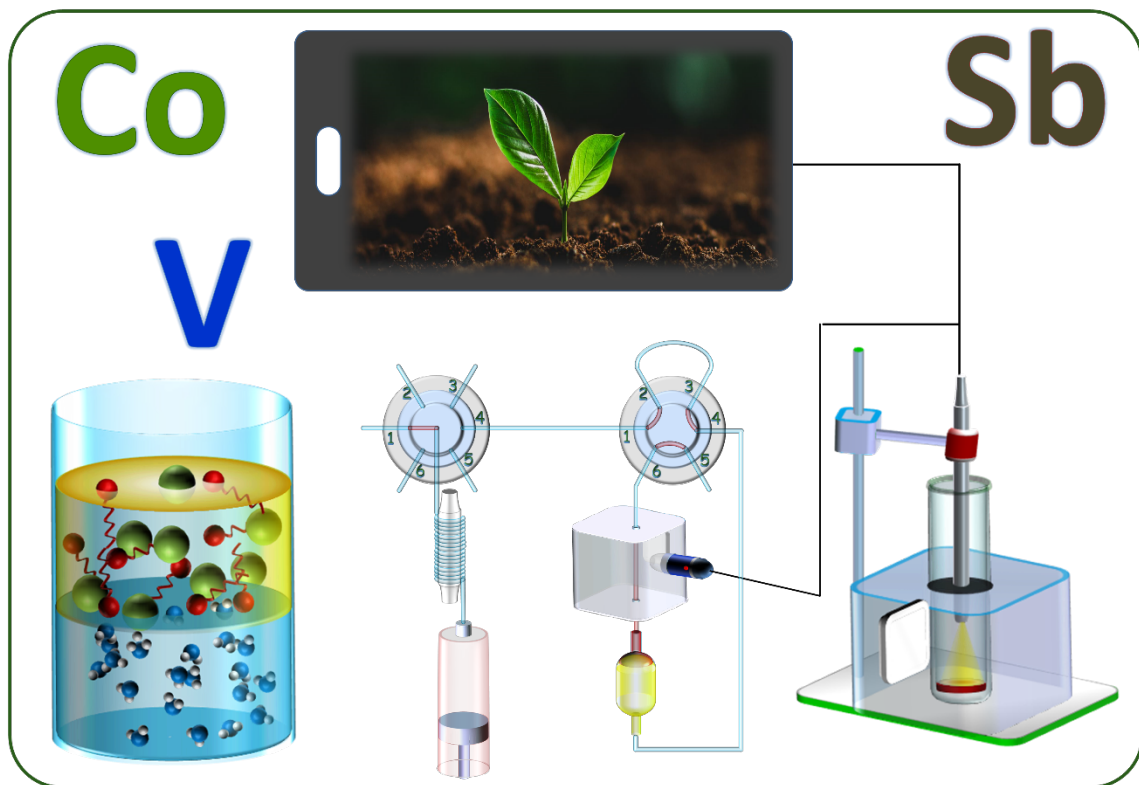




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Solventes verdes e colorimetria digital: novas abordagens em  
microextração em fase líquida para a determinação de  
elementos-traço**



**LUANA BASTOS SANTOS**

**SALVADOR  
2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LUANA BASTOS SANTOS**

**Solventes verdes e colorimetria digital: novas abordagens em  
microextração em fase líquida para a determinação de  
elementos-traço**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica.

**Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos**

**SALVADOR**

**2022**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA




## TERMO DE APROVAÇÃO

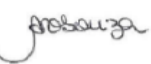
LUANA BASTOS SANTOS


“SOLVENTES VERDES E COLORIMETRIA DIGITAL: NOVAS ABORDAGENS EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO”


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:


Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Alexilda Oliveira de Souza  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maiara Oliveira Salles  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli  \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Salvador, 10 de fevereiro de 2022.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de  
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S237 Santos, Luana Bastos

Solventes verdes e colorimetria digital: novas abordagens em  
microextração em fase líquida para a determinação de elementos-  
traço / Luana Bastos Santos. – Salvador, 2022.

120 f.

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2022.

1. Solventes. 2. Líquido iônico. 3. Química analítica. I.  
Lemos, Valfredo Azevedo. II. Universidade Federal da Bahia.  
III. Título.

CDU 544.2

À minha irmã Ledinalva (*in memoriam*)  
Que sempre sonhou junto comigo,  
essa conquista é nossa.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por estar sempre comigo me guiando e me protegendo. Deus é bom o tempo todo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Valfredo Azevedo Lemos pela paciência, pelo tempo de dedicação e ensinamentos. Agradeço não somente por ser um grande professor, mas, se necessário, amigo e conselheiro.

