



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ - UESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQUIM

ADRIELLE SANTOS FONTES

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM ÁGUA, E CÁDMIO E MANGANÊS EM
CACHAÇA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA
EMPREGANDO NOVAS ESTRATÉGIAS DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE
LÍQUIDA**

ILHÉUS – BAHIA
2019

ADRIELLE SANTOS FONTES

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM ÁGUA, E CÁDMIO E MANGANÊS EM
CACHAÇA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA
EMPREGANDO NOVAS ESTRATÉGIAS DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE
LÍQUIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica Aplicada

Orientador: Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim

**ILHÉUS – BAHIA
2019**

F683

Fontes, Adrielle Santos.

Determinação de Cádmio em água, e Cádmio e Manganês em cachaça por espectrometria de absorção atômica em chama empregando novas estratégias de microextração em fase líquida / Adrielle Santos Fontes – Ilhéus, BA: UESC, 2019.

88f. : il.

Orientador: Fábio Alan Carqueija Amorim.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências.

1. Cádmio. 2. Extração (Química). 3. Extração em fase sólida. 4. Extração de líquido. 5. Separação (Tecnologia). 6. Água. 7. Cachaça. I. Título.

CDD 669.56

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu refúgio e fortaleza, presente em todas etapas da minha vida, me guiando, iluminando e livrando de todo mal.

A meus pais, Ronaldo e Angélica, minhas irmãs, Ângel e Ariel, e minha prima Gabrielle, por todo amor e por estarem sempre presentes, mesmo com a distância.

A meu namorado, Luiz Henrique, por alegrar meus dias independente dos desafios e dificuldades, além de todos os conselhos e de sempre acreditar em mim.

Ao meu professor e orientador, Fábio Alan Amorim, por me receber tão bem na equipe e permitir que todo o trabalho acontecesse. Agradeço também pela paciência, pelos vários ensinamentos, pela orientação e amizade.

Aos companheiros de laboratório e amigos Bruno, Carlos André, Cláudia Alexandra, Clissiane, Fernanda, Floriatan, Júlia, Leonardo, Rosânia, Sabrina, Sheilla, que me ajudaram e me apoiaram, assim como todos os professores e colegas envolvidos nos grupos de pesquisa LQAA e LPQA.

Aos amigos Ana Carolina Monete, Delaine, Isabelly, João, Mayana, Geovana, Giovanna e Lorena, que me ouviram e aconselharam, da forma mais carinhosa possível.

Ao PPGQUIM pela oportunidade, a todo o corpo docente por pelos ensinamentos e a todos que contribuíram de alguma forma pela realização do trabalho.

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM ÁGUA, E CÁDMIO E MANGANÊS EM CACHAÇA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA EMPREGANDO NOVAS ESTRATÉGIAS DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas duas metodologias de pré-concentração de Cd. Na primeira foi feita uma microextração líquido-líquido dispersiva acoplada à extração em fase sólida para determinação *on-line*, a partir de dispersão de 1,2-dicloroetano em amostras de água, usando ditizona como complexante, e para separação das gotas enriquecidas uma extração em coluna de sílica ligada diretamente ao FAAS. A coluna de sílica gel foi preparada dentro de um tubo. Os complexos de Cd-ditizona ficam adsorvidos na coluna durante a etapa de amostragem. Após inverter o fluxo, o solvente eluente remove os complexos e transporta-os direto para análise no FAAS. As variáveis tipo e volume dos solventes eluente e dispersor, vazão de amostragem e de eluição, pH e massa de ditizona foram otimizadas e as concentrações dos possíveis interferentes foram avaliadas. Após a otimização, a curva de calibração obtida foi $Abs = 0,0258C_{Cd} + 0,024$, com R^2 igual a 0,996. Os limites de detecção, fator de enriquecimento e índice de consumo foram respectivamente $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$, 86,0 e 0,06. As precisões foram avaliadas nas concentrações de 7 e $49 \mu\text{g L}^{-1}$, com RSD de 2,94 % e 6,28 % respectivamente. A validação foi feita com o material de referência certificado de água APS 1071, com erro relativo de apenas 0,6 %. Foram realizados testes de adição e recuperação em amostras de água de torneira, mineral e de bebedouro, tendo recuperações entre 94,2 e 114 %. O método foi aplicado em amostras de águas de rio. A segunda foi uma metodologia para análise bioelementar. Foi feita microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar de Cd e Mn em amostras de cachaça. As variáveis pH, volume do tampão, concentração da solução de NaCl, concentração de complexante e número de ciclos de agitação com seringa foram fixadas com base na literatura; o tipo de solvente extrator foi otimizado como tricloroetileno; para os volumes de amostra, de solvente extrator e de solução de NaCl foi feita otimização de mistura. Após a otimização, a curva de calibração obtida para Cd foi $Abs = 0,0158C_{Cd} + 0,0333$, com R^2 igual a 0,995; para Mn foi $Abs = 0,0011C_{Cd} + 0,0142$ e R^2 0,991. Os limites de detecção, fator de enriquecimento e índice de consumo foram respectivamente $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$, 78,9 e 0,07 para Cd e $1,64 \mu\text{g L}^{-1}$, 18,4 e 0,28 para Mn. As precisões foram avaliadas nas concentrações de 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd teve RSD de 0,97 % e 6,61 % respectivamente e Mn 2,84 % e 4,55 % respectivamente. Para validação foram realizados testes de adição e recuperação em 5 amostras de cachaça, tendo recuperações entre 87,4 e 119,7 %. Todas as medidas foram feitas no mínimo em triplicata, com incertezas a 95 % de confiança. Os dois métodos demonstraram ser eficientes, simples e ter baixo consumo de reagentes, contribuindo com o desenvolvimento de uma Química cada vez mais verde.

Palavras-chave: Pré-concentração em fluxo. Separação em fase sólida; Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar. Água. Cachaça.

DETERMINATION OF CADMIUM IN WATER AND CADMIUM AND MANGANESE IN BY FLAME ATOMIC ABSORPTIN SPECTROMETRY EMPLOYING NEW STRATEGIES OF MICROEXTRACTION IN LIQUID PHASE

ABSTRACT

Were developed two preconcentration methodologies for Cd, efficient, simple and low reagent consumption. In the first, a dispersive liquid-liquid microextraction coupled to the solid phase extraction was performed for on-line determination, from dispersion of 1,2-dichloroethane in water samples, using dithizone as a complexant, and for the separation of the enriched droplets an extraction on silica column bound directly to FAAS. The silica gel column was prepared into a PVC tube. The Cd-dithizone complexes are adsorbed to the column during the sampling step. After reversing the flow, the eluent solvent removes the complexes and transports them directly for analysis by FAAS. The variables type and volume of eluent and dispersant solvents, sampling and elution flow, pH and dithizone mass were optimized and concentrations of possible interferences were evaluated. After optimization, the calibration curve obtained was $Abs = 0.0258C_{Cd} + 0.024$, with R^2 0.996. The detection limits, enrichment factor and consumption index were respectively $0.29 \mu\text{g L}^{-1}$, 86.0 and 0.06. Precisions were evaluated at concentrations of 7 and $49 \mu\text{g L}^{-1}$, with RSD 2.94% and 6.28%, respectively. Validation was done with the certified reference material APS 1071, with a relative error of only 0.6%. Addition and recovery tests were performed on tap, mineral and drinking water samples, with recoveries between 94.2 and 114%. The method was applied in samples of river waters. The second was a methodology for bielementar analysis. Cd and Mn air- assisted dispersive liquid-liquid microextraction in cachaça samples. The pH, buffer volume, NaCl solution concentration, complexing concentration, number of syringe shaking cycles were fixed based on the literature; the solvent extraction type was optimized as trichlorethylene; for sample volume, extractor solvent volume and NaCl solution volume was performed optimization of mixture. After optimization, the calibration curve obtained for Cd was $Abs = 0.0158C_{Cd} + 0.0333$, with R^2 0.9951; for Mn it was $Abs = 0.0011C_{Mn} + 0.0142$ and R^2 0.9911. The limits of detection, enrichment factor and consumption index were respectively $0.51 \mu\text{g L}^{-1}$, 78.9 and 0.07 for Cd and $1.64 \mu\text{g L}^{-1}$, 18.4 and 0.28 for Mn. Precisions were evaluated at concentrations of 5 and $10 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD for Cd was 0.97% and 6.61% respectively and Mn 2.84 % and 4.55 % respectively. For validation, addition and recovery tests were carried from 5 cachaça samples, with recoveries between 87.4 % and 119.7%. All measurements were made in triplicate, with uncertainties at 95% confidence. Both methods proved to be efficient, simple and have low reagent consumption, contributing to the development of a greener chemistry.

Keywords: On-line preconcentration. Solid phase separation. Air-assisted dispersive liquid-liquid extraction. Water. Sugar cane spirit.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites máximos permitidos de componentes e de contaminantes de aguardentes de cana e cachaça, de acordo com a instrução normativa nº 13 de 2005.	16
Tabela 2 – Análises de alguns metais presentes na cachaça e em bebidas de composição similar.....	17
Tabela 3 – Efeitos mais graves causados com diferentes formas de exposição crônica ao cádmio. Adaptado de Azevedo e Chasin (2003).....	19
Tabela 4 – Limites máximos estabelecidos pelo CONAMA para concentração de cádmio total em águas de acordo com suas destinações	20
Tabela 5 – Limites máximos estabelecidos pelo CONAMA para concentração de manganês em águas de acordo com suas destinações.....	21
Tabela 6 – Exemplos de trabalhos encontrados na literatura envolvendo SPME	24
Tabela 7 - Trabalhos recentes publicados envolvendo diversos métodos de dispersão em DLLME	31
Tabela 8 - Exemplos de trabalhos encontrados na literatura utilizando o método de AA-DLLME	32
Tabela 9 – Metodologias de pré-concentração para análise de metais em bebidas destiladas de cana de açúcar.....	39
Tabela 10 – Comparação entre métodos analíticos de pré-concentração de Cd.....	58
Tabela 11 – Adição e recuperação de Cd em amostras de águas naturais.	59
Tabela 12 – Aplicação do método em amostras de água de rio.....	59
Tabela 13 - Valores fixos ou intervalos avaliados para cada variável do método	65
Tabela 14 - Matriz experimental obtida para o planejamento de mistura com restrição	68
Tabela 15 - Avaliação da concentração dos íons interferentes na extração de Cd e Mn	71
Tabela 16 – Resultado do teste de adição e recuperação nas amostras de cachaça	72
Tabela 17 – Aplicação do método em amostras de cachaça	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da sílica gel.....	28
Figura 2 - Representação esquemática da AA-DLLME.....	33
Figura 3 – Estrutura molecular a) da ditizona; b) ditizona com indicativo dos átomos ligantes.....	35
Figura 4 - Estrutura molecular do complexante PAN	36
Figura 5 – Estrutura da coluna de sílica.....	46
Figura 6 - Esquema do procedimento experimental de microextração de Cd na coluna de sílica.....	47
Figura 7 – Complexos de Cd-ditizona (parte mais escura) retidos na coluna de sílica de 0,02 g	49
Figura 8 – Perfil do pico de Absorvância X Tempo (s) obtido na análise do Cd por FAAS após a otimização das variáveis	50
Figura 9 – Sinais de absorvância (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3) em função do tipo do tipo de solvente eluente.....	51
Figura 10 – Variação da absorvância em função do volume do solvente eluente (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).	52
Figura 11 – Sinais de absorvância em função da vazão de amostragem da amostra contendo Cd-ditizona (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).	52
Figura 12 – Absorvância relativa em função da variação da vazão de eluição, com a vazão do espectrômetro de 6 mL min ⁻¹ (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).....	53
Figura 13 – Absorvância relativa em função do pH (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).....	54
Figura 14 – Variação da absorvância relativa em função do tipo de solvente dispersor-eluente (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3)	55
Figura 15 – Variação da absorvância relativa em relação ao volume de solvente dispersor-extrator (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).....	56
Figura 16 - Variação da absorvância relativa em função do volume do solvente extrator	56
Figura 17 – Variação da absorvância em função da massa do complexante ditizona	57
Figura 18 - Seringa utilizada para agitar o solvente extrator na solução da amostra	63
Figura 19 - Dispersão do solvente extrator na solução da amostra após agitação ...	63

Figura 20 - Solvente extrator separado da amostra após a centrifugação	64
Figura 21 - Variação das absorvâncias em função do tipo de solvente extrator	67
Figura 22 - Região de avaliação delimitada pelos valores máximo e mínimo de cada uma das variáveis de mistura.....	68
Figura 23 Superfície de resposta feita a partir das otimizações por mistura	69
Figura 24 - Gráfico de contorno obtido.....	70
Figura 25 - Variação da absorvância em função do teor alcoólico das amostras.....	71

LISTA DE ACRÔNIMOS

5-Br-PADAP	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol;
AA-DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar (do inglês <i>air-assisted dispersive liquid-liquid dispersive</i>);
APDC	Pirrolidina ditiocarbamato (do inglês <i>pyrrolidine dithiocarbamate</i>);
ATSDR	<i>Agency for toxic substances and disease registry</i> ;
BAAED	bis-(acetilacetona)-etilenodiamina);
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CL-UV	Cromatografia líquida com detector de ultravioleta;
CRM	Material de referência certificado (do inglês: <i>certified reference material</i>);
DDTP	Dietilditiofosfato (do inglês <i>diethyldithiophosphate</i>);
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês <i>dispersive liquid liquid microextraction</i>);
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético (do inglês <i>ethylenediamine tetra acetic acid</i>);
EDXRF	Fluorescência de raio X com energia dispersiva (do inglês <i>energy dispersive X-ray fluorescence</i>);
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês <i>electrothermal atomic absorption spectrometry</i>);
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i>);
FE	Fator de enriquecimento;
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>);
HF-LLME	Microextração em fase líquida com fibras ocas (do inglês <i>hollow fiber liquid liquid microextraction</i>);
IC	Índice de consumo;
ICP-MS	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>);
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado;
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;
LD	Limite de detecção;
LI	Líquido iônico;
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectrometry;

LLE	Extração líquido-líquido (do inglês <i>liquid-liquid extraction</i>);
LLME	Microextração líquido-líquido (do inglês <i>liquid-liquid microextraction</i>)
LQ	Limite de quantificação;
LPME	Microextração em fase líquida (do inglês <i>liquid phase microextraction</i>);
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
MS	Micro amostrador (do inglês <i>microsampling</i>);
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol;
PAR	4-(2-pyridylazo)-resorcinol;
PVC	Cloreto de polivinila (do inglês <i>polyvinyl chloride</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês <i>relative standard deviation</i>);
SA	Assistida por surfactante (do inglês <i>surfactante-assisted</i>);
SDME	Microextração em gota única (do inglês <i>single drop microextraction</i>);
SPE	Extração em fase sólida (do inglês <i>solid phase microextraction</i>);
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês <i>solid phase microextraction</i>);
SQT - FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama com tubo de quartzo acoplado (do inglês <i>slotted quartz tube atomic absorption spectrophotometry</i>);
TPS	Solvente de polaridade ajustável;
TXRF	Fluorescência de raio x de reflexão total (do inglês <i>total reflection x-ray fluorescence</i>);
UA	Assistida por ultrassom (do inglês <i>ultrasound-assisted</i>);
US	Ultrassom;
VA	Assistido por vórtex (do inglês <i>vortex-assisted</i>);

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA	13
1 INTRODUÇÃO	13
2 ANÁLISE DE MATRIZES DE INTERESSE AMBIENTAL E ALIMENTÍCIO.....	14
2.1 Cachaça.....	14
2.1.1 Produção	14
2.1.2 Composição	15
2.1.3 Determinação de metais em bebidas destiladas	16
3 ÍONS CONTAMINANTES	17

3.1 Cádmio	17
3.2 Manganês.....	20
4 MÉTODOS DE MICROEXTRAÇÃO	21
4.1 Microextração em fase sólida	22
4.1.1 Sílica gel.....	28
4.2 Microextração líquido-líquido	28
4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva.....	29
4.2.2 Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar	30
4.3 Uso de complexantes em DLLME	34
4.3.1 Ditizona	34
4.3.2 PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol	35
4.4 Pré-concentração em amostras de água e cachaça	36
5 DESEMPENHO DOS MÉTODOS DE MICROEXTRAÇÃO	37
5.1 Características analíticas gerais.....	37
5.2 Fator de enriquecimento.....	41
5.3 Índice de consumo	42
CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE MICROEXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO EM LINHA DE CÁDMIO POR FAAS	43
6 OBJETIVOS.....	43
6.1 Objetivo geral	43
6.2 Objetivos específicos.....	43
7 PARTE EXPERIMENTAL	44
7.1 Equipamentos.....	44
7.2 Reagentes	44
7.3 Coleta das águas naturais	44
7.4 Preparo da coluna de sílica	45
7.5 Procedimento de pré-concentração	46
7.6 Otimização das condições experimentais	46
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
8.1 Otimização	49
8.1.1 Efeito do tipo de solvente eluente	51
8.1.2 Efeito do volume do solvente eluente.....	51
8.1.3 Efeito das vazões de amostragem e eluição	52
8.1.4 Efeito da variação do pH	54
8.1.5 Efeito do tipo de solvente dispersor-extrator	55
8.1.6 Efeito do volume de solvente dispersor e do volume do solvente extrator	55
8.1.7 Efeito da massa de complexante ditizona	56

8.2 Características analíticas	57
8.3 Interferências, exatidão e aplicações	58
9 CONCLUSÃO	60
CAPÍTULO 3 – DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR PARA DETERMINAÇÃO EM BATELADA DE CÁDMIO POR FAAS	61
10 OBJETIVOS.....	61
10.1 Objetivo geral	61
10.2 Objetivos específicos.....	61
11 PARTE EXPERIMENTAL	62
11.1 Equipamentos.....	62
11.2 Reagentes	62
11.3 Seleção das amostras.....	62
11.4 Procedimento de pré-concentração	63
11.5 Estratégia de otimização	64
12 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
12.1 Otimização	65
12.1.1 Condições fixas	65
12.1.2 Otimização univariada do tipo de solvente extrator	66
12.1.3 Otimização de mistura com restrição	67
12.2 Características analíticas	70
12.3 Interferentes, exatidão e aplicações.....	70
13 CONCLUSÃO	74
CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
REFERÊNCIAS.....	76

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA

1 INTRODUÇÃO

Apesar do aumento da industrialização e urbanização, o descarte de muitos materiais tóxicos continua sendo feito de forma indevida, excedendo significativamente a quantidade permitida em determinados ambientes [1]. Para controlar a extensão de contaminações e assim tomar decisões a respeito da forma ideal de prevenção do meio ambiente, diversos trabalhos realizam análises de metais tóxicos em matrizes como águas naturais, alimentos, bebidas, plantas, solos e materiais biológicos.

A determinação de íons metálicos pode ser feita com excelente performance analítica, alta seletividade e sensibilidade [2]. Porém, alguns desses metais encontram-se nas matrizes em nível traço, de forma que nem todas os equipamentos têm sensibilidade para análise. Dessa forma, a pré-concentração torna-se indispensável, principalmente quando há a opção de utilizar metodologias que estejam de acordo com a química verde, técnicas de análise de baixo custo e simples operação e a possibilidade de automação, aumentando a frequência analítica [3].

Cada vez mais as metodologias de pré-concentração têm adotado novas estratégias que tornam os processos mais precisos e exatos, resultando também no aumento das sensibilidades e dos desempenhos das extrações. Dentre as estratégias é possível citar a utilização de banhos de ultrassom [4], seringas para agitação [5], líquidos iônicos [6] e sistemas em linha [7]. Ao comparar as metodologias desenvolvidas com as metodologias originais, observa-se uma grande vantagem em utilizar as estratégias.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver duas metodologias de microextração de Cd com análise por FAAS. Na primeira foi realizado o acoplamento de dois métodos, montando um sistema em fluxo on-line. A segunda foi método bielemtar (o manganês foi também analisado), realizado em batelada, utilizando uma seringa de vidro para promover agitação.

2 ANÁLISE DE MATRIZES DE INTERESSE AMBIENTAL E ALIMENTÍCIO

A determinação de elementos tóxicos em matrizes de interesse ambiental e alimentício é uma importante forma de controle de toxicidade. Quando presentes em solos e/ou águas, metais tóxicos podem contaminar o homem diretamente ao ingerir a água, ou de forma indireta ao serem transportados para as plantas por processos de fitorremediação ou ao contaminarem os animais utilizados como alimentos.

Arroz e cereais, por exemplo, são alguns dos principais acumuladores de cádmio, e base da alimentação humana em vários países. É possível também detectar o metal em produtos derivados de trigo, como pães e farinhas, costumando variar em torno de 9 a 40 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de Cd [8]. Além da toxicidade, a presença de certos contaminantes no solo pode prejudicar o desenvolvimento de algumas espécies, como foi demonstrado por Carlson et al. (1990), que fizeram germinação hidropônica de sementes de repolho, alface, painço, rabanete, nabo e trigo, em soluções de Be, Ni, Tl ou V, observando que todas as plantas tiveram o comprimento de suas raízes reduzidas com o aumento da concentração, sendo o nabo e o alface os que mais reduziram, chegando a diminuir 67 % na presença de 0,5 mg L^{-1} de Tl [9].

Alimentos também podem ser contaminados nas etapas de processamento se os recipientes não forem devidamente higienizados, ou através da adição de água ou outros componentes. Como exemplo, o alto teor de cobre em bebidas destiladas artesanais é proveniente principalmente da parte interna dos alambiques durante a etapa de destilação [10].

2.1 Cachaça

2.1.1 Produção

Enquanto o termo “aguardente” é utilizado desde muito antes da chegada dos escravos no Brasil para se referir a bebidas obtidas de uvas, cereais e outras matérias primas açucaradas como a cana, ou mesmo da destilação do próprio vinho, o termo “cachaça” é utilizado exclusivamente para as aguardentes de cana produzidas no Brasil. O Decreto regulamentador nº 6.871 de 2009 sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas,

especifica que a cachaça deve ter graduação alcóolica entre 38 a 48 %, à 20 °C e que é obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar [11].

