

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO OST FRACARI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL PARA DETECÇÃO DE
ÁCIDO ASCÓRBICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, março de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO OST FRACARI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL PARA DETECÇÃO DE
ÁCIDO ASCÓRBICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**


Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Vladimir Lavayen
Orientador

Porto Alegre, março de 2018.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2015 e janeiro/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Vladimir Lavayen e Coorientação da Professora Doutora Jacqueline Arguello. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:




Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes



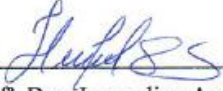
Prof. Dra. Sandra Maria Maia



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo



Prof. Dr. Vladimir Lavayen



Prof. Dra. Jacqueline Arguello



Tiago Ost Fracari

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente aos meus pais, Dilso e Reni, pelo apoio e incentivo e também por ouvirem as minhas angústias e anseios ao longo desta caminhada. Pela compreensão por muitas vezes estar distante, e por mais que tivessem suas dificuldades, sempre estavam preocupados e dispostos a dar aquela palavra de motivação. Também agradeço a minha irmã, Tamara, que também esteve fazendo mestrado no mesmo período, com quem tive uma troca de experiências que me ajudou muito nesta caminhada.

Ao meu orientador, Vladimir Lavayen, e minha coorientadora, Jacqueline Arguello, os quais aceitaram o desafio de entrar nessa jornada comigo, por compartilharem um pouco do vasto conhecimento que possuem. Conhecimentos que transcenderam as atividades que permeiam o meio acadêmico, pois muitas vezes fizeram um papel além de orientadores, ajudando na adaptação a nova cidade e instituição no início, me incentivando sempre, puxando a orelha quando necessário, me aconselhando, compartilhando suas experiências, enfim, pelas inúmeras conversas sobre os mais variados assuntos, as quais me proporcionaram aprendizados que levarei para o resto de minha vida.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a Nicole Lazzari, pela ajuda e dedicação nos muitos “dias de luta” durante a realização dos experimentos, cuja contribuição foi de suma importância para os resultados deste trabalho.

Ao Instituto Federal Farroupilha-Campus Panambi, instituição de onde venho, que me proporcionou o afastamento de meu trabalho para a realização do mestrado.

Ao CNANO, ao Instituto de Química e ao Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, pela infraestrutura que possibilitaram a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao professor João Baptista pelas medições e ensino da Espectroscopia Mössbauer, e ao professor Fabiano Rodembusch pela medições de refletância difusa.

Aos membros de minha banca pelas suas contribuições para a versão final deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, participaram ou tornaram possível a realização desta dissertação.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO

1. Trabalhos apresentados pelo autor em congressos gerados a partir dessa dissertação

Fracari, T. O.; Lavayen, V.; *Estudo estrutural e vibracional de nanopartículas de ferrita de níquel*. XXIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Maria, RS (outubro/2016).

Sessão: Oral

Fracari, T. O.; Webber, J. S.; Ubatuba, M.; Lavayen, V.; *Estudo estrutural e vibracional de nanopartículas de óxidos mistos*. I Encontro Multidisciplinar em Ciência dos Materiais do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS (novembro/2016).

Sessão: Pôster

Fracari, T. O.; Lazzari, N.; Lavayen, V.; *XRD, TEM, and vibrational spectroscopy studies on doped nickel ferrite nanoparticles*. 46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, São Paulo, SP (julho/2017).

Sessão: Pôster

Fracari, T. O.; Arguello, J.; Lazzari, N.; Lavayen, V.; *Caracterização estrutural de nanopartículas de ferrita de níquel*. 57^o Congresso Brasileiro de Química, Gramado, RS (outubro/2017).

Sessão: Pôster

2. Outros trabalhos gerados a partir dessa dissertação apresentados por outros autores em congressos

Lazzari, N.; **Fracari, T. O.**; Lavayen, V.; Arguello, J.; *Peroxidase like activity of NiFe₂O₄*. 5th Bioanalytical School, Santo André, SP (novembro/2017).

Sessão: Pôster

3. Outros trabalhos apresentados no período da dissertação

Lavayen, V.; **Fracari, T. O.**; *Estudio de espectros electrónicos de nanotubos de polipirrol*. 4^{to} Encuentro Nacional de Química, Montevideú, Uruguai (novembro/2015).

Sessão: Pôster

Lumbarque, E. C.; Martins, R.; Dallegrave, A.; **Fracari, T. O.**; Lavayen, V.; Sirtori, C.; *Pharmaceuticals Degradation using Solar Heterogeneous Photo-fenton Process over Modified Alginate Spheres: Preliminary Evaluation*. 3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies and 2nd Colombian Conference on Advanced Oxidation Processes, Guatapé, Colômbia (novembro/2017).

