

## AVANÇOS DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA NO PREPARO DE AMOSTRAS DE ALIMENTOS VISANDO A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

NATHALIA PORCIUNCULA PEREIRA<sup>1</sup>; PALOMA KONZGEN MACIEL<sup>2</sup>; BRUNO MEIRA SOARES<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [nathaliaporciuncula@gmail.com](mailto:nathaliaporciuncula@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [palomakonzgen@hotmail.com](mailto:palomakonzgen@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [bm\\_soares@hotmail.com](mailto:bm_soares@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

As culturas alimentares são fundamentais para a dieta humana e podem conter elementos essenciais e potencialmente tóxicos dependendo das características do meio de cultivo (Waqas et al., 2015). Entre as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação elementar destacam-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão óptica (ICP OES), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), entre outras. Todas as técnicas citadas, exigem que a amostra seja analisada na forma de solução. Portanto, é necessário aplicar um método de preparo de amostras capaz de decompor a matriz ou realizar a extração seletiva dos elementos. Os métodos de preparo de amostras mais empregados em alimentos são as decomposições ácidas em sistema aberto ou fechado, com aquecimento convencional ou com auxílio da radiação micro-ondas. No entanto, são métodos que exigem instrumentação específica e alguns podem ser passíveis de contaminação e/ou perda de elementos por volatilidade. Recentemente, as técnicas miniaturizadas de extração têm ganhado destaque. Entre as suas principais características, estão o baixo consumo de solventes orgânicos, a utilização de solventes verdes e a diminuição dos impactos ao meio ambiente (MARTINS et al., 2012). A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foi desenvolvida por REZAE et al. (2006), os quais inicialmente utilizaram a técnica para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água. A DLLME é composta por um sistema ternário de solventes, onde é possível extrair os analitos de uma matriz aquosa utilizando um solvente extrator (imiscível na fase aquosa) e um solvente dispersor (miscível nas duas fases). Entre as vantagens da DLLME, destacam-se a simplicidade de operação, rapidez, baixo custo, fácil manipulação, baixo consumo de solventes orgânicos, elevados fatores de pré-concentração e compatibilidade com diferentes técnicas analíticas (CALDAS et al., 2011).

### 2. METODOLOGIA

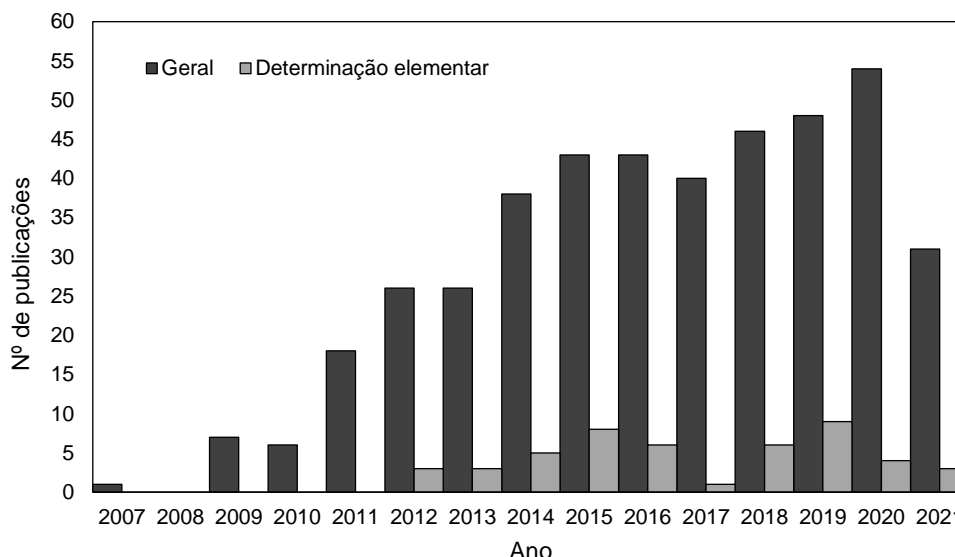
Inicialmente, foi feita uma revisão bibliográfica na base de dados dos Periódicos da Capes, utilizando as palavras-chave “DLLME in foods” e “metal determination using DLLME in food”. Com os resultados obtidos, foi produzida uma Tabela de Revisão Bibliográfica com auxílio do *software* Microsoft Excel. Posteriormente, iniciou-se a redação do artigo de revisão.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A DLLME foi inicialmente desenvolvida para a extração e pré-concentração de compostos orgânicos a partir de amostras aquosas e, recentemente, novas propostas têm sido reportadas na literatura visando a análise de outros tipos de

amostras, incluindo alimentos. Na Figura 1, é possível observar o crescimento das publicações ao longo dos últimos 15 anos empregando a DLLME em alimentos.