Como estabelece o decreto, é necessário fermentar o mosto da cana de açúcar para destilar e obter a cachaça. Logo, independente do processo ser industrial ou artesanal, essas etapas precisam ser mantidas. Uma das diferenças entre os dois métodos é o destilador utilizado: enquanto na produção industrial utiliza-se colunas comuns de destilação de aço inox, na produção artesanal utiliza-se alambiques de cobre, compostos basicamente pelo recipiente onde o mosto é aquecido, uma torre por onde o álcool evapora e o condensador [12]. Na destilação o mosto fermentado é separado em três partes principais:

- a) A primeira fração, também chamada de cabeça do destilado, onde contém as substâncias mais voláteis como o metanol, acetaldeído e acetato de etila. Representa um volume entre 1 e 2 % do total do líquido inicial e necessita ser descartada [13]. É nesta fração que alguns metais tóxicos são eliminados [14]. O fato desses metais serem separados indica que a concentração no produto final deve ser muito baixa, talvez até indetectável por muitos equipamentos de análise.
- b) A segunda fração destilada, referente a aproximadamente 75 % do volume total, é a parte realmente aproveitada da cachaça, chamada de coração do destilado [13].
- c) A terceira e última fração, chamada de cauda, também é descartada por conter substâncias que também podem ser tóxicas ou com sabor desagradável, como furfural e ácido acético [15].

2.1.2 Composição

A composição etanólica da cachaça deve variar entre 38 e 48 %, mas os outros componentes, tanto orgânicos quanto inorgânicos, variam de acordo com o tipo de produção e a marca. A Instrução Normativa nº 13 de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), estabelece, dentre outras coisas, os limites máximos e mínimos da soma total dos componentes voláteis “não álcool” da aguardente, que deve variar entre 200 mg a 650 mg a cada 100 mL de álcool anidro [11]. A variação destes componentes confere a diferença de sabores e aromas entre as marcas. A Tabela 1 mostra cada um desses componentes e seus respectivos

limites máximos permitidos. A Instrução Normativa estabelece também alguns componentes considerados contaminantes da aguardente, e como pode ser observado na Tabela 1, os metais com limites definidos são apenas cobre, chumbo e arsênio. Sabendo que existem muitos outros metais tóxicos, conclui-se que os valores não podem ser muito diferentes dos determinados para Pb, Cu e As.

Tabela 1 – Limites máximos permitidos de componentes e de contaminantes de aguardentes de cana e cachaça, de acordo com a instrução normativa nº 13 de 2005.

Componente	Concentração máxima por volume de álcool anidro
Acidez volátil (expressa em ácido acético)	1500 mg L ⁻¹
Ésteres totais (expressos em acetato de etila)	2000 mg L ⁻¹
Aldeídos totais (expressos em acetaldeído)	300 mg L ⁻¹
Furfural + hidroximetilfurfural	50 mg L ⁻¹
Álcoois butílico + isoamílico + 1-propanol	3600 mg L ⁻¹
Contaminantes	Concentração máxima permitida
Álcool metílico	200 mg L ⁻¹
Carbamato de etila	150 µg L ⁻¹
2-propenal (acroleína)	50 mg L ⁻¹
2-butanol	100 mg L ⁻¹
1-butanol	30 mg L ⁻¹
Cobre	5 mg L ⁻¹
Chumbo	200 µg L ⁻¹
Arsênio	100 µg L ⁻¹

2.1.3 Determinação de metais em bebidas destiladas

Por ser a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil [16], a determinação da composição inorgânica tem grande importância, assim como verificar a presença e a concentração de possíveis contaminantes.

É possível encontrar na literatura uma grande variedade de trabalhos envolvendo análise dos compostos orgânicos tanto da cachaça quanto de bebidas alcoólicas destiladas em geral. Entretanto, poucos estudos foram encontrados envolvendo a análise da composição inorgânica, inclusive metais tóxicos. Alguns trabalhos encontrados que trataram desse assunto, são mostrados na Tabela 2.

De Souza, Ferreira e Passoni (2011) analisaram Cd e Pb em amostras de cachaça (entre outras amostras) por GFAAS. Fizeram o procedimento com e sem digestão ácida das amostras, encontrando concentrações abaixo do limite de quantificação em ambos os casos, que foram respectivamente 1,40 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e Cd [14].

Sampaio, Reche e Franco (2008) determinaram diversos metais em amostras de rum, que tem composição e processo de produção parecidos com os da cachaça, por ICP-OES e apenas sódio e lítio por FAAS. Li, Co, Ni, Cr e Cd não foram detectados em nenhuma amostra pelo método; Mn, Na, Ca, Zn, Ba, Fe e Pb estavam abaixo do limite de detecção para algumas amostras; Mn e Sr foram quantificadas em algumas amostras e em outras não foram detectadas [19].

3 ÍONS CONTAMINANTES

Alguns metais como Cd e Mn, por estarem presentes em concentrações menores podem não ser detectados ou quantificados por alguns equipamentos. Isso acontece quando o equipamento tem baixa sensibilidade para o metal, sendo indispensável uma etapa de pré-concentração para torna-los quantificáveis, ao diminuir os limites de detecção e quantificação. A quantificação desses metais em qualquer matriz de interesse ambiental e alimentício tem grande importância, pois possuem elevada toxicidade.

3.1 Cádmio

O cádmio (Cd) foi isolado e considerado como elemento em 1817 por Friedrich Strohmeyer, atualmente pertencendo ao grupo 12 da tabela periódica. Não é encontrado na forma metálica na natureza, mas sim associado principalmente aos minérios de zinco, chumbo e cobre [17, 18]. É inserido em nosso cotidiano a partir da mineração (como produto principal ou subproduto), das indústrias de galvanização, química e por atividades vulcânicas, esta última de forma natural e menos frequente.

Tabela 2 – Análises de alguns metais presentes na cachaça e em bebidas de composição similar

Bebida	Analitos	Análise	Ld	Concentração (mg L^{-1})	Ref.
--------	----------	---------	----	-------------------------------------	------

Bebida	Analitos	Análise	Ld	Concentração (mg L ⁻¹)	Ref.
Cachaça	Pb	Espectro- fotometria	NI	0,15 – 1,90 mg L ⁻¹	[14]
	Cu			0,51 – 4,46 mg L ⁻¹	
Cachaça	Cu	ICP OES	NI	371 – 6068	[19]
	Mg			ND; 146,1 – 1449	
	Fe			8,6 – 139	
	Cd			ND	
	Mn			ND; 1,3	
Cachaça	Pb	FAAS	0,02 mg.L ⁻¹	1	[20]
	Cu				
	Zn				
Cachaça	Na	Fotometria de chama	1,00 mg.L ⁻¹		
	K		1,00 mg L ⁻¹		
Cachaça	Pb	GFAAS	1,40 µg L ⁻¹	2	[21]
	Cd		0,05 µg L ⁻¹	2	
Rum	Li	ICP OES	NI	ND	[22]
	Mg		NI	0,38 – 2,06 ²	
	Na		NI	0,512 – 34,9	
	Ca		NI	0,199 – 2,8 ²	
	Zn		NI	0,035 – 0,222 ²	
	Ba		0,13 mg L ⁻¹	ND ²	
	Fe		0,01 mg L ⁻¹	0,021 – 0,648 ²	
	Pb		NI	ND; 0,0130 – 0,016 ²	
	Mn		NI	ND; 0,016 – 0,118	
	Co		NI	ND	
	Ni		NI	ND	
	Cr		NI	ND	
	Cd		NI	ND	
	Sr		NI	ND; 0,019 – 0,0970	
Cu	0,125	0,373 – 2,76			
Aguar- dente de uva	Al	ICP-MS	0,68 µg L ⁻¹	3	[23]
	Cd		0,04 µg L ⁻¹		
	Pb		0,04 µg L ⁻¹		
	Ca	0,13 mg L ⁻¹			
	Cu	0,10 mg L ⁻¹			
	Fe	0,15 mg L ⁻¹			
	K	0,32 mg L ⁻¹			
	Mg	0,01 mg L ⁻¹			
Aguar- dente de uva	Mn	FAAS	0,02 mg L ⁻¹		
	Na		0,11 mg L ⁻¹		
	Zn		0,02 mg L ⁻¹		

¹ algumas amostras abaixo do limite de quantificação; ² varia com o material do alambique, o solo onde a cana é plantada, a água utilizada, o engarrafamento e o envelhecimento/armazenamento; ³ Todos acima do limite de detecção, variam de acordo com o tipo de madeira do barril; NI: não informado; ND: não detectado.

No Brasil há alguns relatos de contaminação do meio ambiente pelo metal, alguns chegaram a causar morte de animais e inativação dos locais. Um exemplo importante foi a contaminação na cidade de Santo Amaro da Purificação na Bahia, com a deposição dos resíduos da mineração de chumbo em uma região que era

próxima ao rio Subaé e à Baía de Todos os Santos. Por não adotarem medidas de prevenção, provocaram a morte de bovinos e equinos [24]. Outro exemplo que provocou graves prejuízos foi o recente rompimento da barragem de Fundão, na cidade de Mariana, Minas Gerais. Um enorme volume de rejeitos da mineradora Samarco foi lançado ao longo do leito do Rio Doce, contendo, entre outros metais, Mn, As, Sn, Pb, Ni, Hg e o próprio Cd [25]. Após o ocorrido, apenas uma parte da população retomou às suas atividades diárias e econômicas já que utilizavam as águas do Rio Doce para essas atividades [26]. O desastre foi considerado pela Defesa Civil como Desastre de Nível IV: desastre de muito grande porte [27].

Quando há intoxicação, o cádmio é acumulado em organismos vegetais e animais por um longo período de tempo. A ingestão e a inalação são as principais formas de absorção do metal. Estudos indicaram que de 7 a 40 % do aerossol de partículas de Cd é absorvido pelo sangue em animais, variando de acordo com a solubilidade das espécies e com os tamanhos das partículas. A ingestão de alimentos e bebidas com elevadas concentrações de cádmio geram problemas gastrointestinais, além de desarranjo intestinal e vômito. Na ingestão do metal, em torno de 5 % é absorvido pelo organismo, sendo que estudos mostraram que esse número pode ser maior com a baixa ingestão de vitamina D, cálcio, zinco, cobre e outros oligoelementos que competiriam com o metal [28,29]. O contato físico só contribui de forma igualmente significativa se houver o contato direto da pele com soluções concentradas, por um longo período de tempo [17].

Azevedo e Chasin (2003) trazem, de forma mais detalhada, os principais efeitos da exposição crônica ao cádmio nos diferentes sistemas do corpo humano, onde foi aqui resumido na Tabela 3 [17].

Tabela 3 – Efeitos mais graves causados com diferentes formas de exposição crônica ao cádmio. Adaptado de Azevedo e Chasin (2003)

Sistema	Efeito
Respiratório	Decréscimo da função pulmonar; Enfisema; Bronquite crônica;

	Dispneia; Diminuição da função olfativa.
Cardiovascular	Aumento da pressão arterial; Aumento de doenças cerebrovasculares.
Hematológico	Anemia;
Esquelético	Osteoporose; Osteomalacia; Dor óssea.
Hepático (observado em animais)	Necrose de hepatócitos; Alterações metabólicas; Peroxidação da membrana.
Renal	Excreção de proteínas de maior peso molecular; Proteinúria, aminoacidúria, glicosúria; Diminuição da reabsorção do fosfato; Cálculos renais.

A absorção do cádmio, por qualquer uma das três vias, induz a produção de metalotioneína, uma proteína com a característica de se ligar a metais como cádmio, zinco e mercúrio, que tende a proteger os órgãos da ação tóxica. O metal é levado ao fígado, onde se liga à metalotioneína, formando o complexo Cd-metalotioneína, em seguida esses complexos são transportados pelo sangue para vários órgãos. Apesar da ligação com a proteína poder proteger os órgãos, dificulta a excreção, demorando um tempo muito maior do organismo [17,18,28,29].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os limites máximos de Cd total em diferentes corpos de água, como mostra a Tabela 4 [30].

Tabela 4 – Limites máximos estabelecidos pelo CONAMA para concentração de cádmio total em águas de acordo com suas destinações

Tipos de água	Valor permitido	Exemplos de destinação
Águas doces classe 1	0,001 mg L ⁻¹	Água para consumo humano, após tratamento simplificado;
Águas doces classe 3	0,01 mg L ⁻¹	Pesca amadora;
Águas salobras classe 2	0,04 mg L ⁻¹	Pesca amadora.

Fonte: Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, 2005

3.2 Manganês

O manganês foi descoberto e isolado décadas antes do cádmio, em 1774. É o quarto elemento mais utilizado no mundo, tendo aplicação principalmente em ligas metálicas para a indústria siderúrgica, tornando as ligas mais resistentes. Outras

importantes aplicações são a indústria de pilhas, a química e a farmacêutica, esta última na produção de vitaminas [31].

Estima-se que em 2017 o Brasil foi o segundo maior extrator de manganês do mundo, atrás apenas da África do Sul [32]. As minas encontram-se nos estados de Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Pará, Amapá, Ceará, Mato Grosso do Sul e Goiás [33].

Diferente do cádmio, o manganês é um elemento essencial em baixas concentrações para humanos, animais e plantas. Algumas de suas funções são a ativação de proteínas e formação de tecidos, cérebro e nervos. A quantidade total de Mn em um homem adulto costuma variar entre 10 e 20 mg, com maiores concentrações em ossos, fígado, rins e pâncreas [34]. O CONAMA estabelece também concentrações máximas permitidas do metal em água, alguns exemplos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Limites máximos estabelecidos pelo CONAMA para concentração de manganês em águas de acordo com suas destinações

Tipos de água	Valor permitido	Exemplos de destinação
Águas doces classe 1	0,1 mg L ⁻¹	Água para consumo humano, após tratamento simplificado;
Águas doces classe 3	0,5 mg L ⁻¹	Pesca amadora;

Fonte: Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, 2005

Elevado nível de Mn no organismo humano pode levar a doenças relacionadas principalmente aos sistemas respiratório e nervoso central, além de distúrbios psiquiátricos e motores como perda de movimentos e manganismo, que é uma doença crônica normalmente detectada em mineradores e fundidores de manganês [17]. A Agência para substâncias tóxicas e registro de doenças (do inglês – *Agency for toxic substances and disease registry* - ATSDR) cita uma série de outros efeitos como respiratório, cardiovascular, hematológico, hepático, musculoesquelético, endócrino e outros [35].

4 MÉTODOS DE MICROEXTRAÇÃO

As microextrações originaram-se com a miniaturização das técnicas de extração, quando passaram a ser utilizados volumes em escala de microlitros. Dessa forma, a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) originou a

microextração líquido-líquido (LLME, do inglês *liquid-liquid microextraction*) ou microextração em fase líquida (LPME, no inglês *liquid phase microextraction*), e a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase microextraction*) originou a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*). A partir daí diversas outras técnicas foram desenvolvidas com base em LLME e/ou SPME, variando por exemplo os tipos de fase, de agitação e de separação da fase enriquecida. Entre as grandes vantagens em utilizar a microextração, a principal é contribuir com o desenvolvimento de uma química mais verde, em que pouquíssimo ou nenhum reagente tóxico é descartado [3,36].

4.1 Microextração em fase sólida

Foi proposta pela primeira vez em 1990 por Arthur e Pawliszyn, para microextração de 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno e tetracloroetano em amostras de água, usando um suporte de sílica fundida dentro de uma seringa, para análise por cromatografia a gás [37].

A SPME consiste na sorção do analito em um suporte sólido para separá-lo da amostra. Para a análise é comum colocar um solvente em contato com o sistema para dessorvê-los (solvente extrator), e então o equipamento analisa este solvente extrator enriquecido [38,39].

Uma das grandes vantagens da SPME é a facilidade de separar uma fase sólida (o suporte extrator) de uma fase líquida (a amostra), enquanto que na LLME é necessário separar duas fases líquidas (fase extratora + amostra), o que dificulta o processo, podendo resultar em menores limites de detecção se as fases não forem separadas completamente. Os principais requisitos para obter boas extrações é que haja afinidade entre o analito e o suporte sólido e que o analito seja dessorvido quando necessário [40]. Este último não é uma regra geral, pois algumas metodologias permitem fazer análise direta do suporte sólido enriquecido, a depender da técnica de análise [41-43].

As metodologias de SPME podem ser classificadas como batelada ou fluxo, sendo que o último pode ser ainda classificado como fluxo *on-line* ou *off-line*. A análise em linha (*on-line*) é uma alternativa que pode aumentar a precisão e a frequência analítica do método. Na microextração em linha, a amostra passa por uma coluna que retém os analitos que são, em seguida, eluídos diretamente para o

equipamento [44], enquanto que em batelada e em fluxo off-line pode ser necessário que o operador realize a separação das fases manualmente ou que alguma outra etapa de separação seja incluída.

Berton e Wuilloud (2011) [44] utilizaram o florizil como material da microcoluna para pré-concentração on-line de íons de Co já complexados com 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR). De forma semelhante, Martinis et al. (2009) fizeram pré-concentração online de Cd em embalagens plásticas de alimentos, usando uma microcoluna preenchida com sílica gel. O analito foi previamente complexado com 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) e misturado com surfactante para que o complexo de Cd não precipitasse em meio aquoso antes da extração, sendo necessário agitação magnética de aproximadamente 5 segundos [45].

A Tabela 6 mostra alguns trabalhos encontrados na literatura utilizando diversas fases sólidas.

Tabela 6 – Exemplos de trabalhos encontrados na literatura envolvendo SPME

Analito	Amostras	Detector	Complexante/modificador	Fase sólida	Vol amost	FE	LD	Refer.
Zn Cd Mn Ni Cr Pb	Água	LIBS	-	Óxido de grafeno	10 g	-	44 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 24 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 36 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 8,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 21 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[46]
Pd	Ingredientes farmacêuticos ativos	FAAS		GMCNs	10 mL	-	2,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	[39]
Cd	Água	FAAS	Ditizona	Óxido de grafeno/polianilina	10 mL	210	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	[38]
Cu Cd Pb V Cr Mn	Etanol combustível	EDXRF	PAN	CoFe ₂ O ₄	15 mL		0,012 mg L ⁻¹ 0,013 mg L ⁻¹ 0,016 mg L ⁻¹ 0,012 mg L ⁻¹ 0,009 mg L ⁻¹ 0,011 mg L ⁻¹	[41]
Cr(III) Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II) Pb(II)	Água	EDXRF	5-Br-PADAP	Óxido de grafeno	50 mL	-	0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	[42]
Cd	Plantas comestíveis	SQT - FAAS	-	Fe3O4-quitosana	8 mL	-	0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$	[47]
Pb(II)	Água e alimento	FAAS	-	Óxido de grafeno	300 mL	300	0,84 $\mu\text{g L}^{-1}$	[48]
Cd	Frutos do mar	FAAS	-	PEI modificada com atapugita	21 g	-	2,5 $\mu\text{g Kg}^{-1}$	[49]
Cd Pb	Água	GFAAS	APDC	Fe ₃ O ₄	15 mL	48	0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	[50]
Pb Cd	Alimento e amostras ambientais	GFAAS	DDTP	SBA-15/CCMet	100 mL	1800 1800	0,2 ng L ⁻¹ 0,5 ng L ⁻¹	[51]
Ge	Água	ICP OES	-	AC@Fe2O3@MnO2	100 mL	503	0,0008 $\mu\text{g L}^{-1}$	[52]

Hf						415	0,0100 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Mo						396	0,0060 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Nb						470	0,0200 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Sb						660	0,0100 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Sn						785	0,0020 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ta						490	0,0020 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Te						842	0,0080 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ti						920	0,0004 $\mu\text{g L}^{-1}$	
W						564	0,0060 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Zr						675	0,0100 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cu	Alimento	ICP-AES	-	Fe ₃ O ₄ /HAP/GQDs	10 mL	39,2	0,58 $\mu\text{g L}^{-1}$	[53]
Pb	Água e plantas	FAAS	ETDA	mag-MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	10 mL	50	3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	[54]
Cu						35	1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ti(II)	Água, unha, cabelo, repolho e minério de ferro	FAAS	DB18C6	ferrofluido	150 mL	298	0,85 $\mu\text{g L}^{-1}$	[55]
As(II)	Água e urina humana	ETAAS	-	NH ₂ -UVM7	10 mL	100,5	11 ng L ⁻¹	[56]
As(V)								
As total								
Cd(II)	Água, urina, plasma, cabelo, unha, saliva	MS - FAAS	-	Mg-Al-AHNDALDH	10 mL	40	0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	[57]
Cr(VI)							1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Pb(II)							2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Co(II)							2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ni(II)							2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cd	Água e vegetais	ICP-MS	-	agarose-g-PMMA	50 mL	100	1,8 ng L ⁻¹	[58]
Ni							0,9 ng L ⁻¹	
Cu							0,6 ng L ⁻¹	
Zn							1,5 ng L ⁻¹	
Pb(II)	Suco de frutas e biofluidos	MS- FAAS	BAAED	Nanotubo de carbono	10 mL	30	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	[59]
Cd(II)						31	0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ni(II)						30	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cr(III)						30	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Co(II)						29	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Co	Água	FAAS	PAN	Zn(OH) ₂	40 mL	20	2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	[60]
Ni						20	1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	

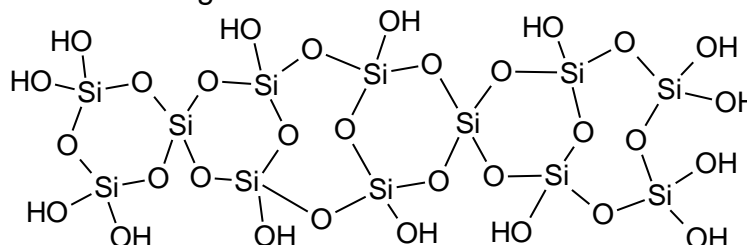
Cu						20	1,5 µg L ⁻¹	
Pb(II) Cd(II)	Água e soro humano	ETAAS	-	G-CL	2 mL	20	0,070 µg L ⁻¹	[61]
Ag	Água, frutas e peixe	FAAS	-	Benzofenona	15 mL	62	0,8 µg L ⁻¹	[62]
Cd						78	0,007 µg L ⁻¹	
Ni	Água e alimento	ICP-MS	DDTC	Fe ₃ O ₄	5 mL	79	0,009 µg L ⁻¹	[63]
Cu						81	0,017 µg L ⁻¹	
Pb	Água	FAAS	PAN	1,4-diclorobenzeno	50 mL	50	1,3 µg L ⁻¹	[64]
Pb	Água e suco de frutas	FAAS	Ditizona	Benzofenona	15 mL	137,1	1,2 µg L ⁻¹	[65]
Cd						299,3	0,2 µg L ⁻¹	
Co						2242	0,08 µg L ⁻¹	
Ni	Água	EDXRF	APDC	Grafeno	50 mL	2440	0,07 µg L ⁻¹	[66]
Cu						2553	0,08 µg L ⁻¹	
Pd						418	0,20 µg L ⁻¹	
Cd	Água	TXRF	APDC	Nanotubos de carbono	20 mL	-	1,0 µg L ⁻¹	[67]
Pb							2,1 µg L ⁻¹	
Cr(III)	Água e sedimento de rio	ICP OES	p-dimetilaminobenzaldeído (modificador)	Sílica gel	10 mL	125	1,10 µg L ⁻¹	[68]
Cu(II)							0,69 µg L ⁻¹	
Ni(II)							0,99 µg L ⁻¹	
Pb(II)							1,10 µg L ⁻¹	
Zn(II)							6,50 µg L ⁻¹	
Pb(II)	Água	FAAS	Aminotioamidoantraquinon (modificador)	Sílica gel	5 mL	-	22,5 µg L ⁻¹	[69]
Cu(II)							1,00 µg L ⁻¹	
Ni(II)							2,90 µg L ⁻¹	
Co(II)							0,95 µg L ⁻¹	
Cd(II)							1,10 µg L ⁻¹	

MS-FAAS: Espectrômetro de absorção em chama com micro amostrador; PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol; SQT - FAAS: Espectrometria de absorção atômica com chama com tubo de quartzo acoplado; APDC: pirrolidina ditiocarbamato de amônio; agarose-g-PMMA: agarose modificada com poli (metil metacrilato); BAAED: bis-(acetilacetona)-etilenediimina; G-CL: Grafeno-clinoptilolite híbrido; DDTC: dietilditiocarbamato; 5-Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol; SBA-15/CCMet: triazina funcionalizada com metformina; DDTP: dietilditiofosfato; AC@Fe₂O₃@MnO₂: Activated carbon-coated iron oxide @ manganese oxide nanoparticles; Fe₃O₄/HAP/GQDs: Fe₃O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots; mag-MoS₂-Fe₃O₄: adsorvente magnético de disulfeto de molibdênio; GMCNs: glutaraldeído *cross-linked* nanopartículas magnéticas de quitosana; PEI: polietilenoimina; DB18C6: dibenzo-18-crown-6; NH₂ UVM7: nanopartículas mesoporosas de sílica bimodal funcionalizada com amina; Mg-Al-AHNDA-LDH: hidróxidos duplos em camada com 4-amino-5-hidroxil-2,7-naphthalendisulfonic acid monosodium salt interlayer anion.