Agradeço a minha mãe Rosélia pela dedicação e amor incondicional a mim, mesmo distante é como se estivesse pertinho, esse apoio foi fundamental e ao meu pai Lourival (in memoriam) que está comemorando comigo, com toda certeza.

Um agradecimento especial a minha grande pequena família, pelo apoio e incentivo, pessoas que vem me acompanhando de pertinho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica-UESB, especialmente aos amigos Jeferson e Rosivan que colaboraram de forma efetiva neste trabalho.

Aos amigos que a vida acadêmica me trouxe, especialmente Beatriz, Cheilane, Juliana e Lauro.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia que contribuíram para a realização desse trabalho.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro fornecido durante o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada a todos.

## RESUMO

Nos últimos anos, a busca pela aplicação dos princípios da Química Verde em métodos analíticos tem crescido bastante. Na Química Analítica verde, os solventes ocupam um lugar importante. Um solvente precisa atender a diferentes critérios, para ser qualificado como um meio verde, como disponibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade, pouca ou nenhuma inflamabilidade e baixo custo, entre outros. Líquidos iônicos, solventes eutéticos e solventes com hidrofiliabilidade comutável enquadram-se nesta nova classe. Neste trabalho, sistemas de microextração em fase líquida versáteis foram desenvolvidos utilizando cada um dos três tipos de solventes verdes já mencionados. Os elementos-modelo foram antimônio, cobalto e vanádio. A utilização dos sistemas apresentou diversas vantagens, como baixo custo, pouca geração de resíduos, baixo risco ao operador, e altos fatores de enriquecimento, entre outras. Os sistemas foram aplicados à determinação dos elementos-modelo em amostras de alimentos e águas naturais.

**Palavras-chave:** *Líquido iônico, solvente eutético, solvente de hidrofiliabilidade comutável, colorimetria por imagem digital, determinação elementar, alimentos, águas naturais*

## ABSTRACT

In recent years, the search for the principles of green chemistry in analytical methods has grown considerably. In green analytical chemistry, solvents occupy an essential place. To be qualified as a green medium, a solvent needs to meet different criteria, such as availability, low toxicity, biodegradability, and low cost. Ionic liquids, eutectic solvents, and switchable hydrophobicity solvents fall into this new class. In this work, a liquid-phase microextraction system was developed using each of the three types of green solvents mentioned above. The model elements were antimony, cobalt, and vanadium. The strategies presented several advantages, such as low cost, low waste generation, low risk to the operator, and high enrichment factors, among others. The systems were applied to the determination of the model elements in food and environmental water samples.

**Keywords:** *Ionic liquid, eutectic solvent, switchable hydrophilicity solvent, digital imaging colorimetry, elemental determination, food, natural waters.*



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de IL na microextração de substâncias visando a determinação analítica. ....	25
<b>Figura 2.</b> Cátions e ânions mais comuns na composição dos líquidos iônicos. ....	26
<b>Figura 3.</b> Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de SHS na microextração de substâncias visando a determinação analítica. ....	28
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de interação de moléculas entre um ácido graxo e a fase aquosa.....	30
<b>Figura 5.</b> Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de DES na microextração de substâncias visando a determinação analítica. ....	33
<b>Figura 6.</b> Representação de um exemplo da formação de um DES. ....	36
<b>Figura 7.</b> Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de DIC na microextração de substâncias visando a determinação analítica. ....	43
<b>Figura 8.</b> Cores primárias aditivas: vermelho, verde e azul. ....	44
<b>Figura 9.</b> Representação geométrica em um espaço tridimensional do sistema RGB.....	45
<b>Figura 10A:</b> Representação esquemática do sistema de pré-concentração para a determinação do cobalto. <b>B:</b> Imagem do sistema de pré-concentração para a determinação de cobalto sem DIC. <b>C:</b> Imagem do sistema de pré-concentração para a determinação de cobalto com DIC.....	52
<b>Figura 11.</b> Influência do agente alcalino e doador de hidrogênio na pré-concentração de Co(II). ....	55
<b>Figura 12.</b> Influência das quantidades de agente alcalino e doador de hidrogênio na pré-concentração de Co(II). ....	56
<b>Figura 13.</b> Influência da quantidade de solvente de extração na pré-concentração de Co(II). ....	57
<b>Figura 14.</b> Influência da quantidade de NN na pré-concentração de Co(II) ....	57
<b>Figura 15.</b> Influência do pH na pré-concentração de Co(II). ....	58
<b>Figura 16.</b> Curvas analíticas correspondentes aos canais vermelho, verde e azul e suas respectivas correlações e equações. ....	60
<b>Figura 17. A:</b> Representação esquemática do procedimento; <b>B:</b> Imagem do sistema de detecção; <b>C:</b> Imagem da gota.....	67

