água de rio, lago e torneira (300 mL)	FAAS	0,3 ng mL <sup>-1</sup>	97-107	[81]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cd(II)	Água de poço, água potável, torneira e mineral	ETAAS	2,3 ng L <sup>-1</sup>	98,2-100,3	[82]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (50 mg)	Benzodiazepinas	Efluente (Água)	HPLC-DAD	0,021 - 0,065 µg mL <sup>-1</sup>	90,5 - 98,6	[83]

**Tabela 1.** Aplicações de nanopartículas magnéticas em preparo de amostra.

Partícula magnética (quantidade, mg)	Analito extraído	Matriz (quantidade)	Técnica analítica	LOD	Rec. (%)	Ref.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -PITC (21 mg)	Cd(II) e Pb(II)	Água de torneira, oceano e rio; Solo (1 g)	FAAS	0,05 e 0,9 ng mL <sup>-1</sup>	80 - 110	[44]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -AAAPTS <sup>-</sup> (25 mg)	Bi(II) e Pb(II)	Água de torneira, água de poço	ETAAS	Bi(II) = 1,4 ng mL <sup>-1</sup> ; Pb(II) = 3,7 ng mL <sup>-1</sup>	Bi(II) = 101; Pb(II) = 101 - 103	[16]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Pb(II), Cu(II), Cd(II) e Hg(II)	Solução aquosa	Titulação de complexação	-	-	[42]
[(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Piridina)/Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] (30 mg)	Pb(II)	Sedimento (1 g) Água destilada, da torneira, mineral e de rio	FAAS	0,37 ng mL <sup>-1</sup>	98,6 - 100,7	[71]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Mg-Al-Nitrato LDH (150 mg)	As(V) e As(III)	Água de torneira, água de nascente, água de poço e água de chuva (200 mL)	CL	2 ng L <sup>-1</sup>	As(V) = 100-106; As(III) = 100-104	[66]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Murexida (14 mg)	Pb(II) e Cd(II)	Água da torneira e água do mar	FAAS	Pb(II) = 1 µg L <sup>-1</sup> Cd(II) = 0,1 µg L <sup>-1</sup>	Pb(II) = 98,2; Cd(II) = 97,5	[73]
AC@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @MnO <sub>2</sub> (125 mg)	Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Ta, Te, Sn, Ti, W e Zr	Água de rio e água residual	ICP-OES	0,0004 - 0,02 µg L <sup>-1</sup>	96-102	[84]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -amina (25 mg)	Cr(VI) e Cr(III)	Água da torneira, mineral e de lago	FAAS	Cr(VI) = 1,1 µg L <sup>-1</sup> Cr(III) = 3,2 µg L <sup>-1</sup>	91,4-103,5	[85]
<b>Biológica</b>						
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @γ-MPTS (10 mg)	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> e Hg(II)	Cabelo	ICP-MS	1,6 - 1,9 ng L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> = 75,6 - 99,6; Hg(II) = 81,3 - 97,1	[45]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (50 mg)	Benzodiazepinas	Cabelo (200 mg)	HPLC-DAD	0,0097 - 0,032 µg mL <sup>-1</sup>	84,9 - 90,5	[83]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -MIPs (100 mg)	Paracetamol e tizanidine	Plasma Humano	UV-Vis	-	-	[86]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @UMS-C <sub>18</sub> (50 mg)	Aminas aromáticas	Urina (20 mL)	UFLC-UV-Vis	1,3, 0,88, 1,1 e 1,1 ng mL <sup>-1</sup>	70 - 125	[40]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -AAAPTS <sup>-</sup> (25 mg)	Bi(II) e Pb(II)	Cabelo	ETAAS	Bi(II) = 1,4 ng mL <sup>-1</sup> ; Pb(II) = 3,7 ng mL <sup>-1</sup>	Bi(II) e Pb(II) = 100	[16]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @OA-IL <sup>+</sup> (100 mg)	Sulfonamida	Cabelo (200 mg)	HPLC-UV	1,2 - 1,9 ng g <sup>-1</sup>	80	[87]
<b>Outras matrizes</b>						
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @ILs (100 mg)	Bisphenol A	Utensílios plásticos (5 g)	HPLC - FLD-UV	90 ng·L <sup>-1</sup>	99,6 - 100,4	[48]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ANI <sup>+</sup> -NA <sup>+</sup> (7 mg)	Rodamina B	Espuma de lavar louça (1 g), detergente líquido (1 g), sombra de olhos (10 mg), xampu (1 g), lápis (10 mg), fósforo (10 mg)	FL	0,1 µg L <sup>-1</sup>	94 - 99	[88]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -(p(4-VPBA-co-EGDMA) (100 mg)	Brassinosteróides	Tecidos de plantas (Brassica napus L.) (100 mg)	LC-MS-MS	0,27-1,29 pg mL <sup>-1</sup>	93,0-97,4	[89]