Sessão: Oral

4. Artigos completos publicados em periódicos

Lavayen, V.; Einloft, S.; **Fracari, T. O.**; *Thermal behaviour and spectroscopy analysis of carbonized nanostructures derived of polypyrrole manotubes*. Int. J. Nanosci. **2017**, 16, 1750014.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
1.1 FERRITAS	20
1.2 NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL	22
1.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE	22
1.2.2. APLICAÇÕES	26
1.3 ÁCIDO ASCÓRBICO: RELEVÂNCIA E MÉTODOS DE ANÁLISE	28
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	34
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL	35
3.3 MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO.....	36
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	39
3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	41
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA EM SÓLIDOS.....	42
3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	43
3.3.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	45

3.3.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	47
3.3.8 SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA	47
3.3.9 ANÁLISE TÉRMICA	47
3.3.10 OUTROS EQUIPAMENTOS	48
3.4 CONDIÇÕES REACIONAIS PARA OS TESTES COLORIMÉTRICOS	48
3.4.1. DETECÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO	48
3.4.2 DETECÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	50
3.5 SOFTWARES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE DADOS E IMAGEM	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE NiFe ₂ O ₄	51
4.1.1 ANÁLISE TÉRMICA	51
4.1.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	53
4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	57
4.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	58
4.1.5 ANÁLISE POR REFLETÂNCIA DIFUSA: CÁLCULO DO <i>BAND GAP</i>	62
4.1.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	63
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE C-NiFe ₂ O ₄	66
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	66
4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	67
4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	67
4.2.4 ANÁLISE DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA	71
4.3 DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO UTILIZANDO C-NiFe ₂ O ₄	73
4.3.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO SENSOR	73
4.3.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO	75
4.3.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO	81
4.4 DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO NiFe ₂ O ₄	86

CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Segmento de célula unitária da estrutura de espinélio normal (a) e invertido (b). (Adaptado da Ref. 9)	21
Figura 2. Número de publicações por ano no intervalo de 1980 - 2017, pesquisando-se com o termo " <i>ferrite</i> " no site Web of Science (acesso em 27/12/2017)	22
Figura 3. Fórmula estrutural do ácido ascórbico.....	28
Figura 4. Alguns equipamentos utilizados nas medições deste trabalho: (A) microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10. (B) microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 Exll. (C) microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010. (D) espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu IRPrestige-21. (E) espectrofotômetro UV-Vis Varian, Cary 50 Conc.	36
Figura 5. Fenômeno da difração de raios X em um cristal (adaptado da ref. 60).....	37
Figura 6. Tipos de vibrações de uma molécula (+ e – significam vibrações perpendiculares ao plano do papel) (adaptado da Ref. 63)	40
Figura 7. Representação esquemática das interações do feixe eletrônico com a amostra no microscópio eletrônico (Adaptado da Ref. 67)	44
Figura 8. Representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer, onde são observados o carrinho e o detector, além das transições responsáveis pela emissão de raios γ no detalhe. (Adaptado da Ref. 8)	46
Figura 9. Curva de TGA e primeira derivada da perda de massa do precursor de NiFe_2O_4 no intervalo entre 27°C-900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e imagens do material antes e após aquecimento a 500°C e a 900°C.	52
Figura 10. Espectros de infravermelho do precursor e das amostras aquecidas a 150°C, 350°C, 400°C e 500°C, na região de 1250 cm^{-1} - 400 cm^{-1}	54
Figura 11. Espectros de infravermelho do precursor e das amostras calcinadas a 500°C a diferentes taxas de aquecimento, na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com supressão da região entre 2700 cm^{-1} a 1350 cm^{-1}	56
Figura 12. Padrão de difração das nanopartículas de NiFe_2O_4 calcinadas a 350°C e 500°C..	57