<b>Figura 18.</b> Influência da composição do DES na pré-concentração de vanádio. ....	69
<b>Figura 19.</b> Influência do volume THF na pré-concentração de vanádio.....	70
<b>Figura 20.</b> Influência do volume DES na pré-concentração de vanádio. ....	71
<b>Figura 21.</b> Influência da concentração de Br-PADAP na pré-concentração de vanádio.....	71
<b>Figura 22.</b> Influência do tempo de extração na pré-concentração de vanádio.	72
<b>Figura 23.</b> Influência do pH na pré-concentração de vanádio.....	73
<b>Figura 24.</b> Curvas analíticas correspondentes aos canais RGB. ....	75
<b>Figura 25. A:</b> Imagem do sistema de detecção; <b>B:</b> Imagem da fase enriquecida no fundo do tubo de ensaio.....	80
<b>Figura 26.</b> Representação esquemática do sistema para a determinação do antimônio.....	81
<b>Figura 27.</b> Influência do solvente de extração na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME. ....	83
<b>Figura 28.</b> Influência da quantidade de solvente de extração na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME. ....	84
<b>Figura 29.</b> Influência do tempo de agitação na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME .....	85
<b>Figura 30.</b> Influência da concentração de Br-PADAP na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME. ....	85
<b>Figura 31.</b> Influência da concentração ácida na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME .....	86
<b>Figura 32.</b> Influência da concentração de ácido ascórbico na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME.....	87
<b>Figura 33.</b> Influência da concentração de iodeto de potássio na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME .....	88
<b>Figura 34.</b> Área correspondente a cada ponto da curva analítica.....	89

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Características dos métodos que utilizam ácido graxo como solvente SHS em processos de microextração. ....	32
<b>Tabela 2.</b> Alguns exemplos de HBA e HBD.....	35
<b>Tabela 3.</b> Características dos métodos utilizando DES e dispersão à base de solventes, dispersão assistida por ultrassom, emulsificação assistida por vórtice, dispersão assistida por ar e dispersão assistida por efervescência. ....	37
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros instrumentais e condições de temperatura do forno de grafite para determinação de Co por ET ASS.....	49
<b>Tabela 5.</b> Etapas do procedimento. ....	53
<b>Tabela 6.</b> Estudo da interferência causada por alguns íons na pré-concentração de Co(II). ....	59
<b>Tabela 7.</b> Resumo dos parâmetros analíticos após o processo de pré-concentração de Co(II). a: com pré-concentração, b: medida direta. ....	61
<b>Tabela 8.</b> Resultados da determinação de Co em amostras de alimentos. ....	62
<b>Tabela 9.</b> Resultados da determinação de Co em amostras de alimentos. ....	62
<b>Tabela 10.</b> Resultados da determinação de Co em amostras de água. Nível de confiança: 95 % e n=4.....	63
<b>Tabela 11.</b> Estudo da interferência causada por alguns íons no processo de extração de vanádio. ....	74
<b>Tabela 12.</b> Resumo dos parâmetros analíticos após o processo de pré-concentração de vanádio. a: com pré-concentração, b: medida direta, C: medida direta espectrofotômetro. ....	76
<b>Tabela 13.</b> Resultados para determinação de vanádio em água natural. ....	77
<b>Tabela 14.</b> Resultados para determinação de vanádio em água de poço.....	78
<b>Tabela 15.</b> Resultados para determinação de vanádio em alimentos. ....	78
<b>Tabela 16.</b> Estudo da interferência causada por alguns íons na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME.....	88
<b>Tabela 17.</b> Características analíticas do método. A: absorvância; C: concentração.....	90
<b>Tabela 18.</b> Resultados para determinação de Sb(III) e Sb(V) em água. ....	90
<b>Tabela 19.</b> Resultados para determinação de Sb(III) em água. ....	91