Nos estudos de Ma et al.<sup>[41]</sup> foi reportado a funcionalização com C18 em uma MNPs recoberta com sílica,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ , para a determinação de microcistina-LR em amostras de água para análise por HPLC-DAD. Com um tempo de extração de 15 minutos, o método apresentou LOD de  $0,056 \mu\text{g L}^{-1}$  com recuperações de 73,3-104%.

Asgharinezhad e Ebrahimzadeh<sup>[77]</sup> desenvolveram MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$  para extrair 4-nitrofenol e 4-clorofenol de amostras de água seguida da análise por HPLC-DAD obtendo LOD de  $0,05\text{--}0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Mahpishanian e Sereshti<sup>[90]</sup> reportaram o uso de óxido de grafeno como sorbente para isolamento e preconcentração da nicotina em amostras de água e obtiveram resultados promissores usando apenas 3 mg de fase extratora em 10 mL de amostra.

No estudo de Sheykhaeai et al.<sup>[86]</sup>, um processo simples e efetivo foi utilizado para o desenvolvimento de MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ ) para determinação de paracetamol e tizanidina em plasma humano usando espectrofotometria de UV-vis. O método proposto obteve bons resultados para determinação de tizanidina, porém não apresentou seletividade para o paracetamol. Já Jiang et al.<sup>[40]</sup> sintetizou MNPs recobertas com sílica ultrafina funcionalizada com C18 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UMS-C18}$ ) para a extração de quatro diferentes aminas aromáticas em amostras de urina por UFLC-UV obtendo-se LODs de  $0,88$  à  $1,3 \text{ ng mL}^{-1}$  e recuperações de 70-125%.

Yan et al.<sup>[87]</sup> preparou microesferas poliméricas magnéticas com líquido iônico modificado ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA-ILs}$ ) para extração de compostos polares em urina. A alta percentagem de recuperação obtida (80 %) é resultado das interações  $\pi\text{-}\pi$ , dipolo-dipolo e atração eletrostática que ocorrem entre as sulfonamidas e o líquido iônico.

Zhang et al.<sup>[74]</sup> analisou safranina T, um tipo de corante sintético que pode ser prejudicial para seres humanos, em amostras de tomate, molho de tomate e yuba. Para isso, o autor utilizou duas técnicas de extração na sequência: primeiro usou-se a DLLME com

ILs seguida pela MSPE com  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . O método proposto obteve recuperação na faixa de 96,71 à 98,26 % utilizando UHPLC-MS/MS.

Binellas e Stalikas<sup>[68]</sup> relatam o uso de MNPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$  para a extração de 26 agrotóxicos em amostras de cenoura usando CG-MS com LODs entre  $1,0\text{--}46 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Xie et al.<sup>[67]</sup> desenvolveu MNPs com a tecnologia MIP ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ ) para a extração seletiva de ácido protocatecóico em sucos por HPLC-UV. A extração magnética ocorreu rapidamente (10 s) com reutilização do sorbentes por seis vezes.

Manafi et al.<sup>[65]</sup> analisou o teor de aflatoxinas totais em amostras de trigo usando  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS-EGBMA}$ . Além de ser constatado uma boa seletividade, as interações eletrostáticas com as micelas formadas pela adição de Triton X-100 aumentaram significativamente a sensibilidade do método analítico.