4.1.1 Sílica gel

A sílica gel é utilizada como uma importante fase sólida. Carvalho (2013) determinou Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn em amostras de água, a partir de uma pré-concentração em 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) imobilizado em sílica funcionalizada C18. Na etapa de eluição, apenas os íons metálicos são removidos da fase sólida [70]. Em contrapartida, Martinis et al. (2009) removeram os complexos de Cd-5-Br-PADAP da sílica na etapa de eluição [45]. Em ambos os casos, a retenção do complexante ou dos complexos na sílica deve-se aos grupos funcionais silanol presentes nas superfícies da sílica gel, como mostra a Figura 1. Grupos funcionais dos complexantes ligam-se às hidroxilas da sílica, podendo formar fortes ligações de hidrogênio, cujo comportamento varia de acordo com o pH do meio, ou seja, pela presença ou não de íons H^+ na solução. Por haver uma desigual distribuição dos grupos silanol pela superfície [44,70], o controle da sorção dos analitos diretamente nos grupos funcionais seria dificultada.

Figura 1 – Estrutura da sílica gel



Fonte: produção do próprio autor, baseada em Maldaner et al. (2010) [71]

4.2 Microextração líquido-líquido

Dois trabalhos marcaram o início da LLME em 1996: o de Liu e Dasgupta com uma gota de solvente orgânico suspensa em um fluxo de amostra, e o de Jeannot e Cantwell com uma gota de solvente orgânico imersa na amostra [72,73].

Na LLME, microlitros de uma fase com miscibilidade insignificante em água é colocado em contato com a amostra aquosa para extrair os analitos. Em comparação com tradicional LLE, tem a grande vantagem de diminuir a utilização de solventes orgânicos que podem ser prejudiciais à saúde e ao meio ambiente e de ser de simples execução [74].

A LLME é classificada por de la Calle et al. (2015) como sendo de três tipos [75]:

- Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid liquid microextraction*): O solvente extrator fica disperso na amostra e os analitos são transferidos da amostra para as gotículas do solvente;
- Microextração em fase líquida com membranas (Membrane-LLME) ou microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LLME, do inglês *hollow fiber liquid liquid microextraction*) (de acordo com a classificação de Stanisz et al. (2014)): uma gota de fase extratora fica revestida por uma fibra, com a vantagem de aumentar a estabilidade da gota.
- Microextração em gota única (SDME, do inglês *single drop microextraction*): a amostra aquosa é misturada em torno da gota extratora, que deve se manter inteira.

4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva

A grande eficiência do método de DLLME deve-se pela grande superfície de contato entre as duas fases, que aceleram e aumentam o processo de transferência de analitos [76]. Uma forma tradicional de gerar a dispersão é utilizar um solvente orgânico com alta polaridade (chamado de solvente dispersor), com interação tanto com a água, como com o solvente extrator. O solvente extrator é primeiramente solubilizado no dispersor e esta solução é adicionada na amostra aquosa. A dispersão é formada imediatamente após a injeção. Como solvente dispersor, utiliza-se bastante etanol, acetona e metanol [77-79]. Uma vantagem desse tipo de metodologia é a facilidade para formar a dispersão e uma desvantagem é a necessidade de mais um solvente orgânico.

Leong et al. (2014) classifica algumas outras formas de gerar a dispersão entre as fases, como alternativa para o uso do solvente dispersor [80]:

- Agitação manual: após adicionar todos os reagentes no tubo, este é agitado manual e vigorosamente [81];
- Assistida por ultrassom (UA, do inglês *ultrasound-assisted*): as ondas de ultrassom passando pela mistura, provocam a formação das gotículas do solvente extrator, dispensando a necessidade do solvente dispersor [82].

- Assistida por surfactante (SA, do inglês *surfactante-assisted*): O surfactante tem o mesmo efeito do solvente dispersor, separando a gota do solvente extrator em pequenas partes. Neste tipo de metodologia costuma ser necessário pelo menos uma pequena agitação, para garantir o contato [45].
- Assistido por vórtex (VA, do inglês *vortex-assisted*): da mesma forma que US, apenas a agitação no equipamento é suficiente para formar e misturar as gotículas [83].
- Assistido por micro-ondas (MA, do inglês *microwave-assisted*): No método proposto por Xiao e Zhang (2012), a fase extratora é formada dentro do tubo de digestão em micro-ondas, sendo que um dos reagentes é adicionado antes da digestão e o outro depois. A fase extratora utilizada foi um líquido iônico, que é eficiente em absorver e transferir energia de micro-ondas [84].
- Assistida por ar (AA, do inglês *ar-assisted*): na AA-DLLME utiliza-se uma seringa vazia para agitar a solução, fazendo movimentos de aspiração e injeção com o êmbolo da seringa na amostra contendo a fase extratora [85];

A Tabela 7 mostra alguns trabalhos publicados recentemente realizando DLLME para extração de íons metálicos.

4.2.2 Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar

A AA-DLLME é um método de formação da dispersão simples, que dispensa o uso do solvente orgânico e de aparelhos ou equipamentos adicionais. É necessário apenas uma seringa de vidro para evitar contaminação e para que não seja atacada pelo solvente extrator. A AA-DLLME ainda foi pouco explorada, sendo que poucos artigos foram encontrados na literatura para a pré-concentração de íons metálicos. A Tabela 8 mostra alguns desses artigos e a Figura 2 mostra de forma esquemática o modo de agitação da AA-DLLME.

Tabela 7 - Trabalhos recentes publicados envolvendo diversos métodos de dispersão em DLLME

Analitos	Amostra	Análise	Solvente extrator	Dispersão	Vol amost.	FE	LD	Ref
Cd Pb	Vinho	ETAAS	LI	Vórtex	2 mL	-	0,01 µg L ⁻¹ 0,08 µg L ⁻¹	[45]
Cd	Água	SQT-FAAS	Clorofórmio	Etanol	8 mL	-	0,5 µg L ⁻¹	[77]
Ni(II)	Água e alimento	ETAAS	Clorofórmio	Acetona	4,5 mL	173	0,03 ng L ⁻¹	[78]
Ni						211	0,03 µg L ⁻¹	
Co						210	0,03 µg L ⁻¹	
Cd	Água	CL-UV	LI	Ultrassom	15 mL	209	0,03 µg L ⁻¹	[82]
Cu						207	0,02 µg L ⁻¹	
Pb						211	0,02 µg L ⁻¹	
Pb	Água	UV-VIS	1-undecanol	Assistido por ar	5 mL	-	3,4 µg L ⁻¹	[85]
Cd	Água	FAAS	LI	Vórtex	10 mL	94	0,5 µg L ⁻¹	[86]
Cu						85	0,3 µg L ⁻¹	
Hg org. Hg inorg. Hg total	Sangue	GF AAS	[DMIM]Cl/1-undecanol (1:2)	Vórtex	2 mL	112	0,1 µg L ⁻¹	[87]
Hg						114	0,03 µg Kg ⁻¹	
Pb	Solo e vegetais	GF AAS	[DMIM]Cl/1-undecanol	Vórtex	10 mL	172	0,01 µg Kg ⁻¹	[88]
Cd						157	0,01 µg Kg ⁻¹	
Cu(II)	Água e sal de cozinha	GF AAS	1-decanol	Vórtex	10 mL	30	6,6 µg L ⁻¹	[89]
Ni	Amostras fake de joias e cosméticos	FAAS	Clorofórmio	-	-	80	1 µg L ⁻¹	[90]
Co(II)						148	8,0 ng L ⁻¹	
Ni(II)	Água e suco de frutas	GF AAS	1,1,2,2-TCE	Produção de CO ₂	5 mL	139	12 ng L ⁻¹	[91]
Cu(II)						150	6,2 ng L ⁻¹	
Pb	Água e alimento	ETAAS	1-undecanol	Acetonitrila	10 mL	300	0,042 µg L ⁻¹	[92]
Cr(VI)	Água	HR-CS	1-undecanol ou	Aquecimento em	9 mL	26	0,35 µg L ⁻¹	[93]
Cr total		FAAS	LI	banho maria		19	6,7 µg L ⁻¹	
Pb	Água	FAAS	TPS	Borbulhamento de CO ₂	25 mL	78,2	0,560 µg L ⁻¹	[94]
Cd						80,1	0,056 µg L ⁻¹	

Analitos	Amostra	Análise	Solvente extrator	Dispersão	Vol amost.	FE	LD	Ref
Ni Cu Zn	Água e ligas	FAAS	LI	Formação de líquido iônico <i>in situ</i>	10 mL	61,2 61,8 40	0,93 µg L ⁻¹ 0,79 µg L ⁻¹ 0,71 µg L ⁻¹	[95]
In	Água e CRMs	ETAAS	1-undecanol	Etanol	2 mL	62,5	55,6 ng L ⁻¹	[96]
Te	Água	ICP OES	LI + n-hexano	Ultrassom	10 mL	850	0,42 ng L ⁻¹	[97]
Cu	Água	FAAS	1-undecanol	Etanol + agitação manual	10 mL	10	1,84 µg L ⁻¹	[98]
Cd	Água	HG AAS	Clorofórmio	Etanol	8 mL	-	42 ng L ⁻¹	[99]
Fe total	Água e alimento	Anal. Colorim.	Clorofórmio	-	0,5 mL	-	14,1 µg L ⁻¹	[100]
As(III) As(V)	Alimento, sedimento de rio, cigarro e solo	ETAAS	Cloreto de colina-fenol	Ultrassom	25	25	10 ng L ⁻¹	[101]
Pb	Água	FAAS	Tetracloroeto de carbono	Metanol	25	450	0,5 µg L ⁻¹	[79]

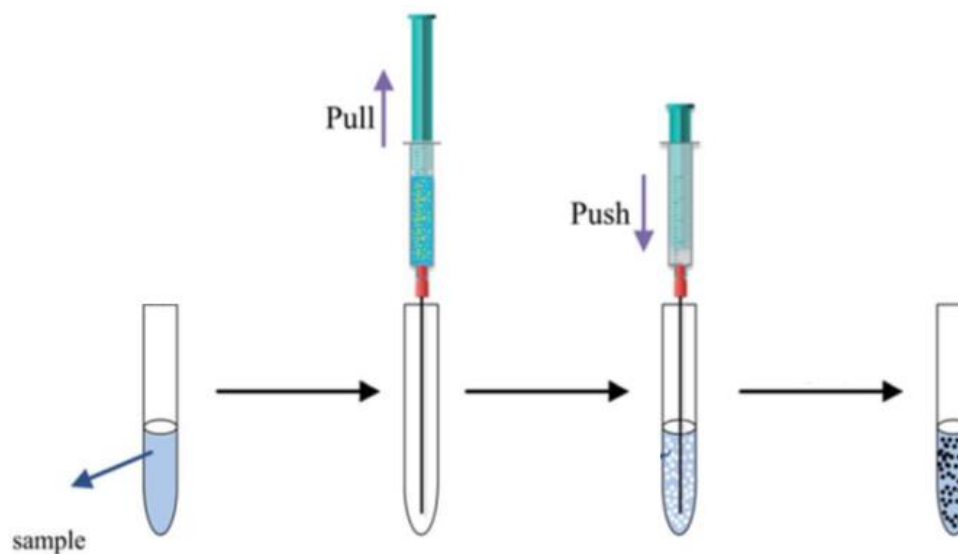
LI: líquido iônico; [DMIM]Cl: cloreto de 1-decil-3-metilimidazolio; 1,1,2,2-TCE: 1,1,2,2-tetracloroetano; TPS: solvente de polaridade ajustável (mistura of 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) e 1-decanol); SQT-FAAS: FAAS com tubo de quartzo; MIL: líquido iônico magnético.

Tabela 8 - Exemplos de trabalhos encontrados na literatura utilizando o método de AA-DLLME

Analitos	Amostras	Análise	Solvente extrator	Nº injeções	FE	LD	Referência
Cr	Água, ar e biológicas	ETAAS	1-undecanol	5 + US	176	0.003 ug L ⁻¹	[102]
Pb	Água e comida	GF AAS	Cloreto de colina fenol	9	60	0,60 ng L ⁻¹	[103]
Co(II) Ni(II)	Água	GF AAS	1,2-dibromoetano	7	171 168	2,3 ng L ⁻¹ 3 ng L ⁻¹	[104]
Pb	Água	FAAS	Tetracloroeto de carbono	8	58	1,36 ug L ⁻¹	[105]
As	Água, solo e sedimentos	GF AAS	Líquido iônico magnético	10	?	0,029 ug L ⁻¹	[106]
Cu	Água	GF AAS	Líquido iônico	4	28	0,5 ug L ⁻¹	[107]
Cu Pb Zn	Água	GF AAS	1,1,2,2-tetracloroetano	8	153 169 166	18 – 26 ng L ⁻¹	[108]

Analitos	Amostras	Análise	Solvente extrator	Nº injeções	FE	LD	Referência
Cd	Água, urina e chá	FAAS	Solvente eutético + trietilamina	5	68	0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$	[109]
Ni					67	0,99 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cu					69	0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Pb					67	0,83 $\mu\text{g L}^{-1}$	

Figura 2 - Representação esquemática da AA-DLLME



Fonte: retirado e adaptado de Du et al. (2018) [107]

Como mostra a tabela, o método exige poucos ciclos de agitação (considerando um ciclo como o movimento de aspiração mais injeção do líquido), que costuma variar entre 5 e 12 ciclos. Ezoddin, Abdi e Esmaili (2016) potencializaram a extração sonicando a amostra depois da agitação assistida por ar [102]. Outra possibilidade seria adicionar solvente dispersor, que aumentaria a dispersão das gotículas na solução aquosa. Este efeito pode ser observado em amostras de bebidas alcoólicas, que já contém o solvente dispersor etanol em sua matriz.

4.3 Uso de complexantes em DLLME

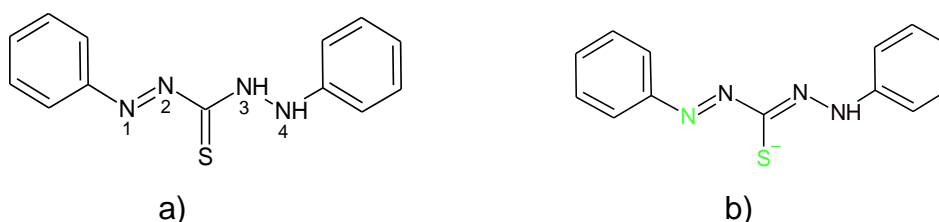
A necessidade de utilizar complexantes em DLLME deve à solubilidade dos íons na amostra aquosa, e baixíssima interação com a fase orgânica. Ao formar um quelato com o íon, o complexante possibilita a partição do metal para a fase orgânica, uma vez que suas as grandes estruturas moleculares, com baixa polaridade, fazem com que sejam solúveis também em solventes orgânicos, ou até mesmo completamente hidrofóbicos. Diversos complexantes costumam ser utilizados em metodologias de microextração, alguns exemplos são encontrados na Tabela 6.

4.3.1 Ditizona

A ditizona (1,5-difenilticarbazona) é um complexante clássico utilizado em pré-concentrações, com uma boa seletividade para íons de cádmio, e alguns outros metais de carga +2, como o Pb(II) [2]. Os átomos de nitrogênio e de enxofre da ditizona possuem pares eletrônicos isolados disponíveis para se ligarem aos íons, os quais possuem deficiência de elétrons. A Figura 3 a) mostra a estrutura da ditizona. Seu efeito quelante varia em função do pH do meio. De acordo com estudo feito por Fu et al. (2016) [110], em meios muito ácidos os íons H^+ presentes no meio protonam os átomos de nitrogênio e de enxofre, diminuindo a capacidade de complexar os íons. Quando se aproxima de pH 4, a quantidade de hidrônios no meio diminui significativamente, aumentando a capacidade complexante. Em pH básico, o hidrogênio ligado ao nitrogênio 3 é extraído, formando uma ligação dupla entre C e N 3, no mesmo momento em que a ligação π entre C e S é rompida e o S acomoda

a carga negativa, como mostra a Figura 3 b). Por esse motivo, é possível que haja uma tendência de, em meios ácidos, a complexação ocorrer com os nitrogênios 1 e 4 (quando a molécula tem menor tensão angular), mas em meios básicos ocorrer com o enxofre e o nitrogênio 1 (já que a carga negativa atrai os íons para si). Os complexos são formados em uma proporção de 2 moléculas de ditizona para 1 íon metálico. Como nem todos os pares eletrônicos isolados na molécula participam da complexação, os pares de alguns átomos ficam disponíveis para interagir com os grupos funcionais de adsorventes sólidos.

Figura 3 – Estrutura molecular a) da ditizona; b) ditizona com indicativo dos átomos ligantes



Fonte: produção do próprio autor, baseada em Fu et al. (2016)

4.3.2 PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol

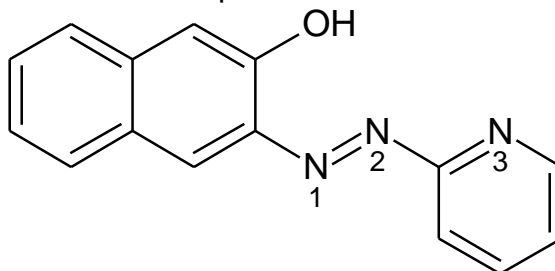
É possível encontrar na literatura diversos trabalhos utilizando PAN em métodos de extração ou pré-concentração, sendo, portanto, um complexante com características bem conhecidas. Recentemente foi demonstrado por Sieidi, Alavi e Jabbari (2018) que para a extração de 1 mol de Cd utilizando PAN, a eficiência da extração aumenta até a quantidade de 2 mol de ligante, a partir daí permanece aproximadamente constante, sugerindo que a razão molar do complexo é de 1:2 (Cd-ligante). Esta razão molar é também sugerida por outros autores para outros íons metálicos, como elementos terras raras e Co [111,112].

Gao et al. (1993) explicam a partir de equilíbrio químico e alguns experimentos a formação dos complexos de PAN com elementos terras raras. É possível estender o raciocínio para outros metais.

PAN tem baixa solubilidade em água por causa de sua grande estrutura molecular com anéis aromáticos nas duas extremidades (Figura 4), apesar disso, tem uma hidroxila que faz forte interação de hidrogênio com a água. Quando

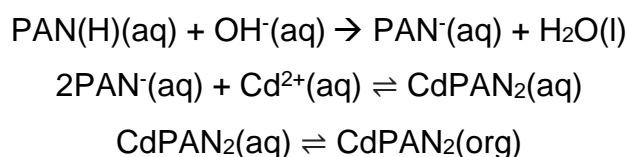
dispersa em meio aquoso ácido, a molécula continua protonada e o complexo com Cd^{2+} ou Mn^{2+} , por exemplo, pode ser formado a partir do oxigênio e do nitrogênio 2. Neste caso o complexo formado teria duas cargas positivas (provenientes do metal) que, somadas à carga da hidroxila protonada, aumentariam a solubilidade do complexo na água e dificultaria a extração.

Figura 4 - Estrutura molecular do complexante PAN



Fonte: produção do próprio autor, baseada em Nascentes et al. (2002) [113]

Disperso em meio aquoso básico, PAN libera um H^+ na água por causa da grande concentração de íons hidroxila no meio. Dois ligantes PAN^- devem neutralizar as cargas positivas dos íons metálicos. O efeito agora é completamente oposto: a tendência é que a solubilidade na água seja ainda mais baixa que o ligante sozinho, e que a solubilidade na fase orgânica seja alta. Diversos trabalhos obtiveram pH da solução da amostra otimizado para valores entre aproximadamente 8 e 10 [92,114,115]. A extração do complexo pode então ser representada com as equações abaixo:



4.4 Pré-concentração em amostras de água e cachaça

Análises de íons metálicos em amostras de água são frequentes por sua grande aplicabilidade em vários campos, podendo provocar contaminação cruzada. As Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8 mostram exemplos de microextrações realizadas em águas, sendo métodos simples que em alguns casos até dispensam a necessidade de outros pré-tratamentos de amostra.