**Figura 1:** Número de publicações empregando a DLLME em amostras de alimentos.



Base de dados: Scopus. Palavras-chave: DLLME; dispersive liquid-liquid microextraction; food; trace elements; inorganic contaminants; metals. Busca realizada no dia 05 de agosto de 2021.

O primeiro trabalho com a DLLME foi publicado em 2006 para amostras de água. Desde então, diversos trabalhos empregando a DLLME para amostras de água foram publicados e a partir de 2007 a DLLME passou a ser investigada para análise de alimentos. No entanto, até meados de 2008, nenhum trabalho havia sido publicado visando a determinação elementar. Os primeiros trabalhos que utilizaram a DLLME para extração e pré-concentração de metais ou espécies químicas metálicas foram desenvolvidos para matrizes aquosas, especialmente amostras de água. Apenas a partir de 2012, a DLLME passou a ser aplicada em amostras de alimentos visando a determinação elementar, como é possível observar na Figura 1. Observa-se um crescimento significativo no número de publicações ao longo dos anos, mas a sua aplicação para a extração e pré-concentração de elementos ainda é pouco reportada na literatura.

Nesta revisão, foram encontrados aproximadamente 60 trabalhos publicados desde 2010 até o presente momento. A espectrometria de absorção atômica (AAS) tem sido a técnica amplamente empregada para a determinação elementar, utilizando tanto o método de atomização por chama como por forno de grafite. Alguns autores, também têm utilizado a espectrometria de absorção molecular na região UV-Vis, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Nos primeiros trabalhos com a DLLME, os autores utilizaram solventes extratores a base de hidrocarbonetos halogenados como clorobenzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e tetracloroetileno e como solventes dispersores a acetonitrila, acetona e o metanol (REZAEI; YAMINI; FARAJI, 2010). Na versão original, a DLLME baseia-se na rápida injeção de uma mistura de solventes extrator e dispersor com auxílio de uma seringa, onde ocorre a formação de microgotas proporcionando uma elevada área superficial. Após centrifugação, a fase sedimentada (orgânica) é retirada e analisada por uma técnica analítica

compatível. No caso da determinação elementar, é necessário utilizar um agente complexante previamente à extração e os complexantes da família dos carbamatos têm sido bastante empregados (MANDLATE et al., 2016). Na versão convencional da DLLME, os autores têm desenvolvido estudos para a determinação de Fe em água mineral, leite, banana, batata, cenoura e soja (PENG et al., 2014) e Cd e Pb em mel (ROSA et al., 2015) e refrigerantes (MANDLATE et al., 2016).

Embora os volumes dos solventes utilizados na DLLME sejam baixos (na faixa de  $\mu\text{L}$ ), solventes como os clorados e o metanol podem ser nocivos para o operador e o meio ambiente devido à sua toxicidade. Neste sentido, os solventes de baixa densidade como os alcóois de cadeia longa 1-undecanol, 1-octanol, n-hexanol, 1-dodecanol, entre outros, têm sido explorados como extratores pois possuem baixa densidade e são menos agressivos ao meio ambiente (YAMINI et al., 2010). Esta derivação da DLLME é chamada de microextração líquido-líquido dispersiva com a gota orgânica flutuante (DLLME-SFO) e caracteriza-se pelo congelamento da fase orgânica sobre a fase aquosa. A DLLME-SFO tem sido aplicada em amostras de peixe para a determinação de Cd, Pb e Hg (BAHAR e ZAKERIAN, 2012), amostras de chá seco para a determinação de Cu (PIRSAHEB e FATTABI, 2015), entre outras. Também com o objetivo de substituir os solventes extratores convencionais, na microextração líquido-líquido dispersiva com líquidos iônicos (IL-DLLME) os líquidos iônicos têm sido investigados como solventes extratores, pois possuem baixos pontos de fusão e pressão de vapor, além de alta estabilidade térmica e baixa toxicidade (MARTÍN-CALERO, A et al., 2011).