Abolhasani et al.<sup>[76]</sup> descreve em seu trabalho a aplicação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{politiofeno}$  na pré-concentração e determinação de íons Hg(II) em frutos do mar. O planejamento experimental por Box-Behnken foi utilizado para investigar as condições apropriadas deste método através de sua superfície de resposta. Assim, Hg(II) foi determinado por CV-AAS obtendo um LOD de  $0,02 \text{ ng mL}^{-1}$ .

Uma abordagem diferente da aplicação das MNPs foi realizada por Tian et al.<sup>[72]</sup>. As MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-GO}$ ) foram aprisionadas no interior de um chip microfluídico através da manipulação de campo magnético para a extração online de hormônios em amostras de leite e leite em pó.

## 5. Conclusões

O uso de NMPs em preparo de amostra é uma interessante estratégia, sob a perspectiva da química verde, para a quantificação de analitos em baixas concentrações na presença de potenciais interferentes. A MSPE é uma técnica simples e de rápida execução

devido a elevada área de contato do sorbente aliada a facilidade de separação das fases pela simples manipulação de um campo magnético externo. Adicionalmente, a possibilidade de reuso do material e a redução do consumo de solventes e sorbentes sem perda do desempenho analítico são algumas das características desta técnica que tem ganhado popularidade entre os pesquisadores.

Outrossim, podemos destacar a versatilidade em planejar sorbentes com características distintas pela simples alteração dos precursores (blocos construtores) dos recobrimentos. Atualmente, inúmeros precursores e modificadores estão disponíveis para melhorar a

seletividade da extração pelo aumento da interação analito-sorbente.

Apesar do pequeno número de aplicações da MSPE no Brasil, as MNPs possuem um enorme potencial de crescimento nos próximos anos, principalmente no monitoramento de compostos orgânicos e inorgânicos em diversas matrizes complexas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento Capes, CNPq e FUNDECT pelo apoio no desenvolvimento dos projetos de pesquisa.

### Referências

- [1] Fumes BH, Silva MR, Andrade FN, Nazario CED, Lanças FM. Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2015;71:9-25.
- [2] Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera A V, Asensio-Ramos M, Hernández-Borges J. Dispersive Solid-Phase Extraction. In: *Analytical Separation Science.* Wiley-VCH; 2015. p. 1525–70.
- [3] González-Sálamo J, Herrera-Herrera AV, Fanali C, Hernández-Borges J. Magnetic nanoparticles for solid-phase extraction. *LC-GC Eur.* 2016;29(4):180–93.
- [4] Deng Y, Qi D, Deng C, Zhang X, Zhao D. Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO<sub>2</sub> Shell for Removal of Microcystins. *J Am Chem Soc.* American Chemical Society; 2008 Jan 1;130(1):28–9.
- [5] Towler PH, Smith JD, Dixon DR. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. *Anal Chim Acta.* 1996;328(1):53–9.
- [6] Šafaříková M, Šafařík I. Magnetic solid-phase extraction. *J Magn Magn Mater.* 1999;194(1):108–12.
- [7] Francisquini E, Schoenmaker J, Souza JA. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. In p. 269–89.
- [8] Dowling A, Clift R, Grobert N, Hutton D, Oliver R, O'neill O, et al. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *The Royal Society.* 2004. 618-618 p.
- [9] Beveridge JS, Stephens JR, Williams ME. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. *Annu Rev Anal Chem.* 2011;4:251–73.
- [10] Rocío-Bautista P, Pino V. Extraction Methods Facilitated by the use of Magnetic Nanoparticles. In: *Analytical Separation Science.* Wiley-VCH; 2015. p. 1681–723.
- [11] Cornell RM, Schwertmann U. 2nd ed. Wiley-VCH; 2003. 705 p.
- [12] Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim W-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater.* 2015;16(2):1–43.
- [13] Knobel M, Nunes WC, Socolovsky LM, Biasi E De, Vargas JM, Denardin JC. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *J Nanosci Nanotechnol.* 2008;8(4):2836–57.
- [14] Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett.* 2008;3(11):397–415.
- [15] Tavengwa NT, Cukrowska E, Chimuka L. Synthesis, adsorption and selectivity studies of N-propyl quaternized magnetic poly(4-vinylpyridine) for hexavalent chromium. *Talanta.* 2013;116:670–7.