Poucas metodologias de pré-concentração em amostras de cachaça foram encontradas na literatura, o que demonstra haver um conhecimento ainda baixo sobre a composição de metais traços na bebida. A Tabela 9 mostra alguns trabalhos encontrados que desenvolveram metodologias de pré-concentração de íons metálicos em destilados de cana de açúcar (com produção brasileira ou não). Observa-se a baixa variedade de métodos de microextração aplicados, além de alguns trabalhos utilizarem pré-concentrações nas superfícies de eletrodos para análise por voltametria cíclica. Apesar de também serem métodos eficientes, há a possibilidade de aplicar microextrações visando obter limites de detecção ainda menores, para técnicas de análise com baixas sensibilidades para a maioria dos metais tóxicos.

5 DESEMPENHO DOS MÉTODOS DE MICROEXTRAÇÃO

Para avaliar os métodos de microextração, alguns quesitos devem ser analisados. Existem as características analíticas gerais, válidas para praticamente todos os métodos desenvolvidos, e algumas características específicas para os métodos de microextração, sendo as principais e mais citadas em trabalhos científicos o fator de enriquecimento e o índice de consumo.

5.1 Características analíticas gerais

Os parâmetros de desempenho orientados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (2016) devem ser avaliados sempre que forem aplicáveis. Dentre eles [116]:

- **SELETIVIDADE:** apesar do INMETRO orientar dois procedimentos alternativos, a grande maioria dos trabalhos avaliam o efeito da presença de interferentes, usando padrões com e sem o analito e variando outros íons que podem estar presentes no meio [41,117,118,119];
- **LIMITE DE DETECÇÃO (LD):** é estimado pelo método simplificado a partir da curva analítica, que fornece bons resultados para concentrações em nível traço, como a microextração. É calculado em função do desvio padrão (s) da resposta da medida de 10 brancos e do coeficiente angular da curva de calibração (b), como mostra a eq. (1).

Tabela 9 – Metodologias de pré-concentração para análise de metais em bebidas destiladas de cana de açúcar.

Analitos	Análise	Tipo de pré-concentração	Características da fase enriquecida	LD	Vol. Amost.	Ref
Pb Cu Hg	Volt. cíclica	Em superfície de eletrodo	Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica nanoestruturada organofuncionalizada SBA-15	8,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ 12,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ 80,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	[120]
Cu(II)	Volt. cíclica	Em superfície de eletrodo	Eletrodo de ouro modificado com monocamada auto-montada de ácido 3-mercaptopropiônico	1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 mL	[121]
Cu Pb	Volt. SWV	Em superfície de eletrodo	Eletrodo de pasta de carbono modificado com ácido ascórbico e nanotubos de carbono	23,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ 48,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	50 mL	[122]
Cu(II)	DPAAdSV *	Em superfície de eletrodo	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão	$4,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}		[123]
Cu	Volt. cíclica	Em superfície de eletrodo	Eletrodo de pasta de carbono contendo material híbrido iônico organicamente modificado com 3- (2-imidazolin-1-il) propiltriatoxisilano	0,74 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	[124]
Fe Cu Zn	EDXRF	Fase sólida	Filtro de acetato de celulose de 45 μm de diâmetro de poro, para separação dos complexos de APDC com analitos	-	100 mL	[125]
Cu	FAAS	Fase sólida	Quitossana	-	25 mL	[126]
Cu(II) Ni(II)	FAAS	Fase sólida	Gel de sílica cloropropílica modificada com octa(3-aminopropil) octasílesquioxano nanoestruturado	-	100 mL	[127]
Ni	FAAS	Fase sólida	Biosorvente de casca de tangerina	30 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 mL	[128]
Zn	FAAS	Fase sólida	Casca de <i>Moringa oleifera</i>	1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 mL	[129]
Pb(II)	FAAS	Fase sólida	Zeólita sintética do tipo Y de faujasita sódica	2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	6 mL	[130]
Pb(II) Cd(II)	FAAS	HLLÉ **	Ácido pentadecafluorooctanóico	4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	50 mL	[131]

* Differential pulse adsorptive stripping voltammetric

** HLLÉ: Extração líquido-líquido homogênea.

(1)

$$LD = 3,3 \frac{s}{b}$$

- LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ): Também estimado pelo método simplificado a partir da curva analítica. Calculado como 3 vezes LD, ou seja (eq. (2)):

(2)

$$LQ = 10 \frac{s}{b}$$

- FAIXA LINEAR: varia entre o LQ e o um valor máximo, que depende do equipamento e do método utilizado. Os equipamentos costumam trazer a faixa linear para cada metal, mas nos métodos de pré-concentração dificilmente esse valor irá coincidir. Dessa forma, deve-se aumentar as concentrações dos analitos nas amostras a fim de determinar o limite máximo.
- TENDÊNCIA: de acordo com o INMETRO, a tendência é avaliada pela exatidão do método. As formas de avaliar a exatidão são, entre outras: a utilização do material de referência certificado (CRM, do inglês: *certified reference material*) e a realização de ensaios de recuperação.

É interessante utilizar o CRM sempre que possível. Para isso, deve-se calcular a média e a incerteza da amostra e compará-la com os valores do CRM. Uma das formas de comparar é através do erro relativo (ER) como mostra a eq. (3):

(3)

$$ER = \frac{X_{lab} - X_{CRM}}{X_{CRM}} 100$$

Sendo:

X_{lab} : média da amostra obtida experimentalmente;

X_{CRM} : valor do CRM;

Há ainda a possibilidade de comparar o CRM com as medidas realizadas a partir do Teste t não pareado, considerando que o t calculado experimentalmente (t_{exp}) deve ser menor que o t crítico (t_c), que é obtido a partir de $n-1$ graus de liberdade (sendo n o número de replicatas analisadas) e 95 % de confiança. O t_{exp} é calculado como mostra a eq. (4) [132]:

(4)

$$t_{exp} = \frac{(X_{CRM} - X_{exp}) \times \sqrt{n}}{desv\ pad} 100$$

Na impossibilidade de utilizar outros métodos de validação, os ensaios de recuperação costumam ser utilizados e podem ser calculados como mostra a eq. (5). Os valores das recuperações em porcentagem (Rec (%)) dependem, normalmente, da faixa de concentração do analito na amostra. O INMETRO [102] cita como exemplo a faixa de 40 a 120 % para amostras com 1 µg L⁻¹ de analito e 60 a 115 % para amostras com 10 µg L⁻¹ de analito.

(5)

$$Rec (\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_3} 100$$

Sendo:

C₁: concentração na amostra fortificada;

C₂: concentração na amostra não fortificada;

C₃: Concentração adicionada.

- **PRECISÃO:** a precisão costuma ser estabelecida pela razão entre o desvio padrão (s) e a média da medida (\bar{x}) em porcentagem, ou seja, o desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*), como mostra a eq. (6):

(6)

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{x}} 100$$

5.2 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é o parâmetro exclusivo dos métodos de pré-concentração mais utilizado para caracterizar e comparar as metodologias. Pode ser calculado como a razão entre a concentração do analito na fase condensada e a concentração do analito na fase original. Porém, como a concentração na fase enriquecida pode não ser conhecida, é frequentemente utilizada a razão entre o coeficiente angular da equação da reta da curva pré-concentrada (b_c), pelo coeficiente angular da equação da reta da curva aquosa tradicional (b₀), como mostra a eq. (7).

$$FE = \frac{b_c}{b_0} \quad (7)$$

5.3 Índice de consumo

Apesar do FE ser o mais utilizado, ele aumenta com o aumento do volume da amostra, uma vez que maiores volumes terão uma maior quantidade de analito em massa, aumentando assim o coeficiente angular da curva de calibração pré-concentrada. Dessa forma, outro parâmetro de grande importância é o índice de consumo (IC), calculado como a razão entre o volume da amostra (V_a) em mL por unidade de FE, como mostra a eq. (8).

$$IC = \frac{V_a}{FE} \quad (8)$$

CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE MICROEXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO EM LINHA DE CÁDMIO POR FAAS

6 OBJETIVOS

6.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de uma metodologia on-line de extração em fase sólida acoplada à microextração líquido-líquido dispersiva (SPE-DLLME) para pré-concentrar íons de cádmio em amostras de água de rio, torneira, mineral e de bebedouro, a partir de dispersão da fase orgânica contendo ditizona na amostra aquosa, separação em coluna de sílica e análise no espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS).

6.2 Objetivos específicos

- Preparo da coluna de sílica dentro de um tubo capilar conectado a uma bomba peristáltica e ao FAAS;
- Otimização das variáveis tipo e o volume do solvente eluente, o fluxo de retenção e eluição, o pH, tipo e volume do solvente dispersor e a massa do complexante ditizona;
- Validação do método de microextração por CRM e adição e recuperação;
- Coleta e tratamento de amostras de água de rio, torneira, mineral e de bebedouro, e posterior aplicação do método.

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Equipamentos

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) modelo AA240FS (Varian) para as medidas de absorção atômica dos íons de cádmio, com a chama gerada por ar e acetileno; uma lâmpada de cátodo oco multielementar contendo Cd (Varian, Austrália), com comprimento de onda 228,8 nm, com largura da fenda 0,5 nm e corrente de 4,0 mA; bomba peristáltica MPV-500 (Marte), com tubo capilar para bomba peristáltica de PVC solvaflex (Agilent Technologies, Austrália); pHmetro de marca Bel Engineering, modelo W3B; balança analítica Shimadzu (Uni Bloco, modelo AUW220D), com incerteza de 0,1 mg/0,01 mg; filtros de membrana de 0,45 μm , de nitrocelulose (Merck Millipore, Irlanda). Todas as vidrarias foram lavadas com água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω , Sistema de Osmose Reversa OS10LX, da Gehaka), seguido de banho de ácido nítrico 10 %, por no mínimo 24 h. Foram enxaguadas com água ultrapura novamente e secas em temperatura ambiente.

7.2 Reagentes

Soluções foram preparados com água ultrapura. Soluções estoque monoelementares de Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Mn(II) e Cu(II) entre 1 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ foram preparadas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹, todos da marca Qhemis High Purity. Material de referência certificado de água APS 1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA). As soluções tampão foram preparados com acetato de sódio Sigma-Aldrich, ácido clorídrico Biotec. Outros reagentes como ácido nítrico, acetona, etanol e metanol foram da Merck; cloreto de sódio da Sigma-Aldrich; 1,2-dicloroetano e Tricloroetileno da Synth; hidróxido de sódio da Química Moderna; acetonitrila da Vetec e 1,5-difeniltiocarbazona (ditizona). Sílica gel para cromatografia em coluna 0,063 – 0,2 mm / 70 – 230 mesh ASTM (Macherey-Nagel, Alemanha).

7.3 Coleta das águas naturais

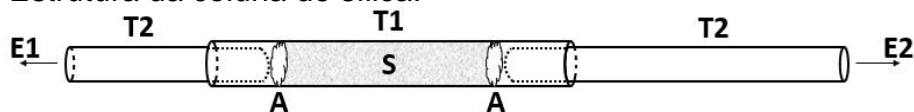
Águas da torneira e de bebedouro foram coletadas na Universidade Estadual de Santa Cruz, enquanto que a água mineral foi comprada em supermercado, todas na cidade de Ilhéus (Bahia). Foram utilizados béqueres para a coleta e o procedimento de pré-concentração foi realizado logo em seguida, dispensando a necessidade de acidificá-las. As águas de rio foram também coletadas na cidade de Ilhéus (Bahia), no Rio Cachoeira. Duas delas na Baía do Pontal, (uma, próximo à construção da nova Ponte e a outra, próximo à Ponte Lomanto Júnior) e a terceira no bairro Salobrinho, na Rodovia BR-415, Ilhéus – Itabuna. Utilizou-se tubos de polipropileno com tampa, ambientados com as próprias águas. As amostras de água de rio foram coletadas a uma distância de aproximadamente 30 cm da superfície, acidificadas a pH de aproximadamente 1,5 e armazenadas. Em laboratório, as amostras foram filtradas com seringa e membranas de 45 µm de diâmetro de poro. As amostras acidificadas tiveram pH elevado à aproximadamente 4 com solução de hidróxido de sódio e tamponadas com tampão acetato à pH 5,5.

7.4 Preparo da coluna de sílica

Para montar a coluna de sílica, foi utilizado um tubo de PVC de 2 mm de diâmetro externo e 4 cm de comprimento. A Figura 5 mostra de forma esquemática a estrutura da coluna depois de pronta: primeiro foi colocado um pequeno pedaço de algodão (A) como um suporte para segurar a sílica (S), em seguida 20 mg de sílica foi também adicionado usando uma ponteira de micropipeta (de 10 – 100 µL) como um funil e, em seguida, mais um pedaço de algodão na outra extremidade, mantendo a sílica fixa dentro da coluna. Para garantir que o algodão, e conseqüentemente a sílica, não saíssem da coluna durante a passagem dos líquidos, um tubo de PVC de diâmetro menor (T2) (de aproximadamente 1,5 mm de diâmetro externo) foi encaixado por dentro de cada uma das extremidades de T1.

Depois de pronta, passou-se pela coluna 2 mL de água ultrapura para remover quaisquer íons presentes, e em seguida 4 porções de 250 µL de acetona, para proporcionar empacotamento da sílica, além da remoção de possíveis compostos orgânicos. Por fim, os dois tubos internos foram novamente ajustados a fim de não permitir que houvesse espaço entre os dois, mantendo a coluna firme.

Figura 5 – Estrutura da coluna de sílica.



A: algodão; E1: extremidade que conecta a coluna com a solução de Cd-dit ou com o FAAS; E2: extremidade que conecta a coluna com a bomba peristáltica; S: sílica; T1: tubo de PVC de 2 mm; T2: tubo de PVC de 1,5 mm aproximadamente

Fonte: produção do próprio autor.

7.5 Procedimento de pré-concentração

Uma alíquota de 5 mL de amostra (ou de padrão a $10 \mu\text{g L}^{-1}$) foi colocada em um tubo de vidro de 10 mL e acrescentado 500 μL de tampão acetato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,5) e 500 μL de solução dispersora contendo o extrator contendo ditizona, formando uma solução completamente homogênea e translúcida. Com a bomba peristáltica, a amostra passou pela coluna de sílica em direção ao descarte, em uma vazão de 6 mL min^{-1} . Depois de passar completamente, o sentido do fluxo da bomba é invertido e ajustado para 4 mL min^{-1} , e 250 μL de acetona passa através da coluna em sentido do FAAS, para a análise do analito.

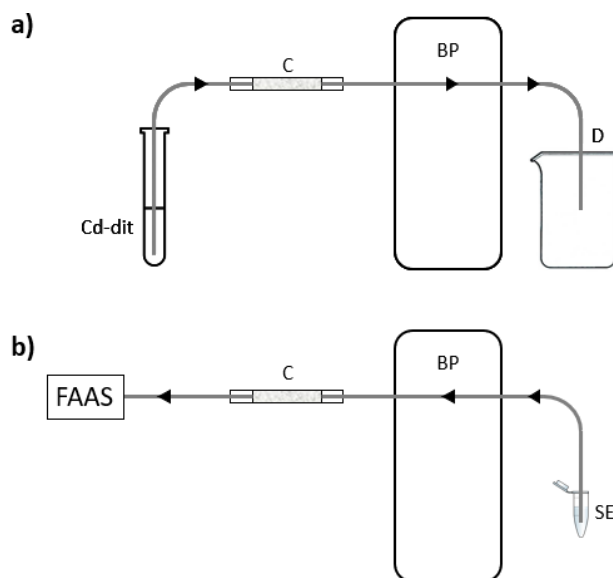
A Figura 6 esquematiza o procedimento da metodologia em duas etapas. Na primeira etapa (Figura 6 a), a bomba peristáltica (BP) força a solução dispersa, contendo os analitos complexados, a passar pela coluna de sílica (C), onde os complexos ficam retidos, enquanto que o restante é descartado (D). Para segunda etapa (Figura 6 b), o sentido do fluxo da bomba é invertido e aspira o solvente eluente (SE) encaminhando-o diretamente para a análise no FAAS.

Para todas as leituras foi utilizada a mesma coluna de sílica, sendo que para passar os padrões e as amostras de água de torneira, mineral e de bebedouro não houve necessidade de limpar a coluna entre cada ciclo. Em contrapartida, foi necessário passar mais 250 μL de acetona depois da leitura das águas de rio para remover excessos de impurezas que permaneciam no meio da sílica.

7.6 Otimização das condições experimentais

Os principais parâmetros foram selecionados com base em dados da literatura [44,45,65,133,134]. Foi importante observar aqueles que influenciam a dispersão da solução e formação de complexos Cd-ditizona como pH, tipo e volume de solvente

Figura 6 - Esquema do procedimento experimental de microextração de Cd na coluna de sílica.



a) Etapa de passagem da amostra/padrão com os reagentes adicionados. b) Etapa de eluição do solvente pela coluna. BP: bomba peristáltica; C: coluna de sílica; Cd-dit: solução contendo os complexos de Cd-ditizona; D: descarte; SE: solvente extrator.

Fonte: produção do próprio autor

dispersor; os que influenciam na retenção do complexo na coluna como taxa de vazão de amostragem e massa de ditizona; e ainda os que influenciam na remoção dos complexos de Cd, como tipo e volume do solvente eluente e vazão de eluição. Foi também estudado o efeito da presença de outros íons na amostra, variando as concentrações de Pb, Ni, Co, Zn, Fe, Al, Ca, Mg, NO_3^- e NO_3^- , e avaliando a absorvância do Cd.

Todos os parâmetros foram otimizados utilizando um volume de 5 mL de solução contendo Cd a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, e ditizona como complexante. De acordo com a bibliografia, a ditizona é eficiente na complexação e separação dos íons de Cd(II) [135]. Inicialmente utilizou-se o etanol como solvente dispersor e 300 μL de tricloroetileno como solvente extrator. A massa de sílica que compõe a coluna foi fixada em 20 mg, que é equivalente a uma coluna de comprimento de 2,1 cm.

O pH foi variado nos intervalos entre 4 e 8,5; sabendo que a ditizona tem seletividade para o analito nessa faixa, o aumento do pH pode aumentar a competição de outros íons presentes no meio, além de poder precipitar o analito

como hidróxido. Para o solvente dispersor foi utilizado uma mistura entre alguns solventes ou ainda apenas um solvente: acetonitrila+tricloroetileno, etanol+tricloroetileno, metanol+1,2-dicloroetano, metanol+tricloroetileno. Enquanto que os volumes variaram na faixa de 300 a 700 μL por amostra.

Para a vazão de amostragem utilizou-se os valores de 2, 4, 5, 6, 8 e 9 mL min^{-1} . A massa da ditizona está diretamente ligada à capacidade da coluna em reter os íons durante a passagem da solução contendo os analitos complexados. Considerando as recomendações para uma cromatografia em coluna, em que a proporção entre a fase estacionária e a substância a ser retida deve ser de o mínimo 25:1 [136], a faixa de massa de ditizona variou entre 0,0125 e 0,1 mg por amostra.

Acetona, etanol e propanol foram avaliados como possíveis solventes eluentes. Os volumes testados para o solvente eluente variaram entre 100 e 400 μL . Enquanto que para a vazão de eluição os valores testados foram de 2, 4, 5 e 6 mL min^{-1} .

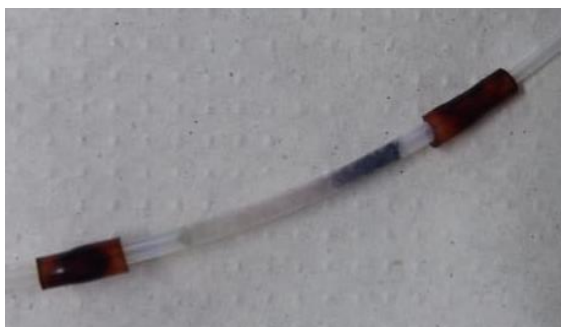
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Otimização

A microextração em linha de cádmio na coluna de sílica, com análise por FAAS, foi otimizada a fim de obter as condições ideais, com as menores quantidades de reagentes, alto fator de enriquecimento e alta frequência analítica. A forma como o sistema foi montado pode possibilitar a utilização de até 4 colunas para extrações simultâneas utilizando uma bomba peristáltica. Havendo outras bombas, pode-se avaliar também a possibilidade de mais colunas. Os parâmetros que mais afetam este tipo de pré-concentração são o tipo e o volume dos solventes extrator, dispersor e eluente, as vazões de amostragem e eluição, o pH, a massa do complexante.

A massa foi fixada em 0,02 g de sílica por dois motivos: primeiro porque massas maiores prejudicavam o fluxo das amostras através da coluna (por mais que as rotações da bomba peristáltica fossem aumentadas, a solução passava com muita dificuldade, forçando e podendo romper os tubos capilares) e segundo porque massas menores iriam diminuir a proporção entre a sílica e as substâncias que ficariam retidas nela, aumentando a chance de perda do analito [136]. Na coluna, Figura 7, é possível observar que os complexos Cd-ditizona (que são caracteristicamente coloridos) ocupam aproximadamente um terço da coluna, havendo grupos funcionais suficientes para reter o maior número possível de complexos, garantindo baixa perda.

