

TENDÊNCIAS DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA PARA A EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

PALOMA KONGZEN MACIEL¹; NATHALIA PORCIUNCULA PEREIRA²; ANA CLÁUDIA BEDUHN LUCKOW³; MAIARA HELENA DE MELO MALINOWSKI⁴; BRUNO MEIRA SOARES⁵

¹Universidade Federal do Rio Grande – palomakonzgen@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – nathaliaporciuncula@gmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande – anaclaudialuckow@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal do Rio Grande – maiara.mmalinowski@gmail.com

⁵Universidade Federal do Rio Grande – bm_soares@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O monitoramento de íons metálicos é fundamental em diversos campos da pesquisa, devido os seus potenciais efeitos na saúde humana e no meio ambiente, além das suas diversas aplicações na indústria de produtos cosméticos, agrícolas, medicina e sua ampla distribuição no meio ambiente (TCHOUNWOU, 2012; LAOSUWAN, 2020). Entre os desafios enfrentados na determinação elementar, destacam-se a presença de elementos traço (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras e a possibilidade de interferências de componentes da matriz durante a análise (ANDRUCH, 2013). Apesar dos avanços tecnológicos a maioria das técnicas analíticas não permitem a determinação direta desses elementos (sem preparo de amostras). Portanto, métodos de decomposição, extração e/ou pré-concentração são necessários para melhorar a sensibilidade e remover interferentes na determinação (SPIETELUN, 2014; LI, 2015; RYKOWSKA, 2018). As tendências da Química Analítica apontam para a miniaturização do preparo de amostras, uma vez que essas técnicas reduzem o impacto negativo sobre o meio ambiente e visam a segurança dos analistas e a redução na quantidade de solventes utilizados, contribuindo assim com os princípios da química verde (SPIETELUN, 2014; PRIMEL, 2017). Recentemente, a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) tem sido reportada como método de preparo de amostras, sendo uma alternativa às técnicas convencionais de extração à base de solvente e aos métodos de decomposição.

A DLLME é baseada em um sistema ternário de solventes, no qual uma mistura composta por um solvente extrator e um solvente dispersor é rapidamente injetada na amostra com auxílio de uma seringa. Produz-se uma solução turva, dando origem à formação de micro gotas, que se dispersam na amostra aquosa. Devido à grande área superficial, o equilíbrio é atingido rapidamente, levando a um tempo de extração muito curto. Após a centrifugação, a fase sedimentada é depositada no fundo do tubo, a qual pode ser retirada analisada por uma técnica analítica adequada (REZAEI, 2010). Portanto, o objetivo deste trabalho consistiu em revisar as tendências da DLLME apresentadas na literatura nos últimos dez anos visando a determinação de metais em amostras ambientais.

2. METODOLOGIA

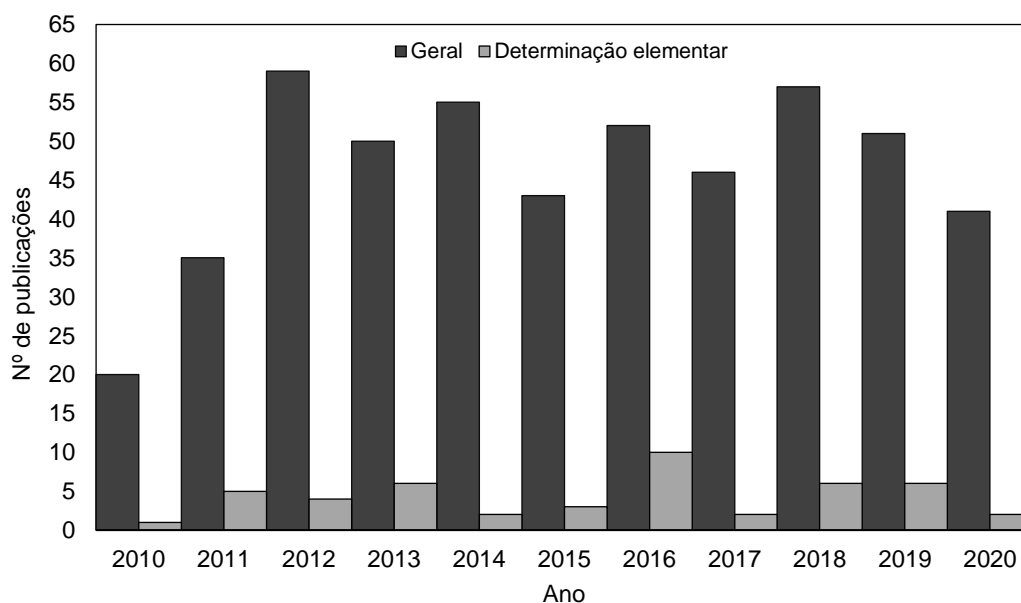
Para a pesquisa na literatura, foram utilizadas duas bases de dados bibliográficos disponíveis no Portal de Periódicos da CAPES, as plataformas *Web of Science* e *Scopus*. Para a seleção dos trabalhos, foram utilizadas as palavras-