- [16] Naghizadeh M, Taher MA, Behzadi M, Hassani Moghaddam F. Simultaneous preconcentration of bismuth and lead ions on modified magnetic core-shell nanoparticles and their determination by ETAAS. *Chem Eng J*. 2015;281:444–52.
- [17] Shi H, Yang J, Zhu L, Yang Y, Yuan H, Yang Y, et al. Removal of Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> by Chain-Like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Chitosan Magnetic Nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol*. 2016;16(2):1871–82.
- [18] Pirbazari AE, Saberikhah E, Gorabi NGA. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded onto wheat straw: an efficient adsorbent for Basic Blue 9 adsorption from aqueous solution. *Desalin Water Treat*. 2014;1–12.
- [19] Lai L, Xie Q, Chi L, Gu W, Wu D. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *J Colloid Interface Sci*. 2016;465:76–82.
- [20] Rajput S, Pittman CU, Mohan D. Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water. *J Colloid Interface Sci*. 2016;468:334–46.
- [21] Bao S, Tang L, Li K, Ning P, Peng J, Guo H, et al. Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nano-adsorbent. *J Colloid Interface Sci*. 2016;462:235–42.
- [22] Teja AS, Koh P. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. 2009;55:22–45.
- [23] Zhang C, Yu Z, Zeng G, Huang B, Dong H, Huang J, et al. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd. *Chem Eng J* 2016;284:247–59.
- [24] Lu AH, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chemie - Int Ed*. 2007;46(8):1222–44.
- [25] Jamshaid T, Neto ETT, Eissa MM, Zine N, Kunita MH, El-Salhi AE, et al. Magnetic particles: From preparation to lab-on-a-chip, biosensors, microsystems and microfluidics applications. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2015;79:344–62.
- [26] González-Sálamo J, Socas-Rodríguez B, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ. Core-shell poly(dopamine) magnetic nanoparticles for the extraction of estrogenic mycotoxins from milk and yogurt prior to LC-MS analysis. *Food Chem*. 2017;215:362–8.
- [27] Yu X, Yang H. Pyrethroid residue determination in organic and conventional vegetables using liquid-solid extraction coupled with magnetic solid phase extraction based on polystyrene-coated magnetic nanoparticles. *Food Chem*. 2016;217:303–10.
- [28] Wang P, Wang X, Yu S, Zou Y, Wang J, Chen Z, et al. Silica coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater. *Chem Eng J*. 2016;306:280–8.
- [29] Philipse AP, Bruggen MPB Van, Pathmamanoharan C. Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. *Langmuir*. 1994;10(17):92–9.
- [30] Lu Y, Yin Y, Mayers BT, Xia Y. Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through a Sol-Gel Approach. *Nano Lett*. 2002;2(3):183–6.
- [31] Andrade AL, Souza DM, Pereira MC, Fabris JD, Domingues RZ. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Ceramica*. 2009;55:420–4.
- [32] Im SH, Herricks T, Lee YT, Xia Y. Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem Phys Lett*. 2005;401(1–3):19–23.
- [33] Deng YH, Wang CC, Hu JH, Yang WL, Fu SK. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2005;262(1–3):87–93.
- [34] Zheng J, Yu Z, Ji G, Lin X, Lv H, Du Y. Reduction synthesis of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructure with enhanced microwave-absorption properties. *J Alloys Compd*. 2014;602:8–15.
- [35] Kobayashi Y, Horie M, Konno M, Rodriguez-Gonzalez B, Liz-Marzan LM. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. *J Phys Chem B*. 2003;107(30):7420–5.
- [36] Tago T, Shibata Y, Hatsuta T, Miyajima K, Kishida M, Tashiro S, et al. Synthesis of silica-coated rhodium nanoparticles in reversed micellar solution. *J Mater Sci*. 2002;37(5):977–82.
- [37] Dobson J, Tan W, Santra S, Tapeç R, Theodoropoulou N, Dobson J. Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion : The Effect of Nonionic. 2015;2900–6.
- [38] Ding H, Zhang Y, Wang S, Xu J, Xu SC, Li G. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single-core for different core sizes and shell thicknesses. *Chem M*. 2012;24:4572–80.