Figura 7 – Complexos de Cd-ditizona (parte mais escura) retidos na coluna de sílica de 0,02 g



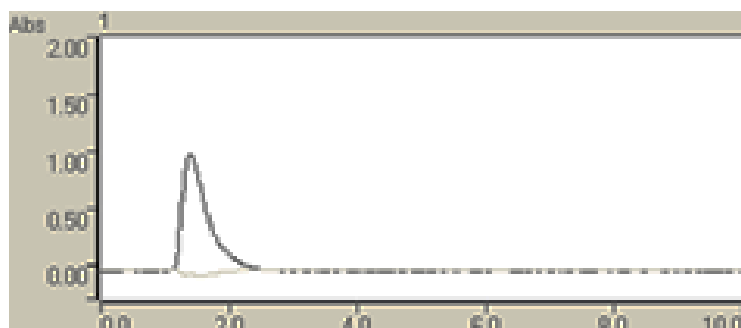
Fonte: produção do próprio autor

Os sinais de absorvância relativa (AR), foram calculados com base na maior absorvância obtida para cada variável, como mostra a eq. (9).

$$AR = A_i/A_0 \quad (9)$$

sendo A_0 a maior absorvância da variável otimizada e A_i a absorvância em cada um dos pontos da otimização. As absorvâncias são baseadas na área do pico em um tempo de leitura de 10 s. As condições foram pré-definidas e as variáveis estabelecidas considerando trabalhos publicados na literatura [44,45,137], e os perfis dos sinais analíticos foram semelhantes aos apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Perfil do pico de Absorvância X Tempo (s) obtido na análise do Cd por FAAS após a otimização das variáveis

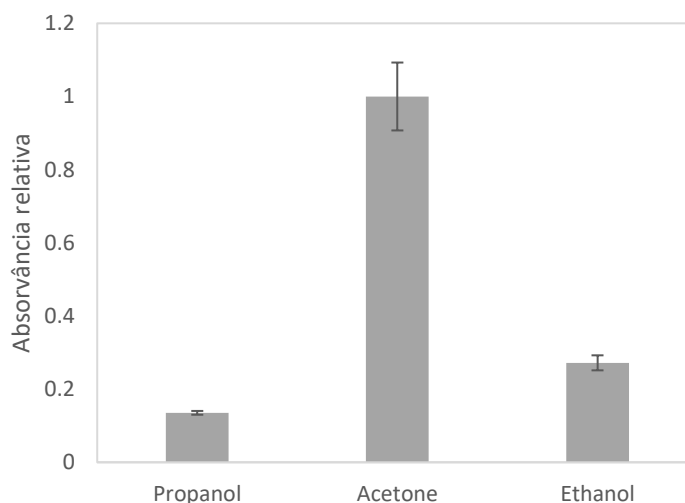


Fonte: produção do próprio autor, extraída do software do espectrômetro de absorção atômica em chama utilizado

8.1.1 Efeito do tipo de solvente eluente

Etanol, acetona e propanol foram avaliados como possíveis eluentes por serem eficientes na dissolução do complexo e por possuírem grupos funcionais hidroxila ou cetona, que formam fortes interações de hidrogênio tanto com a sílica como com a ditizona. A Figura 9 mostra as absorvâncias relativas em função do tipo de solvente. Entre os três solventes, a acetona é o que tem o mais alto momento de dipolo, com maior capacidade de remover os complexos adsorvidos na coluna ao romper as interações de hidrogênio formadas entre nitrogênios da ditizona e grupos silanol, e formando fortes interações de hidrogênio entre o oxigênio da cetona e os hidrogênios dos silanol. Dessa forma, acetona foi usada como solvente extrator.

Figura 9 – Sinais de absorvância ($Abs \pm IC$, 95 % de confiança, $n=3$) em função do tipo do tipo de solvente eluente.

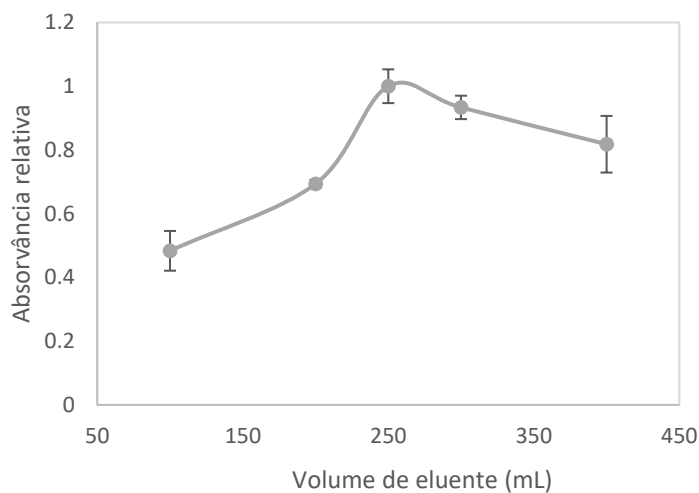


8.1.2 Efeito do volume do solvente eluente

Volumes muito altos de solvente eluente formam soluções mais diluídas, enquanto que volumes muito baixos podem não remover completamente os analitos.

Como mostra na Figura 10, o volume com maior absorvância foi 250 μL , dessa forma, esse volume foi fixado nas demais otimizações.

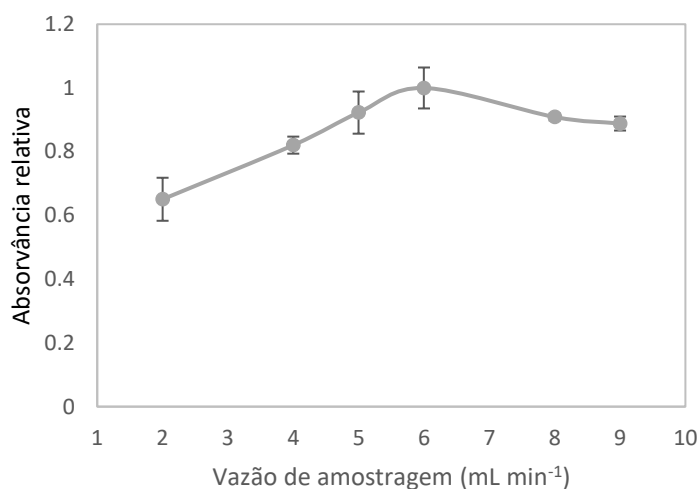
Figura 10 – Variação da absorvância em função do volume do solvente eluente (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).



8.1.3 Efeito das vazões de amostragem e eluição

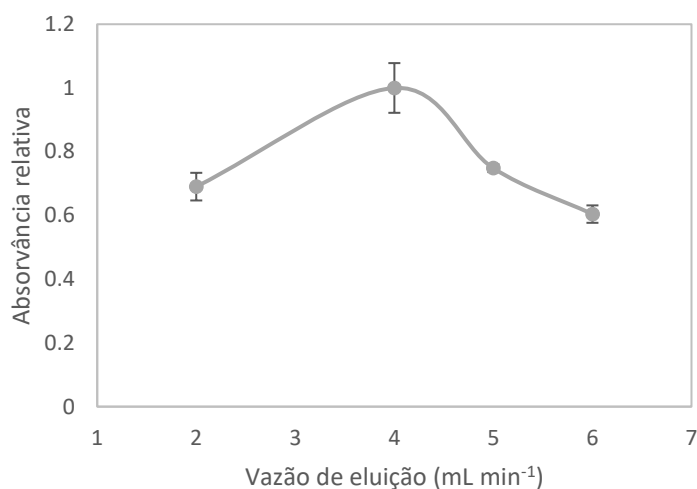
A vazão de amostragem do complexo Cd-ditizona é um fator determinante para a sensibilidade, pois se o tempo de contato entre os complexos e a coluna não for eficiente, prejudica a retenção dos complexos, levando parte dos analitos para o descarte junto com o líquido restante. Como mostra a Figura 11, a vazão que gerou a maior absorvância foi de 6 mL min^{-1} , este foi mantido em todos os testes seguintes.

Figura 11 – Sinais de absorvância em função da vazão de amostragem da amostra contendo Cd-ditizona (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).



A vazão de eluição, por sua vez, deve ser suficiente para arrastar todos os complexos e ao mesmo tempo deve estar de acordo com o fluxo de introdução de amostras do FAAS, pois enquanto à direita da coluna está bomba peristáltica forçando o solvente a passar, o equipamento aspira no outro lado da coluna. De acordo com a literatura, a vazão ótima é um valor entre a vazão ideal no espectrômetro utilizado (que foi 6 mL min⁻¹) e o valor ótimo da vazão de uma eluição sem conectar ao equipamento (que geralmente varia entre 2 e 4 mL min⁻¹) [138]. Como pode ser observado na Figura 12, a vazão ótima foi de 4 mL min⁻¹, o que está de acordo com a literatura, sendo fixada como vazão de eluição.

Figura 12 – Absorvância relativa em função da variação da vazão de eluição, com a vazão do espectrômetro de 6 mL min⁻¹ (Abs ± IC, 95 % de confiança, n=3).

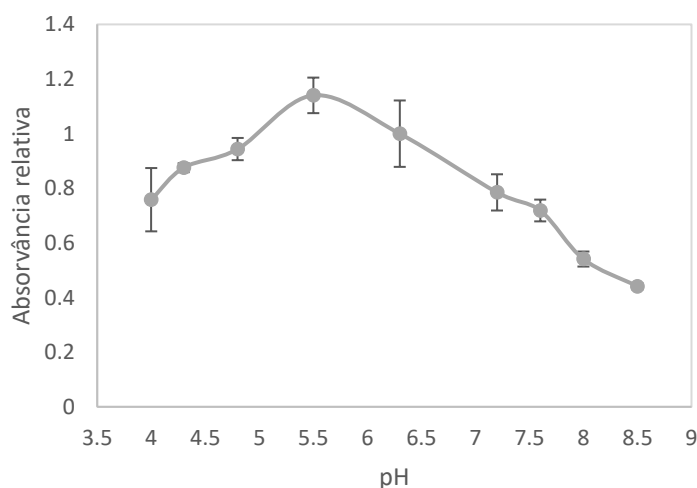


8.1.4 Efeito da variação do pH

O pH da solução varia de acordo com o complexante e com o metal. Como pode ser observado na

Figura 13, o pH ideal para complexar o cádmio foi de 5,5 e foi então definido como pH do experimento. Alguns trabalhos foram encontrados na literatura com valores próximos a esse para os complexos de Cd-ditizona [134,139].

Figura 13 – Absorvância relativa em função do pH (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).

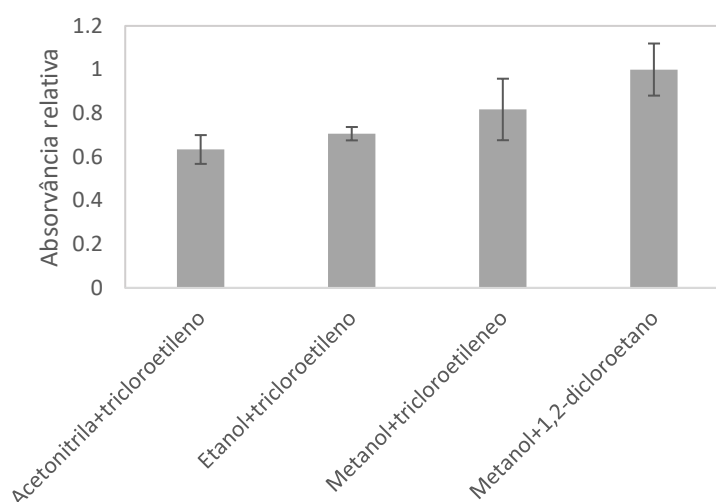


8.1.5 Efeito do tipo de solvente dispersor-extrator

Algumas misturas de solventes foram testadas para avaliar o efeito da dispersão do solvente extrator na fase aquosa, e conseqüentemente no sinal analítico. Foi observado que algumas misturas não formaram dispersão, impossibilitando o contato dos analitos com os complexantes. Entre misturas que formaram a dispersão (especificadas na Figura 14), a que gerou a maior absorvância foi 1,2-dicloroetano em metanol, sendo então usada na metodologia.

No trabalho de Martinis (2009) [45], foi desenvolvido um sistema de pré-concentração de Cd em linha, para análise em FAAS em que o contato entre a solução aquosa e a fase insolúvel ([C4mim][PF6]) foi proporcionado pela adição de um surfactante no meio, sendo também necessário agitar a mistura com barra magnética.

Figura 14 – Variação da absorvância relativa em função do tipo de solvente dispersor-eluyente (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3)



8.1.6 Efeito do volume de solvente dispersor e do volume do solvente extrator

Os volumes utilizados para avaliar o solvente dispersor metanol foram 300, 400, 500, 600 e 700 μ L. A Figura 15 mostra o comportamento da absorvância em função da variação do volume, sendo que o volume ótimo e que foi utilizado nos posteriores experimentos foi de 500 μ L.

Quanto ao solvente extrator, foram utilizados os volumes de 15 a 40 μ L. Como mostra a Figura 16. Observa-se que a diminuição do volume do extrator

diminui significativamente a absorvância, pois provavelmente diminua o contato entre complexante e analito. O volume ótimo obtido foi de 35 μL .

Figura 15 – Variação da absorvância relativa em relação ao volume de solvente dispersor-extrator (Abs \pm IC, 95 % de confiança, n=3).

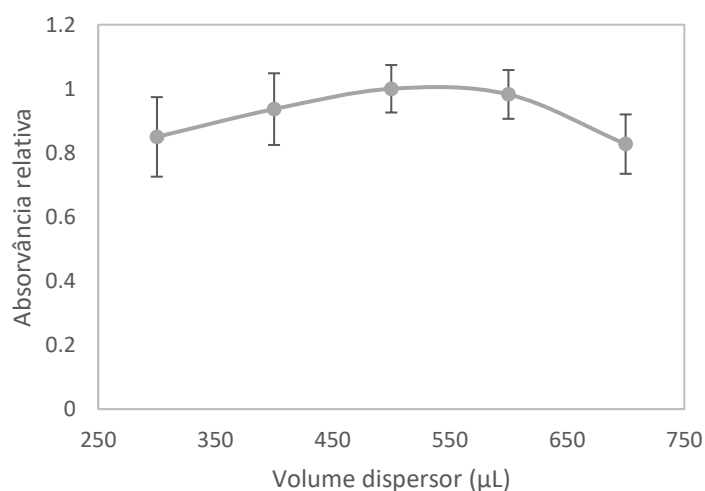
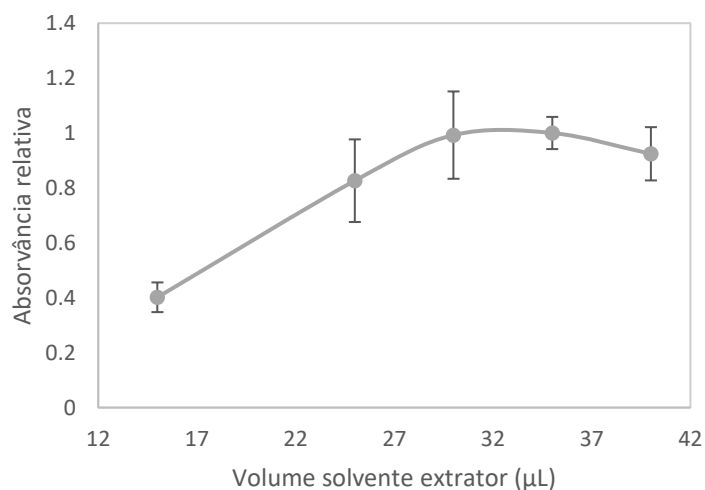


Figura 16 - Variação da absorvância relativa em função do volume do solvente extrator

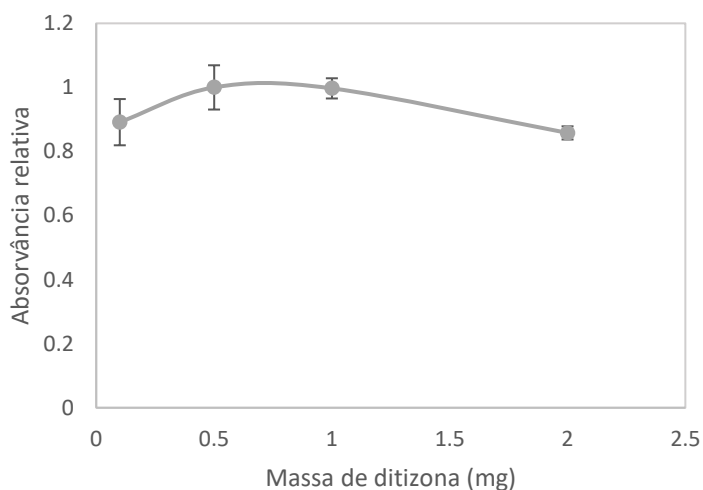


8.1.7 Efeito da massa de complexante ditizona

O controle da massa da ditizona é fundamental para o processo, pois deve conter ditizona suficiente para complexar todo o analito além de possíveis íons coexistentes, que competem com o cádmio nestas condições. Porém não pode ter

uma quantidade muito grande para não saturar a coluna e para não haver desperdício de reagente. A faixa de massas testadas foi escolhida em função desses dois fatores e foram: 0,0125, 0,025, 0,05 e 0,1 mg, sendo que o valor ótimo foi de 0,025 mg para cada 5 mL de amostra, sendo fixada como a massa do complexante para o método.

Figura 17 – Variação da absorvância em função da massa do complexante ditizona



8.2 Características analíticas

Após toda a otimização do método de microextração foi realizada a curva de calibração e os respectivos testes de precisão. Obteve-se equação igual a $Abs = 0,0258C_{Cd} + 0,024$, para uma curva de 8 pontos. O limite de detecção (LD) em foi $\mu\text{g L}^{-1}$, calculado como sendo três vezes o desvio padrão de 10 medições do branco da curva analítica, dividido pelo coeficiente angular da equação da curva analítica. De forma semelhante, o limite de quantificação (LQ) é calculado como $LQ = 10 \cdot \sigma / \text{coef ang}$. LD e LQ foram respectivamente 0,29 e 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$. A faixa linear de trabalho variou de 0,97 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O coeficiente de determinação R^2 , por sua vez, foi igual a 0,9956.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado com a razão entre os coeficientes angulares da curva pré-concentrada e não pré-concentrada. Esta última teve equação da curva de calibração igual a $Abs = 0,0003C_{Cd} + 0,0035$. A curva foi feita a partir da absorvância da área do pico obtido na análise de 250 μL de padrões

com diferentes concentrações. Dessa forma, FE foi igual a 86,0 para um volume de 5 mL de amostra, resultando em um IC igual a 0,06.

A precisão do método foi avaliada a partir dos desvios padrões relativos em porcentagem (RSD %) de 2 pontos da curva, cada um deles com 10 repetições e volumes de 5 mL de padrão. O ponto da curva de $7 \mu\text{g L}^{-1}$ teve RSD de 2,94 %, e o de $49 \mu\text{g L}^{-1}$ teve RSD de 6,28 %.

A Tabela 10 compara as principais características analíticas do presente método com alguns trabalhos envolvendo a pré-concentração de Cd.

Tabela 10 – Comparação entre métodos analíticos de pré-concentração de Cd.

Tipo de microextração	Tipo de método	Volume amostra	FE	IC	Ref
Sistema em linha baseado em RTIL – FAAS	Em linha	20 mL	35	0,57	[45]
IL-DLLME – ETAAS	Em linha	2 mL	20	0,10	[44]
US-assisted-D μ SPE – ETAAS	Batelada	2 mL	20	0,10	[61]
IL-UA-DLLME-SAP – LC-UV	Batelada	15 mL	209	0,07	[82]
MSPME – ICP-MS	Em linha	0,5 mL	23	0,02	[140]
SPE – GFAAS	Batelada	1 mL	18	0,06	[141]
SS-Md μ -SPE – MS-FAAS	Batelada	10 mL	80	0,13	[142]
Microprecipitação – FAAS	Batelada	30 mL	40	0,75	[143]
MSPE – FAAS	Batelada	200 mL	50	4,00	[144]
DES-MNPs – FAAS	Batelada	60 mL	100	0,60	[145]
DLLME - FAAS	Batelada	8 mL	13	0,61	[146]
FIA-SPE-DLLME – FAAS	Em linha	5 mL	86	0,06	Este trab.

Fonte: dados da pesquisa

Observa-se que alguns fatores de enriquecimento mais altos são obtidos com volumes de amostra também altos, como no trabalho de Werner (2018), que apesar de o FE ser 2,4 vezes maior que o do método aqui desenvolvido, o índice de consumo foi muito próximo, uma vez que o volume da amostra foi 3 vezes maior [82].

8.3 Interferências, exatidão e aplicações

A presença de outros íons na matriz foi estudada para avaliar possíveis interferentes. A avaliação foi feita em padrões de 5 mL de Cd a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo todos os reagentes otimizados e variando as quantidades de cada um dos íons de Pb(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Mn(II) e Cu(II). Para os Pb(II), Ni(II), Mn(II) e Fe(III) até as concentrações de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ não interferiram no sinal de Cd. Enquanto que para

Cu(II) e Zn(II) até $100 \mu\text{g L}^{-1}$ não foi suficiente para interferir no sinal. Todas as recuperações variaram entre 94,2 e 114 %, com desvios padrões relativos (RSD) entre 1,43 e 2,26.

A exatidão do método foi avaliada através da análise da amostra de referência certificada de água APS 1071 e por testes de adição e recuperação do analito em amostras de águas de torneira, mineral e de bebedouro. As recuperações e a comparação do material de referência certificado (CRM) APS 1071 são mostradas na Tabela 11. Como recomenda o INMETRO, foi calculado o erro relativo, obtendo valor de 0,6 %. Foi também feito teste t de significância a 95 % de confiança, com 3 graus de liberdade ($n = 4$ repetições do CRM), aplicando a Eq. (4) para o cálculo do t experimental, concluindo que $t_c < t_{\text{exp}}$, e aceitando a hipótese de que não há diferença significativa entre os valores.

Tabela 11 – Adição e recuperação de Cd em amostras de águas naturais.

	Concentração da amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$) ⁽¹⁾	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) ⁽¹⁾	Recuperação (%)
APS 1071	$10 \pm 0,5$	-	$9,94 \pm 0,01$	99,4 ⁽²⁾
Água de torneira	$3,59 \pm 0,23$	5	$9,34 \pm 0,38$	114,9 ⁽³⁾
Água Mineral	$1,88 \pm 0,15$	5	$6,66 \pm 0,45$	95,7 ⁽³⁾
Água de bebedouro	$1,93 \pm 0,33$	5	$6,93 \pm 0,81$	100,0 ⁽³⁾

⁽¹⁾ média \pm incerteza, com 95 % de confiança e $n = 3$ para as adições e recuperações; $n = 4$ para a amostra certificada;

$$\text{(2) } Rec (\%) = \frac{\text{Encontrado} \times 100}{\text{Concentração}}$$

$$\text{(3) } Rec (\%) = \frac{\text{Encontrado} - \text{Concentração}}{\text{Adicionado}} \times 100$$

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de águas de diferentes pontos do Rio Cachoeira: próximo à ponte nova da Baía do Pontal (amostra A), próximo à ponte Lomanto Júnior na Baía do Pontal (amostra B) e no bairro Salobrinho (amostra C), com os devidos tratamentos já mencionados. As amostras da Ponte Nova e do Bairro Salobrinho tiveram concentrações abaixo do limite de quantificação, enquanto que a amostra da Ponte Lomanto Júnior teve concentração de $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 12 – Aplicação do método em amostras de água de rio

Local da coleta	Concentração
Água Baía do pontal - ponte nova	< LQ
Água Baía do pontal - Ponte Lomanto Júnior	$1,19 \mu\text{g L}^{-1}$
Água Salobrinho	< LQ

9 CONCLUSÃO

O método desenvolvido on-line de SPE-DLLME mostrou ser eficiente no aumento da sensibilidade para a análise de íons de cádmio no FAAS com o fator de enriquecimento elevado para o metal, de 86. A otimização dos principais parâmetros, além de ter elevado o fator de enriquecimento, contribuiu para o baixo consumo de reagentes sólidos (na faixa de μg – mg) e líquidos (na faixa de μL), com grande importância tanto para o meio ambiente, quanto para o aspecto financeiro, contribuindo com uma química mais verde, ao utilizar principalmente baixos volumes dos solventes orgânicos. Enquanto que a metodologia em linha mostrou ser uma alternativa eficiente no aumento da frequência analítica, ao ser comparadas com as metodologias em batelada. A precisão do método foi comprovada pelos baixos RSDs obtidos. A exatidão foi avaliada pelos valores de recuperação dentro dos limites estabelecidos para a faixa de concentração do analito nas amostras.