Figura 13. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra calcinada a 500°C (A). Histograma de distribuição de tamanho das partículas (B)	59
Figura 14. Espectro de EDS da amostra calcinada a 500°C com a imagem da região analisada e a tabela com as percentagens em massa e atômica dos elementos.....	60
Figura 15. Análise de mapeamento elementar, mostrando a imagem de MEV da região analisada (A), e as regiões coloridas mostrando a presença dos seguintes elementos: (O) Oxigênio (amarelo); (Fe) Ferro (verde); (Ni) Níquel (azul).	60
Figura 16. Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das amostras calcinadas em: 350°C (A) e 500°C (B). As setas vermelhas mostram as nanopartículas	61
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas em campo claro (A) e campo escuro (B). Spot de difração de elétrons da região de maior cristalinidade da imagem (C).....	62
Figura 18. Espectro de UV-Vis em estado sólido na região entre 400-900 nm para as amostras calcinadas a 350°C e 500°C (A). Gráfico de Tauc para as amostras calcinadas a 350°C e 500°C, onde a intersecção das linhas pontilhadas representa o valor do <i>band gap</i> para a banda direta (B)	63
Figura 19. Espectro de Mössbauer das nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ medido a temperatura ambiente (A). Distribuição de campo magnético hiperfino das nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ , oriundo dos ajustes do espectro Mössbauer (B).....	64
Figura 20. Espectro de Mössbauer das NPs medido a temperatura de -178°C. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultado dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo hiperfino, para cada um dos sextetos, S1 e S2.....	65
Figura 21. Padrão de difração de amostra C-NiFe ₂ O ₄ no plano 10°-80°.	67
Figura 22. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra C-NiFe ₂ O ₄ em campo claro (A). Histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas (B)	68
Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro, da mesma região da imagem da Figura 22 A (A). Spot de difração de elétrons (B).....	68
Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra C-NiFe ₂ O ₄ (A). Imagem ampliada de uma região da Figura 24 A, onde as setas identificam a presença de planos atômicos, assim como os arranjos dos átomos (B)	69

Figura 25. Imagem ampliada de microscopia eletrônica de alta resolução de uma nanopartícula da amostra C-NiFe ₂ O ₄	70
Figura 26. Curvas de histerese do C-NiFe ₂ O ₄ e NiFe ₂ O ₂ medidas à temperatura ambiente, com inserção da região central ampliada	71
Figura 27. Reação de oxidação do TMB na presença de C-NiFe ₂ O ₄	73
Figura 28. Espectros de absorção e fotografia inserida mostrando a variação da coloração dos diferentes sistemas envolvidos nos testes colorimétricos em solução tampão HOAc/NaOAc pH 3,5: (A) C-NiFe ₂ O ₄ +TMB, (B) C-NiFe ₂ O ₄ , (C) TMB.	74
Figura 29. Redução do TMB _{ox} por ação do ácido ascórbico	74
Figura 30. Gráfico de absorbância em função do pH. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	75
Figura 31. Percentual de íons Fe lixiviados em função do pH. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	76
Figura 32. Gráfico de absorbância em função da Temperatura. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	77
Figura 33. Gráfico de absorbância em função do tempo de reação. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	78
Figura 34. Gráfico de absorbância em função da concentração de TMB. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	79
Figura 35. Gráfico de absorbância em função da concentração de nanopartículas. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	79
Figura 36. Comparativo da intensidade da absorbância com 5 e 30 segundos de agitação. Os valores representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão	80
Figura 37. (A) Espectros de absorção do TMB _{ox} a diferentes concentrações de AA. (B) Gráfico da absorbância em função da concentração de AA.....	81
Figura 38. (A) Curva analítica para o ácido ascórbico. (B) Foto mostrando a variação da coloração das suspensões de acordo com a [AA]. B=Branco	82
Figura 39. (A) Fotografia das soluções de TMB _{ox} na presença dos possíveis interferentes. (B) Intensidade da absorbância na presença de KCl, NaCl, Glu, DA, a mistura dos mesmos e AA	84