- [39] Sonmez M, Georgescu M, Alexandrescu L, Gurau D, Ficai A, Ficai D, et al. Synthesis and applications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell materials. *Curr Pharm Des.* 2015;21(37):5324–35.
- [40] Jiang C, Sun Y, Yu X, Gao Y, Zhang L, Wang Y, et al. Application of C18-functional magnetic nanoparticles for extraction of aromatic amines from human urine. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.* 2014;947–948:49–56.
- [41] Ma J, Yan F, Chen F, Jiang L, Li J, Chen L. C 18 -Functionalized Magnetic Silica Nanoparticles for Solid Phase Extraction of Microcystin-LR in Reservoir Water Samples Followed by HPLC-DAD Determination. *J Liq Chromatogr Relat Technol.* 2015;38(6):655–61.
- [42] Mahmoud ME, Amira MF, Zaghoul AA, Ibrahim GAA. Microwave-enforced sorption of heavy metals from aqueous solutions on the surface of magnetic iron oxide-functionalized-3-aminopropyltriethoxysilane. *Chem Eng J.* 2016;293:200–6.
- [43] Peng X, Zhang W, Gai L, Jiang H, Tian Y. Thiol-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres with superparamagnetism and their adsorption properties for Au(III) ion separation. *Russ J Phys Chem A.* 2016;90(8):1656–64.
- [44] Tadjarodi A, Abbaszadeh A, Taghizadeh M, Shekari N, Asgharinezhad AA. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology. *Mater Sci Eng C.* 2015;49:416–21.
- [45] Ma S, He M, Chen B, Deng W, Zheng Q, Hu B. Magnetic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of mercury in environmental water and human hair samples. *Talanta.* 2016;146:93–9.
- [46] Hussain S, Khan S, Gul S, Pividori MI, Del Pilar Taboada Sotomayor M. A novel core@shell magnetic molecular imprinted nanoparticles for selective determination of folic acid in different food samples. *React Funct Polym.* 2016;106:51–6.
- [47] Wang W, Ma R, Wu Q, Wang C, Wang Z. Magnetic microsphere-confined graphene for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples coupled with high performance liquid chromatography-fluorescence analysis. *J Chromatogr A.* 2013;1293:20–7.
- [48] Chen S, Chen J, Zhu X. Solid phase extraction of bisphenol A using magnetic core-shell (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) nanoparticles coated with an ionic liquid, and its quantitation by HPLC. *Microchim Acta.* 2016;183(4):1315–21.
- [49] Chen J, Wang Y, Ding X, Huang Y, Xu K. Magnetic solid-phase extraction of proteins based on hydroxy functional ionic liquid-modified magnetic nanoparticles. *Anal Methods.* 2014;6(20):8358–67.
- [50] Martín-Esteban A. Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation. *TrAC Trends Anal Chem.* 2013;45:169–81.
- [51] Marsh KN, Boxall JA, Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. *Fluid Phase Equilib.* 2004;219(1):93–8.
- [52] Yue C, Fang D, Liu L, Yi TF. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *J Mol Liq.* 2011;163(3):99–121.
- [53] Casado-Carmona FA, Alcudia-León M del C, Lucena R, Cárdenas S, Valcárcel M. Magnetic nanoparticles coated with ionic liquid for the extraction of endocrine disrupting compounds from waters. *Microchem J.* 2016;128:347–53.
- [54] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc.* 1958;80(6):1339–1339.
- [55] Su S, Chen B, He M, Hu B, Xiao Z. Determination of trace/ultra-trace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polyaniline-graphene oxide composite. *Talanta.* 2014;119:458–66.
- [56] Wu L, Yu L, Ding X, Li P, Dai X, Chen X, et al. Magnetic solid-phase extraction based on graphene oxide for the determination of lignans in sesame oil. *Food Chem.* 2017;217.
- [57] Ding X, Wang Y, Wang Y, Pan Q, Chen J, Huang Y, et al. Preparation of magnetic chitosan and graphene oxide-functional guanidinium ionic liquid composite for the solid-phase extraction of protein. *Anal Chim Acta.* 2015;861:36–46.
- [58] Sha Y, Huang D, Zheng S, Deng C. Development of magnetic graphene as an adsorbent and matrix for selective enrichment and detection of crotonaldehyde in saliva by MALDI-TOF-MS. *Anal Methods.* 2013;5(18):4585–90.
- [59] Gupta S, Tai N-H. Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance. *J Mater Chem A. Royal Society of Chemistry;* 2016;4(5):1550–65.
- [60] Augusto F, Carasek E, Silva RGC, Rivellino SR, Batista AD, Martendal E. New sorbents for extraction and microextraction techniques. *J Chromatogr A.* 2010;1217(16):2533–42.