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

[C <sub>4</sub> MIM] [PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
AA-DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ar (do inglês: Air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction)
AA-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva assistida por ar (do inglês: Air-assisted dispersive liquid-phase microextraction)
Br-PADAP	2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (do inglês: 2-(5-Bromo-2-pyridylaz)-5-diethylaminophenol)
ChCl	Cloreto de colina
DESs	Solventes eutético
DIC	Colorimetria por imagem digital
DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersivo (do inglês: dispersive liquid-liquid microextraction)
EA-DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por efervescência (do inglês: Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction)
EA-DLLME-FA:	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por efervescência com base em um ácido graxo de cadeia média (do inglês: Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on a médium chain fatty acid)
EA-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva assistida por efervescência (do inglês: Effervescence-assisted dispersive liquid-phase microextraction)
EA-SFAM-SFO:	Microextração à base de ácidos graxos comutável assistida por efervescência combinada com a solidificação de uma gota orgânica flutuante (do inglês: Effervescence-assisted switchable fatty acid-based microextraction combined with solidification of a floating organic-droplet)
EA-SS-LPME:	Microextração em fase líquida à base de solvente comutável assistida por efervescência (do inglês: Effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction)
ETAAS:	Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (do inglês: Electrothermal atomic absorption spectrometry)

ETA-SHS-ME	Microextração à base de solvente comutável assistida por tablet de efervescência (do inglês: Effervescence tablet-assisted switchable solvent-based microextraction)
FAAS:	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: Flame atomic absorption spectrometry)
FA-IT-DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersiva em tubo à base de ácidos graxos (do inglês: Fatty-acid-based in-tube dispersive liquid-liquid microextraction)
GC-FID:	Cromatografia gasosa - detector por ionização de chama (do inglês: Gas chromatography flame ionization detector)
GC-MS:	Espectrometria de massa por cromatografia em fase gasosa (do inglês: Gas chromatography mass spectrometry)
GFAAS:	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês: Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HBA	Receptor de ligação de hidrogênio
HBD	Doador de ligação de hidrogênio
HG-AAS:	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (do inglês: Hydride generation atomic absorption spectrometry)
HPLC:	Cromatografia líquida de alta performance (do inglês: High performance liquid chromatography)
IL	Líquidos iônicos (do inglês: ionic liquid)
LC-MS:	Cromatografia líquida com espectrometria de massas (do inglês: Liquid chromatography mass spectrometry)
LED	Diodo emissor de luz (do inglês: Light-Emitting Diode)
LPME	Microextração em fase líquida (do inglês: Liquid phase microextraction)
LQ	Limite de quantificação
MDF	Fibra de média densidade (do inglês: Medium-density Fiberboard)
OH-PAHs:	(do inglês: Polycyclic aromatic hydrocarbon monohydroxy metabolites)
PTFE	Politetrafluoretileno
RGB	Vermelho, verde, azul
SHS	Solventes de hidrofiliabilidade comutável

SHS-LPME	Microextração em fase líquida baseada em solventes de hidrofiliabilidade comutável (do inglês: Liquid phase microextraction based on switchable hydrophilicity solvents)
SS-LPME-SFO:	Microextração em fase líquida com solvente comutável, baseada na solidificação da gota orgânica flutuante (do inglês: Switchable solvent liquid-phase microextraction, based on the solidification of floating organic droplets)
TC-DLPME:	Microextração de fase líquida dispersiva com temperatura controlada (do inglês: Temperature-controlled dispersive liquid-phase microextraction)
THF	Tetraidrofurano
UA-DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ultrassom (do inglês: Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction)
UA-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva assistida por ultrassom (do inglês: Ultrasound-assisted dispersive liquid-phase microextraction)
UA-TC-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva com controle de temperatura assistida por ultrassom (do inglês: Ultrasound-assisted temperature-controlled dispersive liquid-phase microextraction)
UA-VA-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva assistida por vórtice assistida por ultrassom (do inglês: Ultrasound-assisted vortex-assisted dispersive liquid-phase microextraction)
UV-Vis:	Espectrofotometria ultravioleta-visível (do inglês: Ultraviolet-visible spectrophotometry)
VA-DLLME:	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtice (do inglês: Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction)
VA-DLPME:	Microextração em fase líquida dispersiva assistida por vórtice (do inglês: Vortex-assisted dispersive liquid-phase microextraction)