chave “*dispersive liquid-liquid microextraction*”, “*metal*” e “*environmental samples*”. Foram selecionados artigos publicados nos últimos 10 anos (2010-2020). Os artigos obtidos a partir das pesquisas realizadas foram organizados em uma tabela de revisão bibliográfica com auxílio do *software* Microsoft Excel, onde as seguintes informações foram coletadas: tipo de amostra, elementos ou espécies, tipo de preparo de amostra empregado, breve descrição do preparo de amostra, técnica de determinação, limite de detecção (LOD) e referência. Em seguida, iniciou-se a redação do artigo de revisão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros trabalhos publicados empregando a DLLME foram aplicados à extração e pré-concentração de analitos orgânicos em amostras de água. O primeiro trabalho foi publicado por Rezaee et al. (2006) para a extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água. Desde então, diversas aplicações têm sido reportadas na literatura. Na Figura 1, está apresentada a evolução das publicações ao longo do tempo empregando a DLLME em amostras ambientais com aplicações envolvendo tanto a determinação elementar como determinações em geral nos últimos 10 anos.

Figura 1 – Número de publicações empregando a DLLME em amostras ambientais.



Base de dados: Scopus. Palavras-chave: DLLME; dispersive liquid-liquid microextraction; environmental samples; metals. Busca realizada no dia 08 de agosto de 2021.

Observa-se um aumento no número de publicações empregando a DLLME em aplicações em geral (tanto determinação elementar como de compostos orgânicos) de 2010 até 2012. A partir de 2013, as publicações têm oscilado em uma média de 50 trabalhos por ano. Esse mesmo comportamento se observa para os trabalhos que empregam a DLLME para extração de metais. No entanto, na maioria dos trabalhos envolvendo a DLLME os autores buscam a determinação de agrotóxicos, fármacos, hormônios, drogas, contaminantes orgânicos emergentes, entre outros. A aplicação da DLLME visando a posterior determinação elementar ainda é pouco relatada. Neste trabalho, foram encontrados 30 artigos que empregaram a DLLME como método de preparo de amostras ambientais,

especialmente amostras de água visando a posterior determinação de elementos traço nos últimos 10 anos.

Com relação aos tipos de amostras analisadas, diversas aplicações envolvendo matrizes ambientais têm sido reportadas na literatura, incluindo água de lago, da torneira, de rio, de poço, do mar, águas de represa e águas residuais, além de amostras sólidas, como sedimentos, solos e resíduos de mineração. A determinação de metais como Cd, Co, Cu, Pb e Ni representam as principais aplicações da DLLME em amostras ambientais. Além destes, metais como As, Bi, Cr, Fe, Pd, Se, V e Zn também têm sido estudados em diversos trabalhos com a DLLME em amostras ambientais (PRIMEL, 2017).

Nos primeiros trabalhos com a DLLME foram empregados, basicamente, solventes orgânicos clorados como extratores e acetonitrila, acetona, metanol, entre outros, como dispersores. Entretanto, os autores têm buscado alternativas para substituir os solventes clorados através da utilização de solventes mais verdes ou a substituição dos solventes dispersores por meios alternativos de dispersão, como ultrassom, vórtice e dispersão assistida por ar. O uso dessas técnicas de dispersão auxilia na formação das micro gotas do extrator e a transferência dos analitos da fase aquosa para a fase extratora, bem como elimina o uso de um solvente dispersor potencialmente tóxico (WERNER, 2020).