Figura 40. Curva analítica de adição de padrão para: (A) amostra de comprimido de vitamina C. (B) solução de vitamina C. As linhas pontilhadas mostram a interpolação da reta até o intercepto com o eixo X	85
Figura 41. Espectros de absorção e fotografia inserida mostrando a variação da coloração dos diferentes sistemas envolvidos nos testes colorimétricos em solução tampão HOAc/NaOAc pH 3,5: (A) NiFe ₂ O ₄ +TMB+H ₂ O ₂ , (B) TMB+H ₂ O ₂ , (C) NiFe ₂ O ₄ +TMB, (D) NiFe ₂ O ₄ +H ₂ O ₂	86
Figura 42. (A) Foto mostrando a variação da intensidade da coloração em função da concentração de H ₂ O ₂ . (B) Espectros de absorção a diferentes concentrações de H ₂ O ₂	87
Figura 43. Absorbância em função da concentração de H ₂ O ₂ e as duas faixas de relação linear: 2,28 μM-28,60 μM e 28,60 μM-114,20 μM	88
Figura A1. Curva de TGA e primeira derivada da perda de massa da amostra C-NiFe ₂ O ₄ no intervalo entre 27°C-700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Condições de reação e dados de calibração analítica para diferentes materiais utilizados na determinação de ácido ascórbico	32
Tabela II. Composição dos componentes minerais presentes na clara de ovo fresca de galinha	34
Tabela III. Condições de reação avaliadas em cada parâmetro otimizado	48
Tabela IV. Temperaturas e intervalos de decomposição do precursor cerâmico no intervalo de 27-900 °C	53
Tabela V. Atribuição dos modos vibracionais das amostras calcinadas a diferentes temperaturas na taxa de aquecimento de 10°C/min	55
Tabela VI. Parâmetro hiperfino do ajuste dos espectros de Mössbauer a temperatura de -178°C.....	65
Tabela VII. Teores de ferro e níquel na amostra C-NiFe ₂ O ₄	66
Tabela VIII. Comparação de valores da literatura com as amostras sintetizadas neste estudo para a magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercitividade	72
Tabela IX. Condições de reação otimizadas	80
Tabela X. Comparação da faixa linear e LD do ácido ascórbico	83
Tabela XI. Resultados da determinação de AA em suplementos de vitamina C	85
Tabela XII. Comparação da faixa linear e LD do peróxido de hidrogênio.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Ácido Ascórbico

ABTS - ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)

AgNPs – Nanopartículas de prata

AU – Ácido Úrico

AuNPs – Nanopartículas de ouro

B – Branco

CDS/Fe₃O₄ - Nanofibras de magnetita e quantum dots de carbono

Co₃O₄/CGM - Óxido de cobalto decorado com microesferas de grafeno

Cu-Ag/rGO - Nanopartículas de cobre e prata em lamelas de óxido de grafeno

Cu NPs@C - Nanocompósitos de carbono com nanopartículas de cobre derivadas de estruturas metal-orgânicas

DA - Dopamina

DRX – Difração de raios X

DTG – Termogravimetria derivada

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

Fe₃O₄/N-C - Nanofibras de magnetita e carbono dopado com nitrogênio

FL – Faixa linear

Glu - Glicose

HOAc/NaOAc - Solução tampão de ácido acético/acetato de sódio

K-M - Kubelka-Munk

LD – Limite de detecção

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

min - Minutos

MS GNRs – Nanobastões de ouro recobertos por sílica mesoporosa

NPs – Nanopartículas

PSS-rGO - Óxido de grafeno funcionalizado com poli (4-estireno sulfonado de sódio)

s – segundos

ss-DNA – DNA de cadeia simples

T – Temperatura

TMB - 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina

TMB_{OX} – Forma oxidada do TMB

TGA – Análise termogravimétrica

UV-Vis – Ultravioleta-visível

RESUMO

Neste estudo apresenta-se a síntese de duas amostras de nanopartículas de ferrita de níquel, denominadas C-NiFe₂O₄ e NiFe₂O₄, através de um método simples, de baixo custo e ambientalmente amigável. Estudos morfológicos, estruturais, eletrônicos, ópticos e magnéticos foram realizados com o intuito de caracterizar as propriedades desses materiais para que possibilitassem, além de maior grau de conhecimento, sua aplicação como sensores colorimétricos para detecção de ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio. Mediante a análise térmica dos precursores, foi possível determinar os intervalos de temperatura de decomposição, assim como a temperatura ótima de formação das nanopartículas. A amostra NiFe₂O₄ é ferromagnética e corresponde a uma fase cúbica de espinélio inverso. Os dados de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e o modelo iônico sugerem a presença de um certo grau de substituição, possuindo em sua estrutura um cátion divalente como agente dopante. As nanopartículas de C-NiFe₂O₄ foram utilizadas como catalisador na oxidação do 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina (TMB) em meio ácido para formar uma solução azul sem adição de outro reagente. Como resultado foi utilizado como sensor colorimétrico para detecção de ácido ascórbico, visto que este reduz o complexo de transferência de carga, TMB_{OX}, novamente para TMB. A calibração analítica apresentou uma faixa linear entre 1-20 µM para a concentração de ácido ascórbico, com limite de detecção (3 σ/m) de 0,93 µM. A determinação em suplementos de vitamina C através do método de adição de padrão mostrou a eficiência do sensor para detectar ácido ascórbico em amostras reais. Já a amostra de NiFe₂O₄ demonstrou atividade catalítica semelhante as peroxidases naturais, oxidando o TMB na presença de H₂O₂ para formar TMB_{OX}, que dá coloração azul a solução. Dessa forma, NiFe₂O₄ foi utilizado em um sensor colorimétrico para detecção de H₂O₂ e a calibração analítica revelou duas faixas lineares, uma entre 2,28 - 28,60 µM e a outra entre 28,60 µM - 114,20 µM. O limite de detecção (3 σ/m) foi de 1,94 µM. Ambos os métodos apresentaram boa repetibilidade, com coeficiente de variação de 3,5% e 4% respectivamente.