**SUMÁRIO**

RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xii
INTRODUÇÃO .....	18
CAPÍTULO I – Referencial teórico .....	21
1.1. MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA .....	22
1.1.1. Microextração líquido-líquido dispersiva .....	22
1.1.2. Microextração em fase líquida assistida por ultrassom.....	23
1.1.3. Microextração em fase líquida assistida por vórtice.....	23
1.1.4. Microextração em fase líquida assistida por ar .....	23
1.1.5. Microextração em fase líquida assistida por efervescência .....	24
1.2. SOLVENTES VERDES EM QUÍMICA ANALÍTICA .....	24
1.2.1. Líquidos iônicos.....	25
1.2.2. Solventes de hidrofiliçidade comutável .....	27
1.2.3. Solventes eutéticos .....	33
1.3. COLORIMETRIA POR IMAGEM DIGITAL .....	43
1.3.1 Espaço de cores RGB.....	43
1.3.2 Aquisição, processamento e análise de imagens .....	45
CAPÍTULO II- Objetivos .....	46
Objetivo Geral.....	47
Objetivos Específicos .....	47
CAPÍTULO III- Microextração em fase líquida baseada em solvente de hidrofiliçidade comutável em um sistema on-line: determinação de cobalto em alimentos e água.....	48
3.1 PARTE EXPERIMENTAL .....	49
3.1.1 Instrumentação.....	49
3.1.2 Reagentes e soluções.....	50
3.1.3 Preparo das amostras .....	50
3.1.4 Procedimento de pré-concentração .....	51
3.1.5 Obtenção das imagens e avaliação de dados RGB.....	53

3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
3.2.1	Otimização das variáveis .....	54
3.2.2	Doadores de prótons e agentes alcalinos .....	54
3.2.3	Quantidade de ácido octanóico.....	56
3.2.4	Quantidade de 1-nitroso-2-naftol.....	57
3.2.5	pH.....	58
3.3	SELETIVIDADE .....	59
3.4	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS .....	59
3.5	APLICAÇÃO .....	61
CAPÍTULO IV - Solvente eutético em microextração em fase líquida assistida por ultrassom para especiação de vanádio em amostras de água e alimentos.....		64
4.1	PARTE EXPERIMENTAL .....	65
4.1.1	Instrumentação.....	65
4.1.2	Reagentes e soluções.....	65
4.1.3	Preparação da amostra .....	66
4.1.4	Síntese do DES.....	66
4.1.5	Procedimento geral .....	66
4.1.6	Determinação das espécies de vanádio .....	67
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
4.2.1	Otimização das variáveis .....	68
4.2.2	Síntese do DES.....	68
4.2.3	Volume de THF .....	69
4.2.4	Volume de DES.....	70
4.2.5	Concentração de Br-PADAP.....	71
4.2.6	Tempo de extração .....	72
4.2.7	pH.....	72
4.3	SELETIVIDADE .....	74
4.4	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS .....	74
4.5	APLICAÇÃO .....	76
CAPÍTULO V - Microextração em fase líquida baseada em líquido iônico assistido por vórtice: um método simples, de baixo custo e ecologicamente correto para determinação de antimônio em água .....		79
5.1	PARTE EXPERIMENTAL .....	80
5.1.1	Instrumentação.....	80



5.1.2	Reagentes e soluções .....	80
5.1.3	Procedimento para VA-IL-LPME .....	81
5.1.4	Preparo das amostras .....	82
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	82
5.2.1	Otimização das variáveis .....	82
5.2.2	Solvente de extração.....	82
5.2.3	Quantidade do solvente de extração.....	83
5.2.4	Tempo de agitação.....	84
5.2.5	Quantidade de Br-PADAP .....	85
5.2.6	Quantidade de ácido clorídrico.....	86
5.2.7	Quantidade de ácido ascórbico.....	86
5.2.8	Quantidade de iodeto .....	87
5.3	SELETIVIDADE .....	88
5.4	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS .....	89
5.5	APLICAÇÃO .....	90
CAPÍTULO VI – Conclusões e perspectivas .....		92
CAPÍTULO VII - Referências.....		95
ANEXOS .....		116

## INTRODUÇÃO

Atualmente, a Química Analítica busca métodos e procedimentos que contribuam para a Química Verde [1]. Os solventes são explicitamente mencionados no quinto princípio da Química Verde: "solventes e auxiliares mais seguros: uso de substâncias auxiliares (solventes e agentes de separação), sempre que possível, devem ser evitados e, quando utilizados, essas substâncias devem ser inofensivas". Além disso, o termo está implícito em outros princípios. Por exemplo, o terceiro princípio busca sintetizar produtos menos perigosos: "quando possível, a síntese de um produto deve usar e gerar substâncias que tenham pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente". O quarto princípio, por sua vez, concentra-se no desenvolvimento de compostos seguros: "os produtos químicos devem ser desenvolvidos para apresentar a função desejada e, ao mesmo tempo, baixa toxicidade" [2, 3]. Esses princípios abrangem muitas questões relativas à minimização da geração de resíduos, ao consumo de energia e aos solventes orgânicos voláteis.