A maioria das publicações envolvendo a DLLME tem por objetivo a extração a partir de amostras aquosas. A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) é uma alternativa interessante para a extração a partir de matrizes hidrofóbicas. Ao invés de utilizar um solvente extrator apolar, utiliza-se um solvente extrator polar após solubilização da amostra sob aquecimento e utilizando um solvente apolar. Além da possibilidade de trabalhar com amostras não aquosas, a RP-DLLME traz a vantagem da utilização de solventes extratores verdes como ácido nítrico diluído. Destaca-se a aplicação da RP-DLLME para a determinação de Ni em gordura hidrogenada (KALSCHNE et al., 2019) e Cd e Pb em óleos comestíveis (GARCÍA e MARTINEZ, 2014).

#### 4. CONCLUSÕES

A partir deste estudo, foi possível revisar os principais trabalhos empregando a DLLME para a determinação elementar em alimentos nos últimos 10 anos. Como tendências, observa-se o crescimento no número de aplicações da DLLME-SFO, IL-DLLME, RP-DLLME, entre outras, como métodos verdes visando a substituição dos solventes clorados e a aplicação em amostras não aquosas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYDIN, U.O., DÖNMEZ, Ş., & KÖK Y.E. Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Detection of Trace Amount of Lead in Various Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **Hindawi**, v. 2017, p.1–7, 2017.
- BAHAR, S., ZAKERIAN, R. Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO). *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 1166-1173, 2012.

CALDAS, S.S., GONÇALVES, F.F., PRIMEL, E.G., PRESTES, O.D., MARTINS, M.L., & ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, 34(9), 1604–1617, 2011.

ROSA, F.C., DUARTE, F.A., PANIZ, J.N.G., HEIDRICH, G.M., NUNES, M.A.G., FLORES, E.M.M., & DRESSLER, V.L., Dispersive liquid-liquid microextraction: an efficient approach for extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry, **Microchemical Journal**, v.123, p. 211-217, 2015.

GARCÍA, I.L. , MARTÍNEZ, Y.V. , CÓRDOBA, M.H., Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction **Talanta**, v.124, p. 106-110, 2014.

KALSCHNE, D.L., CANAN, C., BEATO, M.O., LEITE, O.D., & MORAES, F.E.L. A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Nickel in hydrogenated vegetable fat. **Talanta**, 120409, 2019.

MANDLATE, J.S., SOARES, B.M., SEEGER, T.S., DALLA VECCHIA, P., MELLO, P.A., FLORES, E.M.M., DUARTE, F.A., Determination of cadmium and lead at sub-ppt level in soft drinks: an efficient combination between dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Food Chemistry**, v.221, p.907-912, 2016.

MARTINS, M.L., PRIMEL, E.D, CALDAS, S.S, PRESTES, D.P, ADAIME, M.B, ZANELLA, R., Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v.4(1), p. 35-51, 2012.

MARTÍN C.A., PINO, V., & AFONSO, A.M., Líquidos iônicos como ferramenta para determinação de metais e compostos orgânicos em análises de alimentos. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.30(10), p. 1598–1619, 2011.

PIRSAHEB, M., & FATTAHI, N. Trace determination of heavy metals in farmed trout fish using dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v.7(15), p. 6266–6273, 2015.

REZAEI, M., ASSADI, Y., MILANI H.M.R., AGHAEE, E., AHMADI, F., & BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v.1116(1-2), p.1–9, 2006.

WAQAS, M., LI, G., KHAN, S., SHAMSHAD, I., REID, B.J., QAMAR, Z., & CHAO, C. Aplicação de lodo de esgoto e biochar de lodo de esgoto para reduzir o acúmulo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e elementos potencialmente tóxicos (PTE) no tomate. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22(16), p.12114–12123, 2015.

YAMINI, Y., REZAEI, M., KHANCHI, A., FARAJI, M., & SALEH, A. Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. **Journal of Chromatography A**, v.1217(16), p.2358–2364, 2010.