Palavras-chave: nanopartículas de ferrita de níquel, sensor colorimétrico, ácido ascórbico, peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

This study presents the synthesis of two samples of nickel ferrite nanoparticles, termed C-NiFe₂O₄ and NiFe₂O₄, through a simple, low cost and environmentally friendly method. Morphological, structural, electronic, optical and magnetic studies were carried out with the aim of characterizing the properties of these materials, which allowed the application of colorimetric sensors for the detection of ascorbic acid and hydrogen peroxide. Through the thermal analysis of the precursors, it was possible to determine the decomposition temperature ranges, as well as the optimum temperature of formation of the nanoparticles. The sample NiFe₂O₄ is ferromagnetic and corresponds to a cubic phase of inverse spinel. The X-ray diffraction data, Mössbauer spectroscopy and the ionic model suggest the presence of a certain degree of substitution, having in its structure a divalent cation as a doping agent. The C-NiFe₂O₄ nanoparticles were used as catalysts in the oxidation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB) in acidic medium to form a blue solution without addition of another reagent. As a result, it was used as a colorimetric sensor for the detection of ascorbic acid, as it reduces the charge transfer complex, TMB_{OX}, again to TMB. The analytical calibration showed a linear range between 1-20 µM for the concentration of ascorbic acid, with a detection limit (3 σ/m) of 0.93 µM. The determination of vitamin C supplements using the standard addition method showed the efficiency of the sensor to detect ascorbic acid in actual samples. Already NiFe₂O₄ sample demonstrated catalytic activity similar to natural peroxidases, oxidizing the TMB in the presence of H₂O₂ to form TMB_{OX}, which gives blue coloration to the solution. Thus, NiFe₂O₄ was used in a colorimetric sensor to detect H₂O₂, and the analytical calibration revealed two linear ranges, one between 2.28 - 28.60 µM and the other between 28.60 µM - 114.20 µM. The detection limit (3 σ/m) was 1.94 µM. Both methods presented good repeatability, with a coefficient of variation of 3.5% and 4% respectively.

Keywords: nickel ferrite nanoparticles, colorimetric sensor, ascorbic acid, hydrogen peroxide.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kova, M. N.; Donkova, B.; Romanova, J.; Tzvetkov, G.; Madurga, S.; Simeonova, V.; *Adv. Colloid. Interfac.* **2017**, 249, 192.
2. Šepelák, V.; Bergmann, I.; Feldhoff, A.; Heitjans, P.; Krumeich, F.; Menzel, D.; Litterst, F. J.; Campbell, S. J.; Becker, K. D.; *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 5026.
3. Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*; Wiley: Nova Iorque, 1994.
4. Walter, A.; Billotey, C.; Garofalo, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Lefèvre, C.; Taleb, J.; Laurent, S.; *Chem. Mater.*, **2014**, 26 (18), 5252.
5. Lee, N.; Yoo, D.; Ling, D.; Cho, M. H.; Hyeon, T.; Cheon, J.; *Chem. Rev.* **2015**, 115 (19), 10637.
6. Attia, Y.; Samer, M.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 79, 878.
7. Callister Jr., W. D.; Rethwisch, G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2012.
8. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.; *Química Inorgânica*; 4. ed. Bookman: São Paulo, 2008.
9. Taffa, D. H.; Dillert, R.; Ulpe, A. C.; Bauerfeind, K. C. L.; Bredow, T.; Bahnemann, D. W.; Wark, M.; *J. Photon. Energy.* **2016**, 7, 0120009.
10. Huheey, J. E.; *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. 3. ed. Harper Collins: Nova Iorque, 1983.
11. Smart, L. E.; Moore, E. A.; *Solid State Chemistry: An Introduction*; 4. Ed. Boca Raton: CRC, 2012.
12. C. Pebley, A. C.; Peek, A.; Pollock, T. M.; Gordon, M. J.; *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6026.
13. Carta, D.; Loche, D.; Mountjoy, G.; Navarra, G.; Corrias, A.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 15623.