As substâncias utilizadas em muitos métodos convencionais de extração e técnicas de separação são solventes, geralmente utilizados em grandes quantidades e caracterizados por sua alta volatilidade, inflamabilidade e toxicidade. A busca por solventes ecologicamente corretos e matérias-primas biodegradáveis aumentou significativamente [4-6].

Assim, líquidos iônicos (ILs), solventes eutéticos (DESs) e solventes de hidrofiliabilidade comutável (SHS) têm sido bastante explorados neste campo da pesquisa [7, 8]. Os solventes verdes devem apresentar algumas características ambientais, de saúde e de segurança que os diferenciam dos solventes convencionais [9]. Os líquidos iônicos são substâncias com pontos de fusão relativamente baixos, formadas por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Estes compostos são líquidos à temperatura ambiente. DESs são misturas que apresentam pontos de fusão muito abaixo daqueles relativos a cada componente individual. SHS são definidos como uma classe de solventes capazes de alternar entre as formas hidrofílica e hidrofóbica em solução aquosa, ou seja, podem ser convertidos reversivelmente de uma forma para outra [8].

Neste trabalho, aplicações de solventes verdes em sistemas de microextração em fase líquida (LPME) são propostas.

O Capítulo I apresenta uma fundamentação teórica acerca da LPME, tipos de solventes verdes e suas aplicações na determinação de espécies-traço, e alguns aspectos da colorimetria por imagem digital (DIC). Os objetivos gerais e específicos deste trabalho são apresentados no Capítulo II.

Uma abordagem de microextração baseada em um solvente de hidrofiliabilidade comutável (SHS) para a determinação de cobalto em amostras de alimentos, suplementos alimentares e água é apresentada no Capítulo III. O processo incluiu a formação de um complexo de cobalto com 1-nitroso-2-naftol (NN) e extração com ácido octanóico ( $C_8H_{16}O_2$ ) em um sistema em linha com detecção por DIC. O cobalto é um elemento essencial para humanos e organismos vivos. O metal faz parte da vitamina B12 ou cobalamina. A deficiência da vitamina pode causar doenças graves [10, 11]. O consumo de alimentos ou suplementos alimentares contendo cobalamina é uma forma de prevenção contra transtornos de deficiência [12]. Assim, a determinação do cobalto em diversas matrizes é essencial para o controle de qualidade, considerando a diversidade de alimentos e produtos vitamínicos disponíveis comercialmente.

No Capítulo IV, é proposto um método para a determinação de vanádio baseado no uso de um solvente eutético (DES) na microextração em fase líquida assistida por ultrassom (UA-LPME). A detecção foi realizada empregando-se DIC. O método proposto foi aplicado à determinação das espécies V(V) e V(IV) em níveis traço em amostras de água e alimentos. Geralmente, o vanádio existe em dois estados de oxidação em meio aquoso, tetravalente (IV) e pentavalente (V). A toxicidade depende do estado de oxidação; o V(V) é mais tóxico que o V(IV). O vanádio está presente em concentrações muito baixas em várias matrizes, como plantas, solo, água e alimentos[13]. Devido à dupla natureza do vanádio, essencial e tóxico, é muito importante desenvolver métodos seletivos e sensíveis para a determinação deste elemento[14, 15]. Portanto, monitorar os níveis de contaminação de água e alimentos, é importante, pois esse elemento pode ser tóxico quando presente em concentrações que ultrapassam os níveis estabelecidos.

O Capítulo V trata da determinação de antimônio em amostras de água usando microextração em fase líquida assistida por vórtice (VA-LPME) e DIC. A fase aceptora consiste do líquido iônico (IL) 1-hexafluorofosfato de butil-3-metilimidazólio, disperso em solução aquosa com um agitador de vórtice. Propõe-se uma abordagem rápida, de baixo custo e ambientalmente correta para a determinação de antimônio. O procedimento foi aplicado à especiação de antimônio em amostras de águas de rio e águas minerais. Antimônio é um elemento tóxico cumulativo cujos compostos são amplamente utilizados em várias aplicações industriais. Alguns compostos de antimônio, como o trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ), são catalisadores na síntese de polietileno tereftalato (PET). Como matéria-prima na embalagem de alimentos, os recipientes PET armazenam água potável, bebidas e condimentos. Alguns pesquisadores têm estudado a contaminação da água embalada em garrafas PET, avaliando a lixiviação de Sb do material polimérico para a água [16-20]. Assim, o desenvolvimento de métodos robustos e confiáveis para a determinação de espécies de antimônio na água e nos alimentos é considerado imprescindível.