Entre os solventes verdes que têm sido investigados na DLLME, destacam-se os solventes com densidades menores que a da água como os álcoois de cadeia longa. Esses solventes são menos tóxicos e também menos agressivos ao meio ambiente. A combinação desses solventes com a DLLME deu origem a microextração líquido-líquido dispersiva baseada em solidificação da gota orgânica flutuante (DLLME-SFO), a qual tem se mostrado promissora para realizar a extração de metais (AYDIN, 2017). É importante salientar, que para a extração de metais na DLLME, é necessário complexar o metal e os complexantes da classe dos carbamatos têm sido bastante utilizados (MANDLATE et al., 2016).

Outra derivação interessante da DLLME é a utilização de líquidos iônicos (IL) como solventes extratores, os quais possuem excelente capacidade de solvatação de compostos polares e apolares de diferentes classes, o que facilita a interação com o analito e aumenta a eficiência da extração. Adicionalmente, são considerados solventes de baixa toxicidade (YAMIN, 2019).

Além das alternativas já descritas, também tem sido reportado o uso de solventes eutéticos profundos (DESSs), os quais têm ganhado relevância na DLLME. Esses solventes surgiram como uma alternativa até mesmo aos líquidos iônicos e possuem características como grande versatilidade, fácil preparação, facilidade de execução do processo de síntese, não inflamável, baixa volatilidade e toxicidade, capacidade de reutilização, entre outras (RODRÍGUEZ, 2021).

4. CONCLUSÕES

A partir desta revisão, foi possível observar a tendência da DLLME nas aplicações envolvendo a determinação elementar em amostras ambientais. Nos últimos dez anos, os autores têm focado em modificações que visam reduzir os custos do procedimento, o tempo de análise e a diminuição do volume ou toxicidade dos solventes empregados. Algumas dessas modificações incluem o uso de solventes com menor toxicidade, menor densidade e líquidos iônicos, além do uso de novas técnicas de dispersão dos extratores, como ultrassom, vórtice e dispersão assistida por ar. É importante ressaltar, que todas as modificações visam o desenvolvimento sustentável e aplicação dos princípios da Química Verde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRUCH, V.; BALOGH, IS; KOCÚROVÁ, L.; ŠANDREJOVÁ, J. The present state of coupling of dispersive liquid–liquid microextraction with atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 19-32, 2013.
- AYDIN, U. O.; DÖNMEZ, Ş.; KÖK YETIMOĞLU, 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**, v. 2017, p. 1–7, 2017.
- LAOSUWAN, M.; MUKDASAI, S.; SRIJARANAI, S. A Simple in Syringe Low Density Solvent-Dispersive Liquid Liquid Microextraction for Enrichment of Some Metal Ions Prior to Their Determination by High Performance Liquid Chromatography in Food Samples. **Molecules**, v. 25, p. 552, 2020.
- LI, Y.; PENG, G.; HE, Q.; ZHU, H.; AL-HAMADANI, S. M. Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 140, p. 156-161, 2015.
- 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.
- PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; MARUBE, L. C.; ESCARRONE, A. L. V. An overview of advances in dispersive liquid–liquid microextraction for the extraction of pesticides and emerging contaminants from environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 14, p. 1-18, 2017.
- RYKOWSKA, I.; ZIEMBLIŃSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquidliquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. **Journal of molecular liquids**, v. 259, p. 319-339, 2018.
- REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 1-9, 2006.
- REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2342-2357, 2010.
- RODRÍGUEZ, R. R.; SANTANA, M. Á.; SOCAS, R. B.; RODRÍGUEZ, D. M.Á. Recent Applications of Deep Eutectic Solvents in Environmental Analysis. **Applied sciences** v.11, p. 4779, 2021.
- SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, Ł.; GUARDIA, M. D. L.; NAMIEŚNIK, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. *Talanta*, v. 119, p. 34-45, 2014.
- TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. **Molecular, clinical and environmental toxicology**, v. 101, p. 133- 164, 2012.
- WERNER, J. Ligandless, deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of the aqueous phase for preconcentration of lead, cadmium, cobalt and nickel in water samples. **Journal of Separation Science**, 43 (7), pp. 1297-1305, 2020.