14. Adireddy, S.; Carbo, C. E.; Yao, Y.; Vargas, J. M.; Spinu, L.; Wiley, J. B.; *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3902.
15. Sato, T.; Sue, K.; Suzuki, W.; Suzuki, M.; Matsui, K.; Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Kunio, A.; Shin-Ichiro, K.; Kawai-Nakamura, A.; Hiaki, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 1855.
16. Shafi, K. V. P. M.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A.; Prozorov, R.; Balogh, J.; Lendvai, J.; Felner, I.; *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 6409.
17. Chen, N.; Pan, Q.; *ACS Nano.* **2013**, *7*, 6875.
18. Bao, N.; Shen, L.; Wang, Y.; Padhan, P.; Gupta, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12374.
19. Nilsen, M. H.; Nordhei, C.; Ramstad, A. L.; Nicholson, D. G.; Poliakoff, M.; Cabañas, A.; *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 6252.
20. Luo, H.; Yang, H.; Baily, S. A.; Ugurlu, O.; Jain, M.; Hawley, M. E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Bauer, E.; Civale, L.; Holesinger, T. G.; Jia, Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14132.
21. Maaz, K.; Karim, S.; Mumtaz, A.; Hasanain, S. K.; Liu, J.; Duan, J. L.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1838.
22. Jia, X.; Chen, D.; Jiao, X.; He, T.; Wang, H.; Jiang, W.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 911.
23. Nyutu, E. K.; Conner, C. C.; Auerbach, S. M.; Chen, C.; Suib, S. L.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 1407.
24. Thakur, S.; Katyal, S. C.; Gupta, A.; Reddy, V. R.; Sharma, S. K.; Knobel, M.; Singh, M.; *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 20785.
25. Maensiri, S.; Masingboon, C.; Boonchom, B.; Seraphin, S.; *Scripta Mater.* **2007**, *56*, 797.
26. Wang, L.; Li, Z.; Liang, Y.; Zhao, K.; *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 1510.
27. Maensiri, S.; Masingboon, C.; Laokul, P.; Jareonboon, W.; Promarak, V.; Anderson, P. L.; Seraphin, S.; *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 950.
28. Phumying, S.; Labauyai, S.; Chareonboon, W.; Phokha, S.; Maensiri, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54*, 06FJ13.
29. Masingboon, C.; Maensiri, S.; Yamwong, T.; Anderson, P. L.; Seraphin, S.; *J. Appl. Phys. A.* **2008**, *91*, 87.
30. Baruwati, B.; Guin, D.; Manorama, S. V.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5377.

31. Lin, K.; Adhikari, A. K.; Tsai, Z.; Chen, Y.; Chien, T.; Tsai, H.; *Catal. Today*. **2011**, 174, 88.
32. Li, P.; Li, Z.; Zhai, F.; Wan, Q.; Li, X.; Qu, X.; Volinsky, A. A.; *J. Phys. Chem. C*. **2013**, 117, 25917.
33. Glover, T. G.; DeCoste, J. B.; Sabo, D.; Zhang, Z. J.; *Langmuir*. **2013**, 29, 5500.
34. Ensafi, A. A.; Jafari-Asl, M.; Rezaei, B.; Allafchian, A. R.; *Sensor. Actuat. B-Chem*. **2013**, 177, 634.
35. Patil, J. Y.; Nadargi, D. Y.; Gurav, J. L.; Mulla, I. S.; Suryavanshi, S. S.; *Mater. Lett*. **2014**, 124, 144.
36. Su, L.; Qin, W.; Zhang, H.; Rahman, Z. U.; Ren, C.; Ma, S.; Chen, X.; *Biosens. Bioelectron*. **2015**, 63, 384.
37. Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica de Lehninger*; 5. ed. Artmed: Porto Alegre, 2011.
38. ANVISA. *Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005: Regulamento Técnico Sobre a Ingestão Diária Recomendada (Idr) de Proteína, Vitaminas e Minerais*. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3> (Acessado em 13/12/2017).
39. Jacob, R. A.; Sotoudeh, G.; *Nutr Clin Care*. **2002**, 5, 66.
40. Pisoschi, A. M.; Pop, A.; Serban, A. I.; Fafaneata, C.; *Electrochim. Acta*. **2014**, 121, 443.
41. Sheng, Z.; Zheng, X. Q.; Xu, J. Y.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. *Biosens. Bioelectron*. **2012**, 34, 125.
42. Hernandez, Y.; Lobo, M. G.; Gonzalez, M.; *Food Chem*. **2006**, 96, 654.
43. Uchiyama, S.; Kobayashi, Y.; Suzuki, S.; Hamamoto, O.; *Anal. Chem*. **1991**, 63, 2259.
44. Rong, M. C.; Lin, L. P.; Song, X. H.; Wang, Y. R.; Zhong, Y. X.; Yan, J. W.; Feng, Y. F.; Zeng, X. Y.; Chen, X.; *Biosens. Bioelectron*. **2015**, 68, 210.
45. Mudabuka, B.; Ondigo, D.; Degni, S.; Vilakazi, S.; Torto, N.; *Microchim. Acta*. **2014**, 181, 395.
46. Nezhad, M. R. H.; Karimi, M. A.; Shahheydari, F.; *Sci. Iran. Trans. F*. **2010**, 17, 148.
47. Wang, G.; Chen, Z.; Chen, L.; *Nanoscale*. **2011**, 3, 1756.