Algumas conclusões e tendências provenientes deste trabalho são apresentadas no Capítulo VI. No Capítulo VII são listadas as referências utilizadas no texto. Anexos a este documento, estão as publicações advindas do trabalho.

## **CAPÍTULO I – Referencial teórico**

## **1.1. MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

Dentre os vários métodos de preparo de amostras, a LPME apresenta grande destaque, principalmente quando comparada com a extração em fase líquida (LPE). Uma das principais limitações da LPE é o uso de grandes quantidades de solventes. Métodos baseados em LPME têm sido desenvolvidos para minimizar essa e outras desvantagens, tais como: operações demoradas e entediantes, geração de grandes quantidades de resíduos, dificuldade de automação e exposição do operador a solventes tóxicos.

### **1.1.1. Microextração líquido-líquido dispersiva**

O princípio básico da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é a injeção de uma mistura (solvente de extração e solvente dispersor) em uma fase doadora, formando um sistema ternário de solventes. O solvente dispersor deve ser miscível na fase de extração e na fase doadora. Por sua vez, o solvente de extração deve ser imiscível na fase doadora. A injeção rápida causa uma dispersão do solvente extrator, resultando na formação de uma mistura turva, devido à produção de gotículas da fase aceptora. A grande área superficial formada entre o solvente extrator e a fase doadora resulta na rápida transferência dos componentes entre as fases. A sedimentação da fase de extração é geralmente promovida por centrifugação [21, 22].

DLLME foi aplicada pela primeira vez em um sistema de pré-concentração de compostos orgânicos em amostras aquosas [23]. Muitos métodos que empregam DLLME são aplicados a fases aquosas doadoras. No entanto, alguns estudos relatam a aplicação da técnica em fases doadoras orgânicas associadas a solventes extratores aquosos. Neste caso, a técnica é denominada microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) [24, 25].

As principais vantagens obtidas com o uso da DLLME são: operação simples, velocidade, pequenas quantidades de reagentes, solventes e amostras, baixo custo e eficiência de extração. Apesar das vantagens, muitos procedimentos que utilizam DLLME relatam o uso de solventes extratores altamente poluentes e tóxicos. Assim, métodos baseados em LPME e DLLME mais corretos, sob o ponto de vista toxicológico e ambiental têm sido cada vez mais desenvolvidos. Alguns solventes verdes têm sido usados em DLLME

convencional e em métodos com outros tipos de dispersão, utilizando ultrassom, agitação magnética, efervescência e controle de temperatura.

O uso de substâncias dispersoras em DLLME, como solventes ou surfactantes, tem sido bastante eficaz. No entanto, a necessidade de um agente dispersor pode diminuir os coeficientes de partição dos componentes, devido à solubilidade na fase aceptora, prejudicando a extração. Além disso, o uso de mais uma classe de reagentes pode estar em desacordo com o uso de solventes ecologicamente corretos. Desta forma, muitos métodos encontrados na literatura envolvem a dispersão do solvente extrator utilizando técnicas diferentes técnicas, como agitação por vórtice, borbulhamento gasoso, ultrassom ou gradiente de temperatura [26-29].

#### **1.1.2. Microextração em fase líquida assistida por ultrassom**

Em UA-LPME, ultrassom é empregado como uma alternativa ao solvente dispersor para auxiliar na emulsificação. Nesta técnica, há um fenômeno gerado pela sonicação, conhecida como cavitação, na qual o solvente de extração é dividido em pequenas gotas, gerando a emulsão [30-32]. A principal vantagem em UA-LPME é o uso de uma fonte externa para gerar a emulsão, eliminando solventes dispersores. Diversos estudos têm sido relatados usando a combinação de UA-LPME com solventes verdes [33-35].

#### **1.1.3. Microextração em fase líquida assistida por vórtice**

Um agitador vórtice é utilizado em VA-LPME para a dispersão do solvente de extração. Devido à grande área superficial, as gotículas formadas na emulsificação extraem rapidamente os componentes da fase doadora. A técnica tem baixo custo, curto tempo de extração e facilidade de operação. Outra grande vantagem apresentada por esse processo é a simplicidade [36, 37].