- [61] Deng X, Guo Q, Chen X, Xue T, Wang H, Yao P. Rapid and effective sample clean-up based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the determination of pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem.* 2014;145:853–8.
- [62] Tian J, Xu J, Zhu F, Lu T, Su C, Ouyang G. Application of nanomaterials in sample preparation. *J Chromatogr A.* 2013;1300:2–16.
- [63] Pena-Pereira F, Duarte RMBO, Trindade T, Duarte AC. Determination of anionic surface active agents using silica coated magnetite nanoparticles modified with cationic surfactant aggregates. *J Chromatogr A.* 2013;1299:25–32.
- [64] He H, Yuan D, Gao Z, Xiao D, He H, Dai H, et al. Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on ionic liquid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for the determination of flavonoids in bio-matrix samples coupled with high performance liquid chromatography. *J Chromatogr A.* 2014;1324:78–85.
- [65] Manafi MH, Allahyari M, Pourghazi K, Amoli-Diva M, Taherimaslak Z. Surfactant-enhanced spectrofluorimetric determination of total aflatoxins from wheat samples after magnetic solid-phase extraction using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;146:43–9.
- [66] Abdolmohammad-Zadeh H, Talleb Z. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection. *Talanta.* 2014;128:147–55.
- [67] Xie L, Guo J, Zhang Y, Shi S. Efficient determination of protocatechuic acid in fruit juices by selective and rapid magnetic molecular imprinted solid phase extraction coupled with HPLC. *J Agric Food Chem.* 2014;62(32):8221–8.
- [68] Binellas CS, Stalikas CD. Magnetic octadecyl-based matrix solid-phase dispersion coupled with gas chromatography with mass spectrometry in a proof-of-concept determination of multi-class pesticide residues in carrots. *J Sep Sci.* 2015;38(20):3575–81.
- [69] Chai W, Wang H, Zhang Y, Ding G. Preparation of polydopamine-coated magnetic nanoparticles for dispersive solid-phase extraction of water-soluble synthetic colorants in beverage samples with HPLC analysis. *Talanta.* 2016;149:13–20.
- [70] Fasih Ramandi N, Shemirani F. Selective ionic liquid ferrofluid based dispersive-solid phase extraction for simultaneous preconcentration/separation of lead and cadmium in milk and biological samples. *Talanta.* 2015;131:404–11.
- [71] Bagheri A, Taghizadeh M, Behbahani M, Akbar Asgharinezhad A, Salarian M, Dehghani A, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples. *Talanta.* 2012;99:132–9.
- [72] Tian M, Feng W, Ye J, Jia Q. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/graphene oxide magnetic microspheres for microchip-based preconcentration of estrogens in milk and milk powder samples. *Anal Methods.* 2013;5(16):3984.
- [73] Asgharinezhad AA, Rezvani M, Ebrahimzadeh H, Shekari N, Ahmadinasab N, Loni M. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology. *Anal Methods.* 2015;7:10350–8.
- [74] Zhang L, Wu H, Liu Z, Gao N, Du L, Fu Y. Ionic Liquid-Magnetic Nanoparticle Microextraction of Safranin T in Food Samples. *Food Anal Methods.* 2015;8(3):541–8.
- [75] Aboufazel F, Zhad HRLZ, Sadeghi O, Karimi M, Najafi E. Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nanoparticles for selective separation and determination of lead ions in food samples. *Food Chem.* 2013;141(4):3459–65.
- [76] Abolhasani J, Hosseinzadeh Khanmiri R, Babazadeh M, Ghorbani-Kalhor E, Edjlali L, Hassanpour A. Determination of Hg(II) ions in sea food samples after extraction and preconcentration by novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polythiophene magnetic nanocomposite. *Environ Monit Assess.* 2015;187(9):554.
- [77] Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. A simple and fast method based on mixed hemimicelles coated magnetite nanoparticles for simultaneous extraction of acidic and basic pollutants. *Anal Bioanal Chem.* 2016;408(2):473–86.
- [78] Zhang S, Yao W, Ying J, Zhao H. Polydopamine-reinforced magnetization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the air-water environment. *J Chromatogr A.* 2016;1452:18–26.
- [79] Rashidi Nodeh H, Wan Ibrahim WA, Ali I, Sanagi MM. Development of magnetic graphene oxide adsorbent for the removal and preconcentration of As(III) and As(V) species from environmental water samples. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23(10):9759–73.
- [80] Zhang S, Luo H, Zhang Y, Li X, Liu J, Xu Q, et al. In situ rapid magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-ICP-MS for mercury speciation in environmental water. *Microchem J.* 2016;126:25–31.
- [81] Abd Ali LI, Wan Ibrahim WA, Sulaiman A, Kamboh MA, Sanagi MM. New chrysin-functionalized silica-core shell magnetic nanoparticles for the magnetic solid phase extraction of copper ions from water samples. *Talanta.* 2016;148:191–9.