48. Ferreira, D. C. M.; Giordano, G. F.; Soares, C. C. S.; Oliveira, J. F. A.; Mendes, R. K.; Piazzetta, M. H.; Gobbi, A. L.; Cardoso, M. B.; *Talanta*. **2015**, 141, 188.
49. Zhang, L.; Hu, B.; Wang, J. *Anal. Chim. Acta*. **2012**, 717, 127.
50. Ai, L.; Li, L.; Zhang, C.; Fu, J.; Jiang, J.; *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15105.
51. Zhang, J.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Yu, S.; Jiang, H.; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1092.
52. Chen, J.; Ge, J.; Zhang, L.; Li, Z.; Li, J.; Sun, Y.; Qu, L.; *Microchim. Acta*. **2016**, 183, 1847.
53. Fana, S.; Zhaoa, M.; Dinga, L.; Lib, H.; Chen, S.; *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 89, 846.
54. Chen, S.; Chi, M.; Yang, Z.; Gao, M.; Wang, C.; Lu, X.; *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 1621.
55. Jiang, Y.; Song, N.; Wang, C.; Pinna, N.; Lu., X.; *J. Mater. Chem. B.* **2017**, 5, 5499.
56. Darabdhara, G.; Sharma, B.; Das, M. R.; Boukherroub, R.; Szunerits, S.; *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2017**, 238, 842.
57. Gao, C.; Zhu, H.; Chen, J.; Qiu, H.; *Chinese Chem. Lett.* **2017**, 28, 1006.
58. Tan, H.; Ma, C.; Gao, L.; Li, Q.; Song, Y.; Xu, F.; Wang, T.; Wang, L.; *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16377.
59. Dimitrijević, T.; Vulić, P.; Manojlović, D.; Nikolić, A. S.; Stanković, D. M.; *Anal. Biochem.* **2016**, 504, 20.
60. Escola Paulista de Medicina. *Composição da clara de ovo fresca de galinha*. <<http://tabnut.dis.epm.br/alimento/01124/ovo-galinha-clara-crua-fresco>> (Acessado em 21/01/2018).
61. R. Longo, F. R.; *Química general*; McGraw-Hill Interamericana: São Paulo, 1978.
62. Gabal, M. A.; Angari, Y. M. A.; *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 118, 153.
63. Dyer, J. R.; *Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos*; Edgard Blucher: São Paulo, 1965.
64. Gonçalves, I. G.; *Determinação da concentração de Contaminantes no Caolim através da Teoria de Kubelka-Munk*; Dissertação, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