CAPÍTULO 3 – DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR PARA DETERMINAÇÃO EM BATELADA DE CÁDMIO POR FAAS

10 OBJETIVOS

10.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de uma metodologia bielemtar de microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar (AA-DLLME) para pré-concentrar íons de Cd e um segundo analito, sendo selecionado o Mn. Como complexante, PAN foi selecionado para o método.

10.2 Objetivos específicos

- Seleção de valores fixos das variáveis com base na literatura: pH, volume do tampão, concentração da solução de NaCl, concentração de complexante, número de ciclos de agitação com seringa;
- Otimização univariada do tipo de solvente extrator;
- Otimização de mistura das variáveis volume da amostra, volume do solvente extrator e volume da solução de NaCl;
- Validação e aplicação do método de microextração por adição e recuperação;

11 PARTE EXPERIMENTAL

11.1 Equipamentos

Para a realização da metodologia, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) modelo AA240FS (Varian) para análise de cádmio e manganês por uma chama de ar e acetileno, e absorvância calculada por área de pico. Para a excitação dos íons foram utilizadas duas lâmpadas de cátodo oco multielementares, uma contendo Cd e outra contendo Mn. Para a análise de Cd, utilizou-se o comprimento de onda de 228,8 nm, com uma largura de fenda de 0,5 nm e corrente de 4.0 mA; enquanto que para a análise de Mn, o comprimento de onda utilizado foi de 279,5 nm, com largura de fenda 0,2 nm e corrente 4 mA. Para promover a dispersão assistida por ar, foi utilizada uma seringa de vidro de aproximadamente 1,5 mL de capacidade. Foi também utilizada uma centrífuga Solab Científica, SL-700.

11.2 Reagentes

Em todas as etapas utilizou-se água ultrapura (resistividade de 18.2 M Ω). Para o preparo das soluções, foram utilizados padrões de 1000 mg L⁻¹ de Cd, Mn, Pb, Ni, Co, Zn, Fe, Al, Ca e Mg, todos da marca Qhemis High Purity; os sais NaNO₃, KNO₃ e NaCl (Sigma-Aldrich); H₃BO₃ e NaOH (marca Química Moderna) para preparar solução tampão borato de 0,1 mol L⁻¹. Foram também utilizados os solventes orgânicos CH₂CH₂OH (etanol, marca Merck), C₂HCl₃ (tricloroetileno, marca Synth), 1,2-C₂H₄Cl₂ (1,2-dicloroetano, marca Synth), CHCl₃ (clorofórmio) e CH₄ (tetracloroeto de metila). Para o preparo do solvente extrator, utilizou-se o complexante PAN (1-(2-piridilazo)-2-naftol) em C₂HCl₃ a 0,05 %.

11.3 Seleção das amostras

Foram analisadas um total de 5 amostras de cachaça, produzidas em diferentes estados do Brasil e compradas na região do sul da Bahia. Foram escolhidas exclusivamente marcas com produção industrial, destiladas e sem adição de açúcares e saborizantes.

11.4 Procedimento de pré-concentração

Para pré-concentrar os analitos, 5,2 mL de amostra foram adicionados em um tubo de ensaio de vidro de 10 mL, tamponados com 1 mL de tampão borato de pH 8,5 e adicionado 0,7 mL de solução de NaCl a 10 %, seguido da adição de 120 μ L de solvente extrator. Para promover a dispersão, a mistura foi agitada com uma seringa de vidro, ao fazer 6 ciclos de agitação com o êmbolo da seringa. A Figura 18 mostra a seringa utilizada para a agitação e a Figura 19, a amostra depois da agitação . Em seguida, os tubos foram centrifugados durante 3 minutos com 3200 rpm, e duas porções de 40 μ L de fase enriquecida foram separados, cada porção em um eppendorf, para análise por FAAS utilizando a função sequencial rápida. A Figura 20 mostra a gota do solvente extrator depois de centrifugar o tubo contendo a dispersão.

Figura 18 - Seringa utilizada para agitar o solvente extrator na solução da amostra

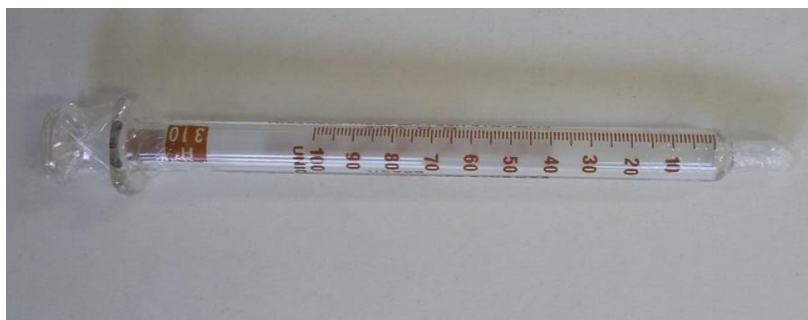


Figura 19 - Dispersão do solvente extrator na solução da amostra após agitação

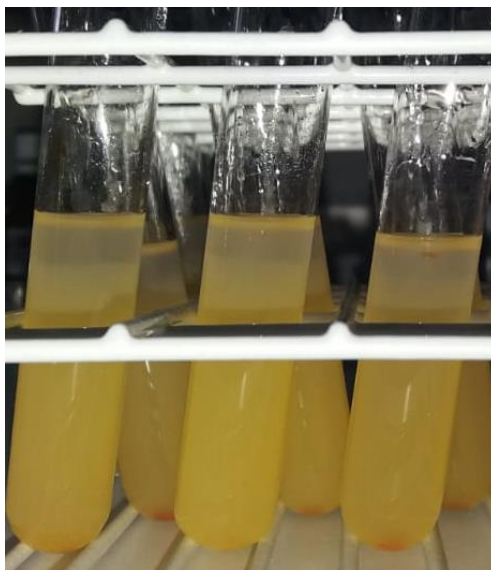
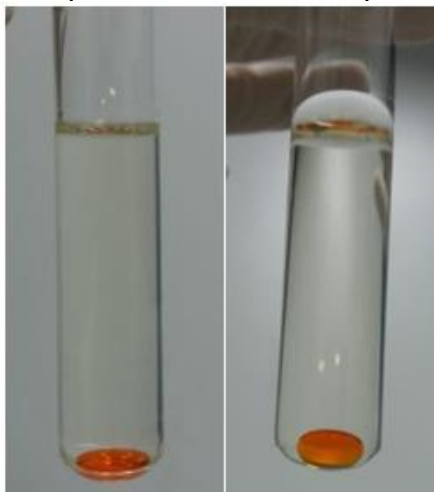


Figura 20 - Solvente extrator separado da amostra após a centrifugação



11.5 Estratégia de otimização

A estratégia utilizada para definir os valores ótimos de cada variável foi separá-las em três grupos: no primeiro apenas as variáveis que já foram muito bem abordadas pela literatura, observando-se que os valores foram reproduzidos por vários autores; no segundo grupo as variáveis que necessitavam de uma otimização de forma univariada; e no terceiro grupo as variáveis que demonstram comportamento de dependência entre si, sendo feita uma otimização de mistura com restrição. A Tabela 13 mostra todas as variáveis que afetam a sensibilidade do método e seus respectivos valores (no grupo 1 são valores fixos e nos outros dois grupos são variações).

Tabela 13 - Valores fixos ou intervalos avaliados para cada variável do método

GRUPO 1: VARIÁVEIS DE PROCESSO COM BASE NA LITERATURA		
Variável	Valor definidos	
pH da amostra	8,5	
Volume do tampão	1 mL	
Concentração de NaCl	10 %	
Complexante	PAN	
Concentração do solvente extrator	0,05 %	
Número de ciclos de agitação	6	
GRUPO 2: OTIMIZAÇÃO UNIVARIADA		
Variável	Tipos avaliados	
Tipo de solvente extrator	Tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorofórmio e tetracloreto de metila	
GRUPO 3: VARIÁVEIS DE MISTURA		
Variável	Restrições inferiores	Restrições superiores
Volume da amostra	3,00 mL	5,92 mL
Volume da solução de NaCl	0,00 mL	2,92 mL
Volume do solvente extrator	0,08 mL	0,15 mL

12 RESULTADOS E DISCUSSÃO

12.1 Otimização

12.1.1 Condições fixas

Por causa de sua grande eficiência, a microextração em fase líquida já foi bastante aplicada e é muito bem fundamentada. Algumas variações diferem as técnicas de LLME, mas a sua essência se mantém, dessa forma é possível se basear na literatura para definir os valores que podem ser usados em algumas variáveis.

O pH da amostra depende basicamente do tipo de complexante utilizado. Seidi, Alavi e Jabbari (2018) complexou Cd com PAN com pH 9, mas demonstrou através do gráfico da otimização que na faixa entre 7 e 10 a variação do sinal analítico era pequena [115]. De forma semelhante, Afshar et al. (2017) pré-concentrou irídio com PAN, observando que a complexação em toda a faixa entre 3,8 e 8,5 foi quantitativa [96]. Essa tendência pode ser observada também em outros trabalhos. Considerando que em pH acima de 7 o complexante encontra-se desprotonado, mas que em pH muito elevado há o risco da precipitação dos íons como hidróxidos, o pH de 8,5 foi definido como ideal para o método aqui desenvolvido.

A solução tampão deve ser adicionada com um volume suficiente para tamponar qualquer amostra de cachaça. Dessa forma, utilizando uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão borato, seu volume foi fixado em 1 mL.

O aumento da concentração salina das amostras ajuda na extração uma vez que diminui a solubilidade do complexo no meio aquoso, forçando sua passagem para as gotículas de fase extratora orgânica. Em metodologias de DLLME os autores avaliam o efeito da concentração de NaCl variando entre aproximadamente 0 e 10 % no máximo. Dessa forma, foi utilizada uma solução de NaCl a 10 %, considerando que depois de adicionada na amostra a concentração será diluída.

A concentração do complexante no solvente extrator costuma ter um efeito menos significativo. O valor ótimo deve ser suficiente para complexar a maior quantidade possível de analitos e ainda alguns possíveis interferentes no meio, mas não pode ser muito alta ao ponto de ultrapassar a capacidade de solubilidade do solvente extrator. Dessa forma foi mantido o valor de 0,05 % de PAN em tricloroetileno.

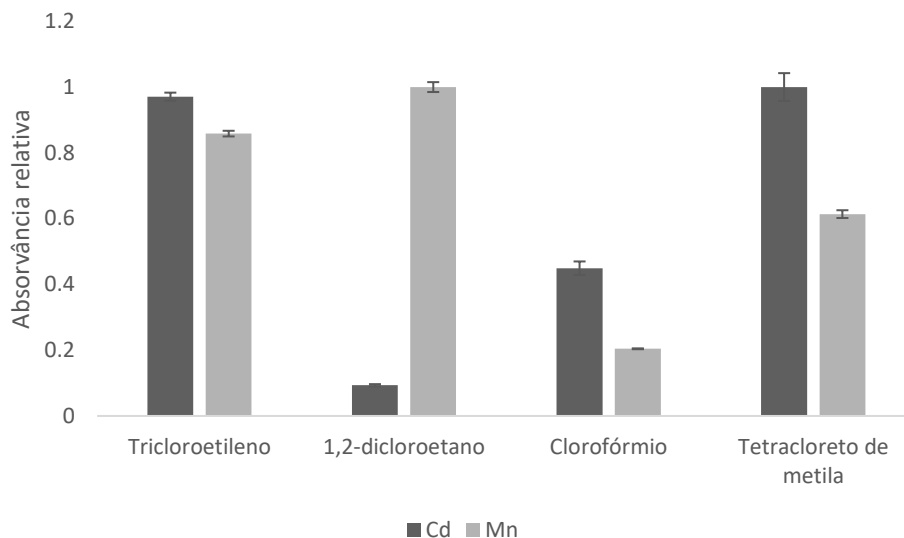
Apesar da quantidade de trabalhos de microextração de íons metálicos assistida por ar ser ainda muito pequena, pode-se observar que o número de ciclos de agitação varia principalmente entre 4 e 12 [85,107]. Metodologias convencionais de DLLME utilizam um solvente dispersor para promover a dispersão, que costuma ser etanol ou metanol a aproximadamente 10 % na amostra. Como em cachaça o etanol já está presente, não há necessidade de realizar uma quantidade grande de ciclos de agitação, pois o etanol contribui para a formação da dispersão. Dessa forma, foram utilizados apenas 6 ciclos de agitação no presente método.

12.1.2 Otimização univariada do tipo de solvente extrator

O efeito do tipo de solvente extrator foi avaliado individualmente, uma vez que pode ser observado uma variação muito grande de possibilidades deste solvente. Foram testados tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorofórmio e tetracloreto de metila para Cd e para Mn. Como pode ser observado na Figura 21, o solvente que gera maior absorvância para Cd é tetracloreto de metila, enquanto que para Mn é o 1,2-dicloroetano. A escolha de qualquer um desses dois solventes comprometeria a sensibilidade do outro, pois o tetracloreto de metila gera um sinal relativamente baixo para Mn e 1,2-dicloroetano gera um sinal muito baixo

para Cd. Por outro lado, o tricloroetileno é o solvente com segundo maior sinal para os dois metais, sendo então escolhido como solvente extrator.

Figura 21 - Variação das absorvâncias em função do tipo de solvente extrator



12.1.3 Otimização de mistura com restrição

As variáveis volume de amostra, volume de solução de NaCl e volume de solvente extrator foram avaliadas em conjunto por demonstrarem um comportamento de dependência entre si.

Considerando o volume total estabelecido para a mistura de 6 mL, foi necessário restringir os limites para a extração ocorrer de forma eficiente. Por exemplo, é impossível que os volumes da amostra e do solvente extrator sejam zero, porém isso é possível para o volume de solução de NaCl; o volume do solvente extrator não pode ser muito alto pois comprometeria o fator de enriquecimento, dessa forma manteve-se a faixa estudada em torno de microlitros, como vários autores costumam utilizar; e o volume da amostra variou entre 3 e 5,92 mL, considerando que muitas metodologias de DLLME utilizam volumes de amostra dentro dessa faixa [85,91].

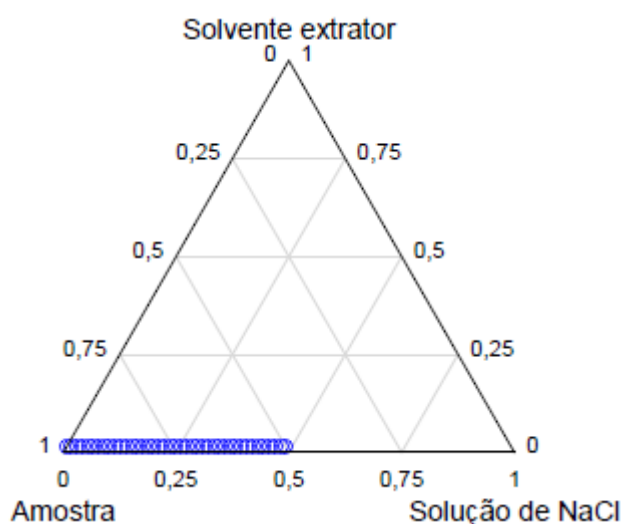
A Tabela 14 mostra a matriz experimental gerada pelo software Statistica, sendo que todos os experimentos foram realizados em duplicata (corridas de 1.2 até 9.2). As duas últimas colunas são referentes às absorvâncias obtidas para cada analito.

Tabela 14 - Matriz experimental obtida para o planejamento de mistura com restrição

Corrida	Amostra	Solução NaCl	Solvente extrator	Abs Cd	Abs Mn
1	5,920	0,000	0,080	0,271	0,013
2	3,000	2,920	0,080	0,312	0,014
3	5,850	0,000	0,150	0,326	0,017
4	3,000	2,850	0,150	0,307	0,017
5	5,885	0,000	0,115	0,398	0,025
6	3,000	2,885	0,115	0,239	0,014
7	4,460	1,460	0,080	0,339	0,027
8	4,425	1,425	0,150	0,366	0,024
9	4,442	1,442	0,115	0,320	0,027
1.2	5,920	0,000	0,080	0,232	0,012
2.2	3,000	2,920	0,080	0,347	0,016
3.2	5,850	0,000	0,150	0,291	0,021
4.2	3,000	2,850	0,150	0,345	0,020
5.2	5,885	0,000	0,115	0,377	0,024
6.2	3,000	2,885	0,115	0,220	0,018
7.2	4,460	1,460	0,080	0,376	0,021
8.2	4,425	1,425	0,150	0,358	0,027
9.2	4,442	1,442	0,115	0,336	0,030

A Tabela 13 mostrou os limites mínimo e máximo para cada variável. É possível representar esses limites delimitando região experimental como mostra a Figura 22, na parte azul. A região avaliada é pequena por causa dos volumes máximo e mínimo do solvente extrator, que são também muito baixos.

Figura 22 - Região de avaliação delimitada pelos valores máximo e mínimo de cada uma das variáveis de mistura



Os resultados foram apresentados usando a desejabilidade global, uma vez que possibilita a otimização simultânea de múltiplas respostas (neste caso a

absorvância de Cd e a absorvância de Mn). O valor de desejabilidade varia no intervalo de 0 a 1, sendo que é maximizado quanto mais se aproximar de 1 [147], e foi obtido pelo software um valor de 0,8967.

A validação do modelo matemático é necessária para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, ou seja, garante que ele realmente esteja descrevendo o comportamento dos valores experimentais [148]. A validação foi então feita pela análise de variância (ANOVA), a 95 % de confiança, sendo que os modelos linear, quadrático, especial cúbico e cúbico foram avaliados, e apenas o modelo cúbico demonstrou ser satisfatório, com R^2 de 0,9438 e R^2 ajustado de 0,8940. Para isso, verificou-se o valor de F da regressão, como recomenda a literatura, comparando o F tabelado (3,230 – com 8 e 9 graus de liberdade) com o F calculado (18,17), sendo o F calculado maior que o tabelado, que indica que a regressão é significativa ao nível de confiança de 95 % [149].

As proporções das variáveis independentes foram então otimizadas em valores de 5,20 mL de amostra, 0,70 mL de solução de NaCl a 10 % e 0,12 mL do solvente extrator contendo PAN. A Figura 23 mostra a superfície de resposta obtida para um modelo cúbico, enquanto que a Figura 24 mostra o contorno após otimização.

Figura 23 Superfície de resposta feita a partir das otimizações por mistura

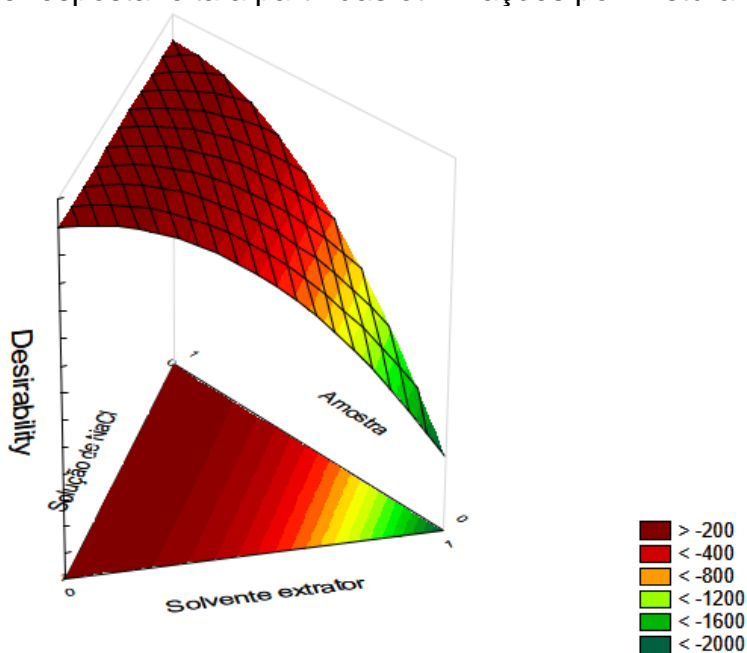
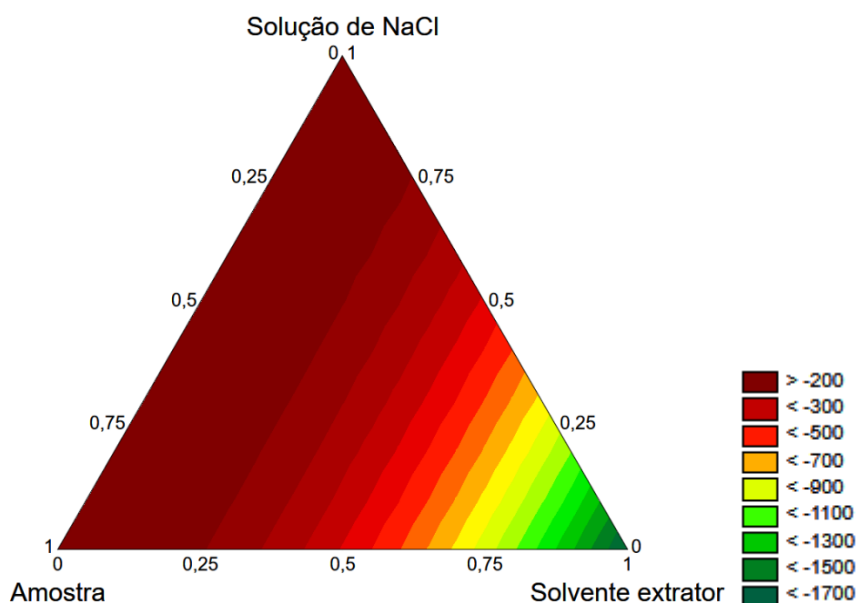


Figura 24 - Gráfico de contorno obtido



12.2 Características analíticas

Após toda a otimização do método, a curva de calibração pré-concentrada obtida para Cd foi de $Abs = 0,0158C_{Cd} + 0,0333$ e para Mn $Abs = 0,0011C_{Mn} - 0,0142$, enquanto que as curvas sem pré-concentrar foram $Abs = 0,0002C_{Cd} - 0,0009$ e $Abs = 0,00006C_{Mn} - 0,0033$. FE, IC e R^2 foram respectivamente 78,9, 0,07 e 0,9951 para Cd e 18,4, 0,28 e 0,9911 para Mn.