- [82] Camba M, Romero V, Lavilla I, Bendicho C. In situ growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for dispersive magnetic micro-solid phase extraction of cadmium followed by ETAAS detection. *Anal Methods*. 2015;7(3):1154–60.
- [83] Esmaeili-Shahri E, Es'haghi Z. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell composite nanoparticles for the mixed hemimicelle solid-phase extraction of benzodiazepines from hair and wastewater samples before high-performance liquid chromatography analysis. *J Sep Sci*. 2015;38(23):4095–104.
- [84] Dimpe KM, Nyaba L, Magoda C, Ngila JC, Nomngongo PN. Synthesis, modification, characterization and application of AC@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub> composite for ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of refractory metals in environmental samples. *Chem Eng J*. 2016;308:169–76.
- [85] Diniz KM, Tarley CRT. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles and cloud point extraction. *Microchem J*. 2015;123:185–95.
- [86] Sheykhaghaei G, Hosaini M, Khanahmadzadeh S. Synthesis and characterization of the core-shell magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of tizanidine in human plasma. *Bull Mater Sci*. 2016;39(3):647–53.
- [87] Yan H, Gao M, Yang C, Qiu M. Ionic liquid-modified magnetic polymeric microspheres as dispersive solid phase extraction adsorbent: A separation strategy applied to the screening of sulfamonomethoxine and sulfachloropyrazine from urine. *Anal Bioanal Chem*. 2014;406(11):2669–77.
- [88] Bagheri H, Daliri R, Roostaie A. A novel magnetic poly(aniline-naphthylamine)-based nanocomposite for micro solid phase extraction of rhodamine B. *Anal Chim Acta*. 2013;794:38–46.
- [89] Ding J, Mao LJ, Guo N, Yu L, Feng YQ. Determination of endogenous brassinosteroids using sequential magnetic solid phase extraction followed by in situ derivatization/desorption method coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2016;1446:103–13.
- [90] Mahpishanian S, Sereshti H. Graphene oxide-based dispersive micro-solid phase extraction for separation and preconcentration of nicotine from biological and environmental water samples followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Talanta* 2014;130:71–7.

## Símbolos e abreviaturas

- Acac - Acetiltacetato  
AOT - Bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio  
CNTs - Nanotubos de carbono  
CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio  
Cup - N-nitrofenilhidroxiamina  
G - Grafeno  
GO - Oxido de grafeno  
IIP – Polímeros ionicamente impresso  
IL - Líquido iônico  
LDH - Dupla camada de hidróxido  
MIM - Hexafluorofosfato de metilimidazólio  
MIP - Polímeros molecularmente impresso  
MNP - Nanopartícula magnética  
MOFs - Estruturas Metal-Orgânica  
MWCNTs - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas  
Nps - Nanopartículas