65. Pankove, J. I.; *Optical Processes in Semiconductors*; Dover: Nova Iorque, 1975.
66. Dolgonos, A.; Mason, T. O.; Poeppelmeier, K. T.; *J. Solid State Chem.* **2016**, 240, 43.
67. Farina, M.; *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*; Livraria da Física: São Paulo, 2010.
68. Osorio, A. G.; Pereira, L. G.; Cunha, J. B. M.; Bergmann, C. P.; *Mater. Res. Bull.* **2013**, 48, 4168.
69. *Fiji Image J*, versão 1.48; National Institutes of Health: Rockville, EUA, 2014.
70. *Origin*, versão 8.5; OriginLab Corporation: Northampton, EUA, 2010.
71. Ferreira, M.; Raemy, H. A.; *J. Therm. Anal.* **1997**, 48, 683.
72. Wang, J.; Wang, C.; Chen, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9297.
73. Maensiri, S.; Boonchon, B.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 98, 879.
74. Gabal, M. A.; Al Angari, Y. M.; *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 115, 578.
75. Adhikari, R.; Sarkar, A.; Limaye, M. V.; Kulkarni, S. K.; Das, A. K.; *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 73903.
76. Gabal, M. A.; Al Angari, Y. M.; Zaki, H. M.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, 363, 6.
77. Dhara, S.; Pradhan, M.; Ghosh, D.; Bhargava, P.; *Adv. Appl. Ceram.* **2005**, 104, 9.
78. Tauc, J.; *Amorphous and Liquid Semiconductor*; Plenum: New York, 1974.
79. Meinert, M.; Reiss, G.; *J. Phys. Condens. Matter.* **2014**, 26, 115503.
80. Dileep, K.; Loukya, B.; Pachauri, N.; Gupta, A.; Datta, R.; *J. Appl. Phys.* **2014**, 116, 103505.
81. Nogueira, N. A. S.; Utuni, V. H. S.; Silva, Y. C.; Kiyohara, P. K.; Vasconcelos, I. F.; Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M.; *Mater. Chem. Phys.* **2015**, 163, 402.
82. Mahmoud, M. H.; Elshahawy, A. M.; Makhlof, S. A.; Hamdeh, H. H.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, 369, 55.
83. Khairy, M.; *Synthetic Met.* **2014**, 189, 34.
84. Naidu, K. C. B.; Madhuri, W.; *Bull. Mater. Sci.* **2017**, 40, 417.
85. Dong, Y.; Zhang, H.; Rahman, Z.; Su, L.; Chen, X.; Huab, J.; Chen, X. G.; *Nanoscale.* **2012**, 4, 3969.

86. Su, L.; Feng, J.; Zhou, X.; Ren, C.; Li, H.; Chen, X.; *Anal. Chem.* **2012**, 84, 5753.
87. Brasil; *Farmacopeia Brasileira*, 5. ed. Anvisa: Brasília, 2010; v. 2.
88. Liu, Q.; Yang, Y.; Li, H.; Zhu, R. R.; Shao, Q.; Yang, S.; Xu, J.; *Biosens. Bioelectron.* **2015**, 64, 147.
89. Liua, Q.; Yanga, Y.; Lvb, X.; Dinga, Y.; Zhanga, Y.; Jinga, J.; Xu, C.; *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2017**, 240, 726.

ANEXO

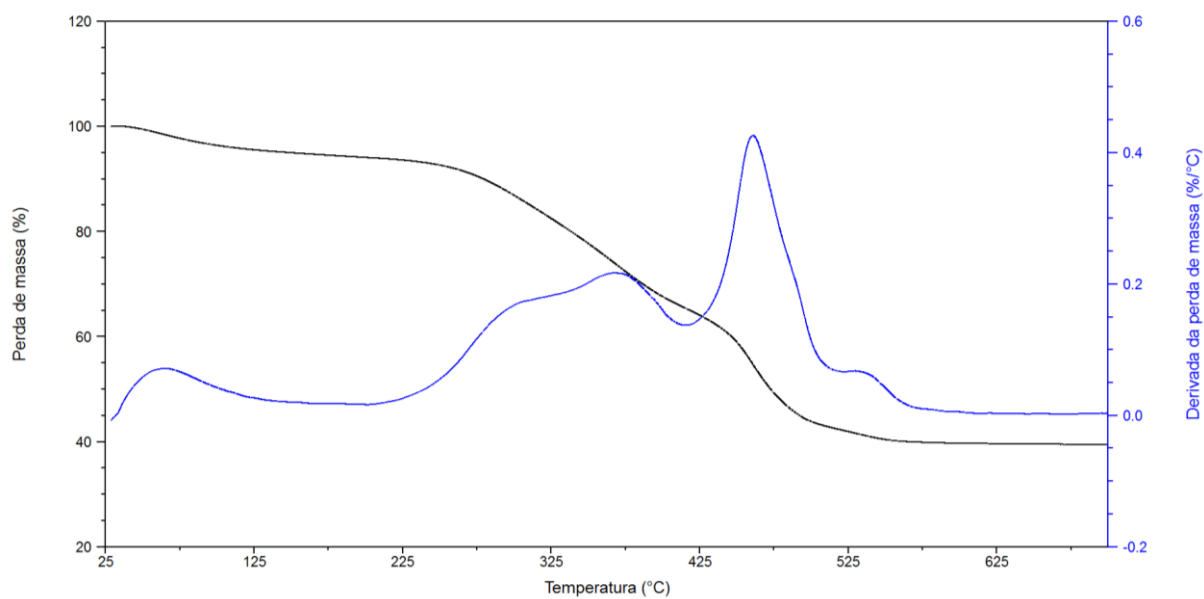


Figura A1. Curva de TGA e primeira derivada da perda de massa da amostra C-NiFe₂O₄ no intervalo entre 27°C-700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.