Os limites de detecção (LD) foram calculados a partir de 10 medidas do branco, considerando $LD = 3\sigma/\text{coef.ang.}$, sendo σ o desvio padrão das medidas, como recomenda o INMETRO [102]. Para Cd e Mn os LDs foram respectivamente 0,51 e 1,64 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que as linearidades máximas foram de 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Os desvios padrões relativos (RSD %) calculados a partir de 10 medidas, como recomenda o INMETRO, foram calculados para os pontos de 5 e de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os dois metais. Para Cd, foram 0,97 % e 6,61 % e para Mn 2,84 % e 4,55 % respectivamente.

12.3 Interferentes, exatidão e aplicações

Os íons presentes nas amostras que podem interferir no método foram também avaliados. A Tabela 15 mostra a concentração mínima a partir da qual os íons começam a interferir na extração dos analitos. Para Cd observou-se que Pb e Ni não interferem mesmo se estiverem a 0,5 mg L⁻¹. Concentrações mais altas não foram avaliadas para esses dois interferentes uma vez que é muito improvável que eles constituam a cachaça com mais de 0,5 mg L⁻¹. Esse mesmo comportamento foi observado para Mn na presença de Ni e Co.

Para Cd, o Co interfere a partir de 50 µg L⁻¹, Al e Mg a partir de 0,5 mg L⁻¹ e Fe e Ca a partir de 1,0 mg L⁻¹ e Zn a partir de 5 mg L⁻¹.

Para Mn, Pb, Zn, Fe, Al e Mg interferem a partir de 0,5 mg L⁻¹ e Ca a partir de 1 mg L⁻¹.

Para os dois analitos, os sais NaNO₃ e KNO₃ não causaram interferência nem mesmo em concentrações de 3 %.

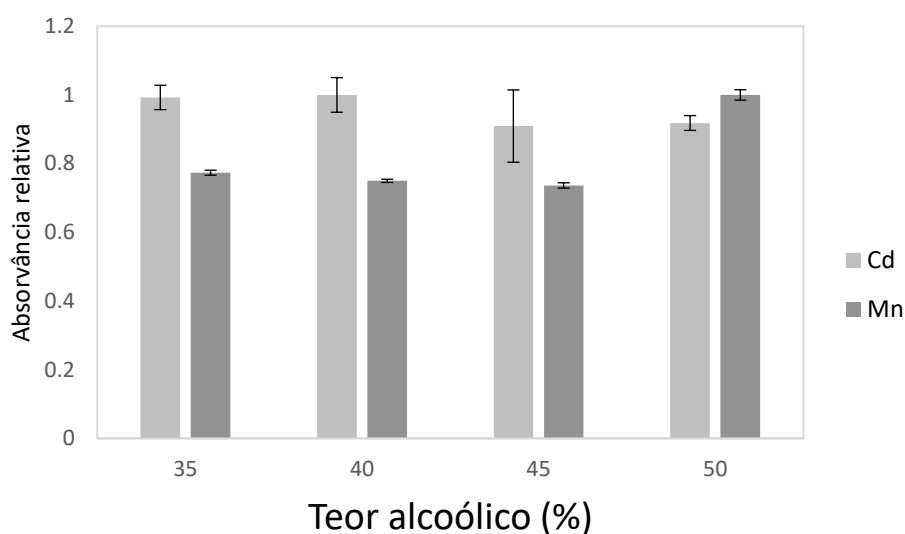
Tabela 15 - Avaliação da concentração dos íons interferentes na extração de Cd e Mn

	Cd	Mn
Pb	¹ Acima de 0,5 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
Ni	¹ Acima de 0,5 mg L ⁻¹	¹ Acima de 0,5 mg L ⁻¹
Co	50 µg L ⁻¹	¹ Acima de 0,5 mg L ⁻¹
Zn	5 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
Fe	1 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
Al	0,5 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
Ca	1 mg L ⁻¹	1 mg L ⁻¹
Mg	0,5 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
NaNO ₃	¹ Acima de 3 %	¹ Acima de 3 %
KNO ₃	¹ Acima de 3 %	¹ Acima de 3 %

¹ Não foram testadas concentrações mais altas, uma vez que é pouco provável que estas espécies estejam nas amostras com concentrações superiores que estas.

Foi também realizado um teste para avaliação da variação do teor alcoólico da amostra, Figura 25. Como pode ser observado na figura, apenas em concentrações de 50 %, a absorvância é afetada. Como a maioria das amostras possui teor alcoólico na faixa de 40 %, a concentração de 50 % não irá interferir.

Figura 25 - Variação da absorvância em função do teor alcoólico das amostras



A exatidão do método foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação nas amostras de cachaça. Para isso, foram feitas duas adições nas amostras, uma de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e outra de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Os testes de adição e recuperação constam na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultado do teste de adição e recuperação nas amostras de cachaça

Cd				
Amostra	Concentração amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)
1	$2,26 \pm 0,013$	5	$6,99 \pm 0,003$	99,2
		10	$13,2 \pm 0,002$	100,0
2	$3,05 \pm 0,009$	5	$7,89 \pm 0,010$	96,8
		10	$14,8 \pm 0,012$	117,8
3	$1,60 \pm 0,005$	5	$5,97 \pm 0,007$	87,4
		10	$11,93 \pm 0,022$	103,4
4	$1,20 \pm 0,02$	5	$6,28 \pm 0,007$	100,3
		10	$10,3 \pm 0,025$	119,7
5	$1,52 \pm 0,002$	5	$6,41 \pm 0,014$	99,4
		10	$11,9 \pm 0,082$	101,4
Mn				
Amostra	Concentração amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)
1	$11,69 \pm 0,010$	5	$16,4 \pm 0,002$	94,4
		10	$21,5 \pm 0,004$	97,7
2	$6,98 \pm 0,006$	5	$11,4 \pm 0,004$	88,9
		10	$17,0 \pm 0,002$	100,4
3	$14,4 \pm 0,0015$	5	$19,3 \pm 0,0022$	98,6
		10	$23,4 \pm 0,0047$	90,0
4	$12,9 \pm 0,0026$	5	$18,2 \pm 0,006$	105,8

O método foi aplicado em 11 amostras, de diferentes regiões do Brasil, todas com produção industrial, destiladas e sem adição de açúcares e saborizantes, Tabela 17. Observa-se que o teor alcoólico das amostras varia entre 38 e 42 %. Além disso, é possível observar que apenas uma amostra teve concentração de manganês abaixo do limite de detecção, as outras variaram entre 6,98 e 28,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de cádmio foram mais baixas, sendo que algumas ficaram abaixo do limite de quantificação. Variaram entre 0,41 e 3,05 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os valores relativamente altos de concentrações de Cd e de Mn (todos acima dos limites de quantificação) mostram a importância da criação de normas que estabeleçam limites máximos permitidos para os metais em cachaças, assim como outras bebidas alcoólicas, principalmente considerando que a cachaça faz parte da alimentação diária de muito brasileiros e estrangeiros.

Tabela 17 – Aplicação do método em amostras de cachaça

	Produção	Teor alcoólico	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	Pirassununga (SP)	39 %	2,26 \pm 0,013	11,69 \pm 0,010
2	Patrocínio Paulista (SP)	38 %	3,05 \pm 0,009	6,98 \pm 0,006
3	Novorizonte (MG)	42 %	1,60 \pm 0,005	14,4 \pm 0,0015
4	Chapada Diamantina (BA)	40 %	1,20 \pm 0,02	12,9 \pm 0,0026
5	Cabo de Santo Agostinho (PE)	38 %	1,52 \pm 0,002	-
6	Recife (PE)	38 %	0,45 \pm 0,08*	15,7 \pm 0,09
7	Ilhéus (BA)	38 %	0,70 \pm 0,06*	28,1 \pm 0,65
8	Ilhéus (BA)	38 %	0,88 \pm 0,06*	20,7 \pm 0,72
9	Rezende (RJ)	39 %	0,57 \pm 0,07*	19,6 \pm 1,17
10	Rio Claro (SP)	39 %	0,41 \pm 0,02*	**
11	Fortaleza (CE)	38 %	0,61 \pm 0,07*	16,8 \pm 0,58

* Valores menores que LQ;

** Valores menores que LD

13 CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida de AA-DLLME possibilitou a análise sequencial de Cd e Mn por FAAS, com alta frequência analítica por ser uma metodologia rápida e simples, exigindo poucas agitações com seringa para formar a dispersão – menos de 10 segundos por amostra. Análises bioelementares, são ainda pouco exploradas em microextrações com determinações por FAAS, que faz leituras sequenciais e destrói a amostra durante a análise. A estratégia de otimização adotada – a partir de dados da literatura e de forma uni e multivariada – também contribuiu para o desenvolvimento de uma metodologia em poucas etapas, o que torna interessante a aplicação do método até mesmo em indústrias das bebidas. Os fatores de enriquecimento de Cd e Mn foram respectivamente 78,9 e 18,4, demonstrando uma boa eficiência de pré-concentração. Apesar do FE de Mn ser um pouco mais baixo, não impediu a quantificação uma vez que o analito é mais abundante nas amostras de cachaça, sendo maior do que o LQ em todas as amostras – entre 6,9 e 14,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim como o primeiro método desenvolvido, a microextração AA-DLLME demonstrou ter alta frequência analítica, baixo consumo de reagentes e bons fatores de enriquecimento, características importantíssimas para métodos de pré-concentração.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de metodologias de pré-concentração possibilita a utilização de técnicas de análises para determinações de um maior número de analitos. Por ser um equipamento robusto, de fácil manuseio e baixo custo de manutenção, torna-se vantajoso aplicar metodologias de pré-concentração para quantificações por FAAS.

As microextrações contribuem com a diminuição de substâncias tóxicas no ambiente, por utilizarem volumes na faixa de microlitros. Os volumes otimizados das amostras estão abaixo dos volumes encontrados na maioria dos trabalhos publicados, em torno de 5 mL apenas, que é importante ao considerar o preço de algumas amostras. Além disso, a DLLME possui vantagens já bem conhecidas, como a simplicidade de execução e os elevados FEs, por causa da grande superfície de contato das gotículas dispersas.

As metodologias aqui desenvolvidas conseguiram elevar a eficiência da metodologia tradicional de DLLME, ao realizar operações simples e econômicas, sem a necessidade de utilizar muitos recipientes ou certos equipamentos. Além disso, as metodologias contribuem com o desenvolvimento de uma Química cada vez mais verde.

REFERÊNCIAS

- [1] CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, v. 88, p. 1707–1719, julho, 2006.
- [2] FAN, Z.; ZHOU, W. Dithizone–chloroform single drop microextraction system combined with electrothermal atomic absorption spectrometry using Ir as permanente modifier for the determination of Cd in water and biological samples. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 870–874, julho, 2006.
- [3] DE PINTO, I. P.; PEDROSO, M. P. Microextração em gota única (SDME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 3, p. 183-198, setembro, 2015.
- [4] ALMEIDA, J. S.; ANUNCIAÇÃO, T. A.; BRANDÃO, G. C.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Ultrasound-assisted single-drop microextraction for the determination of cadmium in vegetable oils using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 107, 159–163, março, 2015.
- [5] ZOUNR, R. A.; TUZEN, M.; KHUHAWAR, M. Y. A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 220–226, março, 2018.
- [6] ARAIN, M. S.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; ALI, J.; AKHTAR, A. Ultrasonic energy enhanced the efficiency of advance extraction methodology for enrichment of trace

level of copper in serum samples of patients having neurological disorders.

Ultrasonics Sonochemistry, v. 37, p. 23-28, julho, 2017.

[7] HORSTKOTTE, B.; FIKAROVÁ, K.; COCOVI-SOLBERGB, D. J.; SKLENÁŘOVÁ, H.; SOLICH, P. MIRÓ, M. Online coupling of fully automatic in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction with oxidative back-extraction to inductively coupled plasma spectrometry for sample clean-up in elemental analysis: A proof of concept. **Talanta**, v. 173, p. 79–87, maio, 2017.

[8] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants**. Genebra, Suíça, n. 960, ed. 73, 2010, Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_960_eng.pdf>. Acesso em: 13 jan 2018.

[9] CARLSON, C. L.; ADRIANO, D. C.; SAJWAN, K. S.; ABELS, S. L.; THOMA, D. P.; DRIVER, J. T. Effects of selected trace metals on germinating seeds of six plant species. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 59, p. 231-240, janeiro, 1991.

[10] CAVALHEIRO, S. F. L.; SOBRINHO, L. G. A.; FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B. Influência do envelhecimento no teor de cobre em Cachaças. **B. Ceppa**, Curitiba, v. 21, n. 1, p. 99-108, junho, 2003.

[11] BRASIL. Instrução normativa no 13, de 29 de junho de 2005: **Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça**. Brasília, DF, 2005.

[12] AMBURANA E-COMMERCE. Cachaça Industrial x Cachaça Artesanal. **Amburana**, janeiro, 2006. Disponível em: <<http://www.amburana.com/blog/industrial-artesanal/>>. Acesso: 04 jan 2019.

[13] DE SOUZA, L. M.; ALCARDE, A. R.; DE LIMA, F. V.; BORTOLETTO, A. M. Produção de cachaça de qualidade. **ESALQ/USP**, Piracicaba, 72 p, 2013.

[14] SCHOENINGER, F.; DE CAMPOS, V. Teores de cobre e chumbo e grau alcoólico de aguardentes coloniais comercializadas na região do Alto Vale do Itajaí. **Revista Caminhos**, Rio do Sul, a. 2, n. 4, p. 27–37, setembro, 2011.

[15] BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Good manufacturing practices, hazard analysis and critical control point plan proposal for distilleries of cachaça. **Sci. Agric**. Piracicaba, v. 75, n. 5, p. 432–443, maio, 2018.

[16] DOS SANTOS, V. R.; FARIA, J. B. Efeito da adição de açúcar e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial de amostras de cachaça obtidas tradicionalmente e por redestilação. **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 19, agosto, 2016.

[17] DE AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

-
- [18] NORDBERG, G.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. Cadmium. In: TYL, R. W.; KAPP, R. W. (Eds.). **Handbook on the Toxicology of Metals**, ed. 3 [s.l.], Academic Press, 2007, p. 975.
- [19] PENTEADO, J. C. P.; MASINI, J. C. Multivariate Analysis for the Classification Differentiation of Brazilian Sugarcane Spirits by Analysis of Organic and Inorganic Compounds. **Analytical Letters**, v. 42, p. 2747–2757, abril, 2009.
- [20] de SOUZA, L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C. Teores de minerais em cachaças produzidas na região norte do estado do rio de janeiro. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 625–631, dezembro, 2010.
- [21] DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; BORGES, R. SILVA, M. M.; MARTELLI, P. B. Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 85, p. 681–686, abril, 2011.
- [22] SAMPAIO, O. M.; RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Chemical Profile of Rums as a Function of their Origin. The Use of Chemometric Techniques for their Identification. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, p. 1661–1668, fevereiro, 2008.
- [23] RODRÍGUEZ-SOLANA, R.; SALGADO, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; CORTÉS, S. Assessment of minerals in aged grape marc distillates by FAAS/FAES and ICP-MS. Characterization and safety evaluation. **Food Control**, v. 35, p. 49–55, junho, 2014.
- [24] RABELO, T. S. **Estudo da contaminação remanescentes de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro - Ba.** 2010. 133 p. Dissertação (mestrado) em Engenharia Ambiental Urbana – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2010.
- [25] PROUS, A. Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico. **Imprensa Universitária da UFMG**, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/mhnbj/wp-content/uploads/2017/02/Vol24n1.pdf>>. Acesso em: 13 jan 2019.
- [26] TORRES, J. P. M.; SOUZA, J.; PADILHA, J.; OLIVEIRA G.; PAIVA, T. **Contaminação por metais pesados na água utilizada por agricultores familiares na Região do Rio Doce.** Março, 2017. 37 p. Relatório Greenpeace. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [27] IBAMA. **Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA**, 2015. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf>. Acesso em: 13 jan 2019.

-
- [28] NORDBERG, G. F.; DIAMOND, G. L.; DUFFUS, J. H.; ILLING, P.; NORDBERG, M.; BERGDAHL, I. A.; JIN, T.; SKERFVING, S. Risk assessment of effects of cadmium on human health (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 755–808, 2018.
- [29] GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C. F.; ESCHE, V. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine**, Berlin, v. 1, n. 22, setembro, 2006.
- [30] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 15 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.
- [31] BRASIL. Agência Nacional de Mineração, Demonstrativo de Produção e Movimentação de Produtos. **Manganês**. 2017, Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-2-manganes/view>> Data de acesso: 06.01.2019, 19:49.
- [32] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2018**, Virgínia, p. 104–105, janeiro, 2018
- [33] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório Técnico 19: Perfil da mineração de manganês.**, 40 p. 2009. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/a-mineracao-brasileira>>, Acesso em: 06 janeiro 2019.
- [34] SCHROEDER, H. A.; BALASSAP, J. J.; TIPTON, I. H. Essential trace metals in man: manganese. **J. Chron. Dis.** v. 19, p. 545–571, 1966.
- [35] ATSDR. **Toxicological profile for manganese**. Setembro, 2012. Data de acesso: 06.01.2019, 22:00. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=102&tid=23>>
- [36] DE LA CALLE, I.; PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Liquid-phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 936, p. 12–39, 2016.
- [37] ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Anal. Chem.** v. 62, p. 2145–2148, 1990.
- [38] FARAJVAND, M.; FARAJZADEH, K.; FAGHANI, G. Synthesis of graphene oxide/polyaniline nanocomposite for measuring cadmium(II) by solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction. **Mater. Res. Express**, v. 5, 2018.

-
- [39] YIN, H.; ZHU, M.; YANG, Z.; HU,.; YANG, L. Rapid determination of trace palladium in active pharmaceutical ingredients by magnetic solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 84, n. 6, 2018.
- [40] RUTKOWSKA, M.; OWCZAREK, K.; DE LA GUARDIA, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J.; NAMIESNIK, J. Application of additional factors supporting the microextraction process. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 104–119, 2017.
- [41] MEIRA, L. A.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. S.; PEDRA, P. P.; PEREIRA, A. L. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr, and Mn in ethanol fuel samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic solid phase microextraction using CoFe₂O₄ nanoparticles. **Microchemical Journal**, v.142, p. 144–151, 2018.
- [42] PYTLAKOWSKA, K. Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo) -5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles. **Microchim Acta**, v. 183, p. 91–99, 2016.
- [43] KARINA KOCOT, RAFAL SITKO. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 94–95, p. 7–13, 2014.
- [44] BERTON, P.; WUILLOUD, R. G. An online ionic liquid-based microextraction system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for cobalt determination in environmental samples and pharmaceutical formulations. **Analytical Methods**, v. 3, p. 664–672, 2011.
- [45] MARTINIS, E. M.; OLSINA, R. A.; ALTAMIRANO, J. C.; WUILLOUD, R. G. On-line ionic liquid-based preconcentration system coupled to flame atomic absorption spectrometry for trace cadmium determination in plastic food packaging materials. **Talanta**, v. 78, p. 857–862, 2009.
- [46] RUIZ, F. J.; RIPOLL, L.; HIDALGO, M.; CANALS, A. Dispersive micro solid-phase extraction (D μ SPE) with graphene oxide as adsorbent for sensitive elemental analysis of aqueous samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Talanta**, v. 191, p. 162–170, 2019.
- [47] ERA, E. O.; MALTEPEB, E.; BAKIRDERE, S. A novel analytical method for the determination of cadmium in sorrel and rocket plants at ultratrace levels: Magnetic chitosan hydrogels based solid phase microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry. **Microchemical Journal**, v. 143, p. 393–399, 2018.
- [48] WANGA, J.; LIUA, M.; ZHANGA, L.; ZHANGA, T.; YUEA, T.; LIA, Z.; HUB, N.; SUO, Y.; WANG, J. Biomass reinforced graphene oxide solid/liquid phase membrane extraction for the measurement of Pb(II) in food samples. **Food Chemistry**, v. 269, p. 9–15, 2018.

-
- [49] WANGA, T.; CHENC, Y.; MAD, J.; JINA, Z.; CHAIA, M.; XIAOA, X.; ZHANG, L.; ZHANG, Y. A polyethyleneimine-modified attapulgite as a novel solid support in matrix solid-phase dispersion for the extraction of cadmium traces in seafood products. **Talanta**, v. 180, p. 254–259, 2018.
- [50] YAO, L.; WANG, X.; LIU, H.; LIN, C.; PANG, L.; YANG, J.; ZENG, Q. Optimization of ultrasound-assisted magnetic retrieval-linked ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of cadmium and lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 321–326, 2017.
- [51] SADEGHI, M.; ROSTAMI, E.; KORDESTANI, D.; VEISI, H.; SHAMSIPUR, M. Simultaneous determination of ultra-low traces of lead and cadmium in food and environmental samples using dispersive solid-phase extraction (DSPE) combined with ultrasound-assisted emulsification microextraction based on the solidification of floating organic drop (UAEME-SFO) followed by GFAAS. **RSC Adv.**, v. 7, p. 27656–27667, 2017.
- [52] DIMPE, K. M.; NYABA, L.; MAGODA, C.; NGILA, J. C.; NOMNGONGO, P. N. Synthesis, modification, characterization and application of AC@Fe₂O₃@MnO₂ composite for ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of refractory metals in environmental samples. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 169–176, 2017.
- [53] SRICHAROEN, P.; LIMCHOOWONG, N.; AREEROB, Y.; NUENGMATCHA, P.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI, S. Fe₃O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 83–93, 2017.
- [54] BAGHBAN, N.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. A magnetic MoS₂-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid-phase microextraction of lead(II) and copper(II) prior to their determination by FAAS. **Microchim Acta**, v. 184, p. 3969–3976, 2017.
- [55] FIROUZABADI, Z. D.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S.; EHRAMPOUSH, M. H.. Preconcentration and speciation of thallium by ferrofluid based dispersive solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 428–435, 2017.
- [56] SHIRKHANLOO, H.; GHAZAGHI, M.; RASHIDI, A.; VAHID, A. Arsenic speciation based on amine-functionalized bimodal mesoporous silica nanoparticles by ultrasound assisted-dispersive solid-liquid multiple phase microextraction. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 137–146, 2017.
- [57] RAJABI, M.; ARGHAVANI-BEYDOKHTI, S.; BARFI, B.; ASGHARI, A. Dissolvable layered double hydroxide as an efficient nanosorbent for centrifugeless

air-agitated dispersive solid-phase extraction of potentially toxic metal ions from bio-fluid samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 957, p. 1-9, 2017.

[58] POURMAND, N.; SANAGI, M. M.; NAIM, A. A.; IBRAHIM, W. A. W.; BAIG, U. Dispersive micro-solid phase extraction method using newly prepared poly(methyl methacrylate) grafted agarose combined with ICP-MS for the simultaneous determination of Cd, Ni, Cu and Zn in vegetable and natural water samples. **Anal. Methods**, v. 7, p. 3215–3223, 2015.

[59] BARFI, B.; ASGHARI, A.; RAJABI, M.; SABZALIAN, S.; KHANALIPOOR, F.; BEHZAD, M. Optimized syringe-assisted dispersive micro solid phase extraction coupled with microsampling flame atomic absorption spectrometry for the simple and fast determination of potentially toxic metals in fruit juice and bio-fluid samples. **RSC Adv.**, v. 5, p. 31930–31941, 2015.

[60] MENG, L.; CHEN, C.; YANG, Y. Suspension dispersive solid phase extraction for preconcentration and determination of cobalt, copper, and nickel in environmental water by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 48, p. 453–463, 2015.

[61] GHAZAGHI, M.; SHIRKHANLOO, H.; MOUSAVI, H. Z.; RASHIDI, A. M. Ultrasound-assisted dispersive solid phase extraction of cadmium(II) and lead(II) using a hybrid nanoadsorbent composed of graphene and the zeolite clinoptilolite. **Microchim Acta**, v. 182, p. 1263–1272, 2015.

[62] OMIDI, F.; BEHBAHANI, M.; SHAHTAHERI, S. J.; SALIMI, S. Trace monitoring of silver ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with solvent-assisted dispersive solid phase extraction. **Environ Monit Assess**, Suíça, v. 187, p. 361, maio, 2015.

[63] WANG, X.; CHEN, J.; ZHOU, Y.; LIU, X.; YAO, H.; AHMAD, F. Dispersive liquid–liquid microextraction and micro-solid phase extraction for the rapid determination of metals in food and environmental waters. **Analytical Letters**, v. 48, p. 1787–1801, 2015.

[64] RAHNAMA, R.; GHADIRI, R. Separation and preconcentration of trace amounts of lead from water samples using solvent-assisted dispersive solid phase extraction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 8, p. 1642-1647, 2015

[65] BEHBAHANI, M.; HASSANLOU, P. G.; AMINI, M. M.; OMIDI, F.; ESRAFILI, A.; FARZADKIA, M.; BAGHERI, A. Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples. **Food Chemistry**, v. 187, p. 82–88, 2015.

[66] KOCOT, K.; SITKO, R. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 94–95, p. 7–13, 2014.

-
- [67] KOCOT, K.; ZAWISZA, B.; MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M.; SITKO, R. Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes combined with portable total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace amounts of Pb and Cd in water samples. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 28, p. 736–742, 2013.
- [68] CUI, Y.; CHANG, X.; ZHU, X.; LUO, H.; HU, Z.; ZOU, X.; HE, Q. Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 87, p. 20–26, 2007.
- [69] NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v. 71, 1075–1082, 2007.
- [70] CARVALHO, R. N. C. D. S. **Desenvolvimento de método de pré-concentração empregando 1-(2-piridilazo)-e-naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 para determinação de metais em águas naturais por ICP OES**. Dissertação (Mestrado, Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- [71] MALDAER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1559–1568, 2010.
- [72] LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop. **Anal. Chem**, v. 68, p. 1817–1821, 1996.
- [73] JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Solvent microextraction into a single drop. **Anal. Chem**, v. 68, p. 2236-2240, 1996.
- [74] RYKOWSKA, I.; ZIEMBLIŃSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 319–339, 2018.
- [75] DE LA CALLE, I.; PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Liquid-phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 936, p. 12–39, 2016.
- [76] STANISZ, E.; WERNER, J.; ZGOTA-GRZESKOWIAK, A. Liquid-phase microextraction techniques based on ionic liquids for preconcentration and determination of metals. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 54–66, 2014.
- [77] FIRAT, M.; BAKIRDERE, S.; FINDIKOĞLU, M. S.; KAFA, E. B.; YAZICI, E.; YOLCU, M.; BÜYÜKPINAR, C.; CHORMEY, D. S.; SEL, S.; TURAK, F. Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid

microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 129, p. 37–41, 2017.

[78] KHAZAELI, K.; HADDADI, H.; ZARGAR, B.; HATAMIE, A.; SEMNANI, A. Ni(II) analysis in food and environmental samples by liquid-liquid microextraction combined with electro-thermal atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 133, p. 311–319, 2017.

[79] NASERI, M. T.; HEMMATKHAH, P.; HOSSEINI, M. R. M.; ASSADI, Y. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 610, p. 135–141, 2008.

[80] LEONG, M. I.; FUH, M. H.; HUANG, S. D. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1335, p. 2–14, 2014.

[81] SU, Y. S.; JEN, J. F. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 5043–5049, 2010.

[82] WERNER, J. Ionic liquid ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of the aqueous phase for preconcentration of heavy metals ions prior to determination by LC-UV. *Talanta*, v. 182, p. 69–73, 2018.

[83] MARTÍNEZ, D.; GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J. Determination of cadmium and lead in wine samples by means of dispersive liquid-liquid microextraction coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 67, p. 178–183, 2018.

[84] XIAO, X.; ZHANG, H. Homogeneous ionic liquid microextraction of the active constituents from fruits of *Schisandra chinensis* and *Schisandra sphenanthera*. *Analytica Chimica Acta*, v. 712, p. 78–84, 2012.

[85] NEJAD, M. G.; FARAJI, H.; MOGHIMI, A. Monitoring Pb in aqueous samples by using low density solvent on air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with uv-vis spectrophotometry. *Bull Environ Contam Toxicol*, v. 98, p. 546–555, 2018.

[86] KHIAT, M.; PACHECO-FERNANDEZ, I.; PINO, V.; BENABDALLAH, T.; AYALA, J. H.; AFONSO, A. M. A guanidinium ionic liquid-based surfactant as a adequate solvent to separate and preconcentrate cadmium and copper in water using in situ dispersive liquid-liquid microextraction. *Anal. Methods*, v. 10, p. 1529–1537, 2018.

[87] AKRAMIPOURA, R.; GOLPAYEGANIA, M. Z.; GHEINIA, S. G.; FATTAHI, N.; Speciation of organic/inorganic mercury and total mercury in blood samples using

vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the freezing of deep eutectic solvent followed by GFAAS. **Talanta**, v. 186, p. 17–23, 2018.

[88] HABIBOLLAHI, M. H.; KARIMYAN, K.; ARFAEINIA, H.; MIRZAEI, N.; SAFARI, Y.; AKRAMIPOUR, R.; SHARAFI, H.; FATTAHI, N. Extraction and determination of heavy metals in soil and vegetables irrigated with treated municipal wastewater using new mode of dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidified deep eutectic solvent followed by GFAAS. **J Sci Food Agric**, v. 99, p. 656–665, 2019.

[89] SOYLAK, S.; KIRANARTLIGILLER, E. A simple vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction system for copper(II) to preconcentration and separation from natural water and table salt samples. **Arab J Sci Eng**, v. 42, 175–181, 2017.

[90] SAÇMAC, S.; SAÇMAC, M. A new procedure for determination of nickel in some fake jewelry and cosmetics samples after dispersive liquid–liquid microextraction by FAAS. **Appl Organometal Chem**, v.31, p. 1-8, 2017.

[91] SOROURADDIN, S. M.; FARAJZADE, M. A.; GHORBANI, M. In situ-produced CO₂-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for extraction and preconcentration of cobalt, nickel, and copper ions from aqueous samples followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry determination. **J IRAN CHEM SOC**, v. 15, p. 201–209, 2018.

[92] URUCU, O. A.; DÖNMEZ, F.; YETIMOĞU, E. K. 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, 7 p., 2017.

[93] PORTO, D. S.; AKIBA, N.; DE OLIVEIRA, M. A. L.; GAUBEUR, I. Speciation of chromium in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction, and detection by means of high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 2, p. 266-276, 2017.

[94] BILAL, M.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; ALI, J.; BAIG, J. A.; ARAIN, M. B.; KHAN, M. A new tunable dispersive liquid-liquid micro extraction method developed for the simultaneous preconcentration of lead and cadmium from lakes water: a multivariate study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 183, p. 417–424, 2017.

[95] ZARE-SHAHABADI, V.; ASAADI, P.; ABBASITABAR, F.; SHIRMARDI, A. Determination of traces of Ni, Cu, and Zn in wastewater and alloy samples by flame-aas after ionic liquid-based dispersive liquid phase microextraction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 5, p. 887-894, 2017.

[96] AFSHAR, ELHAM ASHRAFZADEH; TAHER, MOHAMMAD ALI; FAZELIRAD, HAMID; NAGHIZADEH, MATIN. Application of dispersive liquid–liquid–solidified floating organic drop microextraction and ETAAS for the preconcentration and determination of indium. **Anal Bioanal Chem**, v. 409, p. 1837–1843, 2017

-
- [97] NYABA, L.; BIATA, N. R.; NGILA, J. C.; NOMNGONGO, P. N. Ultrasound assisted-ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration of inorganic tellurium in environmental water samples prior to inductively coupled plasma – Optical emission spectrometry detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 154–159, 2017.
- [98] KARADAS, C.; KARA, D. Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 220, p. 242–248, 2017.
- [99] KASA, N. A.; CHORMEY, D. S.; BÜYÜKPINAR, C.; TURAK, F.; BUDAK, T. B.; BAKIRDERE, S. Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid microextraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 144–148, 2017.
- [100] PENG, B.; CHEN, G.; LI, K.; ZHOU, M.; ZHANG, J.; ZHAO, S. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for detection of total iron in water and food samples. **Food Chemistry**, v. 230, p. 667–672, 2017.
- [101] ZOUNR, R. A.; TUZEN, M.; KHUHAWAR, M. Y. Ultrasound assisted deep eutectic solvent based on dispersive liquid liquid microextraction of arsenic speciation in water and environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 441–446, 2017.
- [102] EZODDIN, M.; ABDI, K.; ESMAEILI, N. Ultrasound enhanced air-assisted surfactant liquid–liquid microextraction based on the solidification of an organic droplet for the determination of chromium in water, air and biological samples. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 200–204, 2016.
- [103] ZOUNR, R. A.; TUZEN, M.; KHUHAWAR, M. Y. A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 220–226, 2018.
- [104] SOROURADDIN, S. M.; FARAJZADEH, M. A.; NOURI, S.; MOGHADDAM, M. R. A. Air-assisted liquid liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of trace amount of Co(II) and Ni(II) ions in water samples. **Anal. Bioanal. Chem. Res.**, v. 4, n. 2, p. 227–238, dezembro 2017.
- [105] FAKHRIYAN, G.; MOUSAVI, H. Z.; SAJJADI, S. M. One-step determination of lead over a higher linear range by an artificial neural network after air-assisted liquid–liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. **Anal. Methods**, v. 8, p. 995–1002, 2016.

-
- [106] WANG, X.; XU, G.; CHEN, P.; LIU, X.; FANG, Y.; YANG, S.; WANG, G. Arsenic speciation analysis in environmental water, sediment and soil samples by magnetic ionic liquid-based air-assisted liquid–liquid microextraction. **RSC Adv.**, v. 6, p. 110247–110254, 2016.
- [107] DU, W.; YAO, L.; BIAN, J.; LIU, Y.; WANG, X.; ZHANG, J.; PANG, L. Ionic liquid-based air-assisted liquid–liquid microextraction combined with dispersive microsolid phase extraction for the preconcentration of copper in water samples. **Anal. Methods**, v. 10, p. 3032–3038, 2018.
- [108] SOROURADDIN, S. M. Simultaneous separation and preconcentration of ultra-trace of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in water samples by air-assisted liquid–liquid microextraction prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 13, p. 2219–2227, 2016.
- [109] EZODDIN, M.; LAMEI, N.; SIAMI, F.; ABDI, K.; KARIMI, M. A. Deep eutectic solvent based air assisted ligandless emulsification liquid–liquid microextraction for preconcentration of some heavy metals in biological and environmental samples. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 101, p. 814–819, 2018.
- [110] FU, J.; WANG, X.; LI, J.; DING, Y.; CHEN, L. Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone for simultaneous removal of Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions. **RSC Advances**, n. 6, p. 44087–44095.
- [111] GAO, J.; HU, G.; RANG, J.; BAI, G. 1-(2-pyridylazo)-naphthol (PAN) as extractant in solid-liquid extraction of some trivalent rare earth elements. **Talanta**, v. 40, n. 2, p. 195–200, 1993.
- [112] ZHOU, J.; ZHANG, L.; WANG, E. Electrochemical detection of cobalt in hair following on-column derivatization with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulphonic acid and reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 619, p. 103–109, 1993.
- [113] NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; MANIASSO, N. Experimentos didáticos em química analítica envolvendo separação de fases e préconcentração. **Quim. Nova**, v. 25, n. 3, p. 483–489, 2002.
- [114] ROFOUEI, M. K.; JAMSHIDI, S.; SEIDI, S.; SALEH, A. A bucky gel consisting of Fe₃O₄ nanoparticles, graphene oxide and ionic liquid as an efficient sorbent for extraction of heavy metal ions from water prior to their determination by ICP-OES. **Microchim Acta**, v. 184, p. 3425–3432, 2017.
- [115] SEIDI, SHAHRAM; ALAVI, LEILA; JABBARI, ALI. Trace determination of cadmium in rice samples using solidified floating organic drop microextraction based on vesicular supramolecular solvent followed by flow-injection analysis–flame atomic

absorption spectrometry. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15, p. 2083–2092, 2018.

[116] INMETRO: **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Inmetro. Rio de Janeiro, julho, 2018.

[117] BARRETO, J. A.; DE ASSIS, R. S.; CASSELLA, R. J.; LEMOS, V. A. A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples. **Talanta**, v. 193, p. 23–28, 2019.

[118] ALOTHMAN, Z. A.; HABILA, M. A.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M.; ALFADUL, S. M. Ultrasonic supramolecular microextraction of nickel(II) as N,N'-Dihydroxy-1,2-cyclohexanediimine chelates from water, tobacco and fertilizer samples before FAAS determination. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 773–777, 2016.

[119] VEYSEH, S.; NIAZI, A. A novel aeration-assisted homogenous liquid–liquid microextraction for determination of thorium and uranium in water and hair samples by inductively coupled plasma-mass spectroscopy. **Talanta**, v. 147, p. 117–123, 2016.

[120] Cesarino, I; Marino, G; Matos, J. R; Cavalheiro, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions. **Talanta**, v. 75, p. 15–21, 2008.

[121] Freire, R.S.; Kubota, L.T. Application of self-assembled monolayer-based electrode for voltammetric determination of copper. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3795–3800, 2004.

[122] Tavares, F. L; Okumura, L. L; Cardoso, M. G; Oliveira, M. F; Magriotis, Z. M; Saczk, A. A. An alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **J Braz Chem Soc**, v. 23, n. 9, p. 1614–1622, 2012.

[123] Oliveira, P. R; Lamy-Mendes, A. C; Rezende, E. I. P; Mangrich, A. S; Marcolino Junior, L. H; Bergamini, M. F. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. **Food Chemistry**, v. 171, p. 426–431, 2015.

[124] Villis, P. C. M.; Gomes, W. C.; Silva, F. B.; Dos Santos D. R.; Silveira, G.; De Moraes, A.; Blasques, R. V.; Nunes, G. S.; Pissetti, F. L.; Gushikem, Y.; Lucho, A. M. S. Copper(II) trace determination in aqueous/ethanolic medium using an ionic imprinted hybrid. **Int. J. Electrochem Sci**, v. 13, p. 10564–10586, 2018.

[125] Almeida, E.; Nascimento Filho, V. F.; Valencia, E. P. E.; Cunha E Silva, R. M.; Concentrations of Fe, Cu and Zn in rum by EDXRF using APDC preconcentration. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 252 n. 3, p. 541–544, 2002.

[126] Janegitz, B. C.; Oliveira, A.; Gomes, M. S.; Sartori, E. R.; Pereira-Filho, E. R.; Fatibello-Filho, O. Removal of copper(II) from sugar-cane spirits employing chitosan. **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 458–460, 2010.

-
- [127] Do Carmo, D. R.; Bicalho, U. O.; Silveira, T. F.; Dias Filho, N. L.; Paim, L. L. Determination of copper in different ethanolic matrices using a chloropropyl silica gel modified with a nanostructured cubic octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane. **Journal of Chemistry Volume**, v. 2013, p. 1–11, 2013.
- [128] Ribeiro, G. C.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M. Determination of nickel in alcoholic beverages by FAAS after online preconcentration using mandarin peel (*Citrus reticulata*) as biosorbent. **J Braz Chem Soc**, v. 24(6):1072–1078
- [129] Alves, V. N.; Borges, S. S. O.; Coelho, N. M. M. Direct zinc determination in brazilian sugar cane spirit by solid-phase extraction using moringa oleifera husks in a flow system with detection by FAAS. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2011, p. 1–8, 2011.
- [130] De Peña, I. P.; Paredes, B.; Rondón, W.; Burguera, M.; Burguera, J. L.; Rondón, C.; Carrero, P.; Capote, T. Continuous flow system for lead determination by faas in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. **Talanta**, v. 64, p. 1351–1358, 2004.
- [131] Kinaree, S.; Chanthai, S. Ultra-trace determination of Pb(II) and Cd(II) in drinking water and alcoholic beverages using homogeneous liquid–liquid extraction followed by flame atomic absorption spectrometry. **Chemical Papers**, v. 68, n. 3, p. 342–351, 2014.
- [132] MILLER, N. J.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Inglaterra: Pearson Education Limited, 6 ed, 278 p., 2010.
- [133] ELIK, A.; ALTUNAY, N.; GÜRKAN, R. Microextraction and preconcentration of Mn and Cd from vegetables, grains and nuts prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry using room temperature ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 262–268, 2017.
- [134] AMORIM, F. A. C.; FERREIRA, S. L. C. Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 960–964, 2005.
- [135] KARIM-NEZHAD, G.; AHMADI, M.; ZARE-DIZAJDIZI, B. Background corrected dispersive liquid-liquid microextraction of cadmium combined with flame atomic absorption spectrometry. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, p. 1816–1822, 2011.
- [136] COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7. ed. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 1997.
- [137] LIU, Z.; HUANG, S. Determination of copper and cadmium in sea water by preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, p. 31–37, 1992.

-
- [138] LEMOS, V. A.; MARCOS DE ALMEIDA BEZZERA. **Análises químicas por sistemas de injeção em fluxo**. Vitória da Conquista, Edições UESB, 2007.
- [139] JIANG, H.; HU, B. Determination of trace Cd and Pb in natural waters by direct single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 161, n. 1–2, p. 101–107, 2008.
- [140] YU, X.; CHEN, B.; HE, M.; WANG, H.; HU, B. Chip-based magnetic solid phase microextraction coupled with ICP-MS for the determination of Cd and Se in HepG2 cells incubated with CdSe quantum dots. **Talanta**, v.179, p. 279–284, 2018.
- [141] LI, Y.; YANG, T.; CHEN, M.; WANG, J. Supported carbon dots serve as high-performance adsorbent for the retention of trace cadmium. **Talanta**, v. 180, p. 18–24, 2018.
- [142] ARGHAVANI-BEYDOKHTI, S.; RAJABI, M; ASGHARI, A. Application of syringe to syringe dispersive micro-solid phase extraction using a magnetic layered double hydroxide for the determination of cadmium(II) and lead(II) ions in food and water samples. **Analytical Methods**, v. 10, p. 1305–1314.
- [143] ALOTHMAN, Z. A.; HABILA, M. A.; ALFADUL, S. M.; YILMAZ, E.; SOYLAK. A green, novel and simple microprecipitation technique for separation and preconcentration of cadmium with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in food samples and determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v.8, p.3545–3549.
- [144] ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; RAHIMPOUR, E.; HOSSEINZADEH, A.; ZAMANI-KALAJAHI, M. Aluminum(III)-doped ZnO@Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetic sorbent for preconcentration of cadmium(II). **Microchimica Acta**, v.184, p. 1641–1648, março, 2017.
- [145] KARIMI, M.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S. Deep eutectic solvent-mediated extraction for ligand-less preconcentration of lead and cadmium from environmental samples using magnetic nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 183, p. 563–571, 2016.
- [146] MOHAMMADI, S. Z.; BAGHELANI, Y. M.; MANSORI, F. Dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous separation of trace amounts of zinc and cadmium ions in water samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 198–202, 2012.
- [147] PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; SALOMONA, V. A. P.; PENTEADO, R. B.; GOMES, F. M. Aplicação das metodologias *Desirability* e *Simplex* para otimização das propriedades mecânicas em arames de aço temperados. **Production**, v. 25, n. 3, p. 598-610, set. 2015.
- [148] COSTA, V. C. **Estratégias de preparo de amostras de produtos da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) usando ácidos diluídos para determinação de elementos nutrientes por espectrometria atômica**. 2015. 111 p.

Dissertação (mestrado) em Química – Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, 2015.

[149] COSCIONE, A. R.; DE ANDRADE, J. C.; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. *Quim. Nova*, v. 28, n. 6, p. 1116-1122, jul. 2005.