#### **1.1.4. Microextração em fase líquida assistida por ar**

Ciclos repetidos de pressão da mistura da amostra e solvente promovidos por uma seringa promovem a dispersão na microextração em fase líquida assistida por ar (AA-LPME). Uma das vantagens do AA-LPME é alta eficiência da extração e reduzido tempo de operação. A formação das gotículas do solvente de extração na solução aquosa é rápida, aumentando a superfície de

contato entre os dois líquidos imiscíveis [38, 39]. Métodos empregando AA-LPME reduzem ou eliminam o uso de solventes dispersores. E eliminação de um componente de agitação, como o ultrassom ou vórtice

#### **1.1.5. Microextração em fase líquida assistida por efervescência**

Reações que resultam em produtos gasosos também tem sido usada como uma nova forma de dispersar solventes extratores. A técnica correspondente é chamada de microextração em fase líquida assistida por efervescência (EA-LPME). A efervescência é geralmente produzida por uma reação simples entre um solvente doador de prótons e um agente efervescente que produz dióxido de carbono e ajuda a dispersar o solvente de extração. A reação produz microbolhas de dióxido de carbono, permitindo a dispersão do solvente extrator na fase aquosa. Os componentes da fase aquosa são, então, extraídos sem energia adicional [40].

### **1.2. SOLVENTES VERDES EM QUÍMICA ANALÍTICA**

A busca por solventes não tóxicos e ecologicamente corretos e processos químicos sustentáveis é identificada como prioridade entre os princípios da Química Verde e da Química Analítica Verde [1, 41]. Muitas aplicações desses solventes em Química Analítica Verde são descritas na literatura. A busca por novos solventes com propriedades ecológicas possibilita o desenvolvimento de diferentes métodos de microextração, melhorando assim as características verdes de todo o processo analítico [4-7, 9, 41]. Métodos e procedimentos analíticos levaram ao projeto e uso de novos solventes para substituir solventes orgânicos convencionais. Neste contexto, líquidos iônicos, solventes de hidrofilicidade comutável e solventes eutéticos são substâncias ou misturas bastante exploradas.

Em técnicas que envolvem extração de fase líquida, a escolha adequada do solvente extrator é essencial para a eficiência do processo. As substâncias geralmente utilizadas para extração são solventes orgânicos imiscíveis na fase aquosa, como clorofórmio, metanol, tricloroetileno, acetonitrila e tetracloreto de carbono, entre outros. No entanto, a maioria dos solventes é prejudicial ao meio ambiente, humanos e animais. Assim, solventes que apresentam baixa toxicidade são considerados opções melhores e têm sido aplicados cada vez

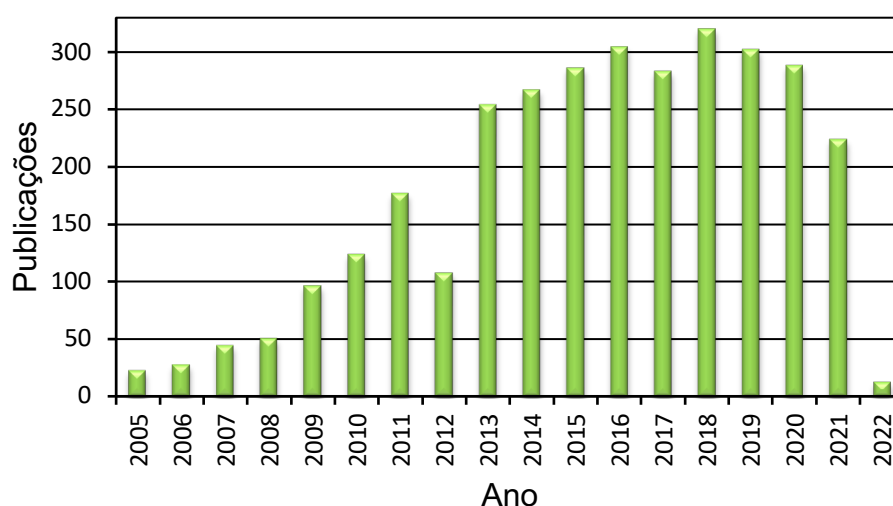


mais em diversos processos analíticos como uma alternativa muito viável nos processos de LPME [42].

### 1.2.1. Líquidos iônicos

Nas últimas décadas, os líquidos iônicos têm sido amplamente estudados em diversas áreas do conhecimento humano, ganhando muita atenção da comunidade científica e aplicados nas mais variadas áreas da pesquisa, como Biotecnologia, Eletroquímica, Indústria Farmacêutica, Síntese Orgânica, Energia e Combustíveis, Química Analítica, entre outras [43]. O uso de líquidos iônicos em Química Analítica nos últimos anos tornou-se muito promissor, devido à eficiência desses compostos em métodos de separação. Assim, o número de artigos relatados na literatura sofreu uma rápida evolução, como mostra a Figura 1 [44].

**Figura 1.** Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de IL na microextração de substâncias visando a determinação analítica.

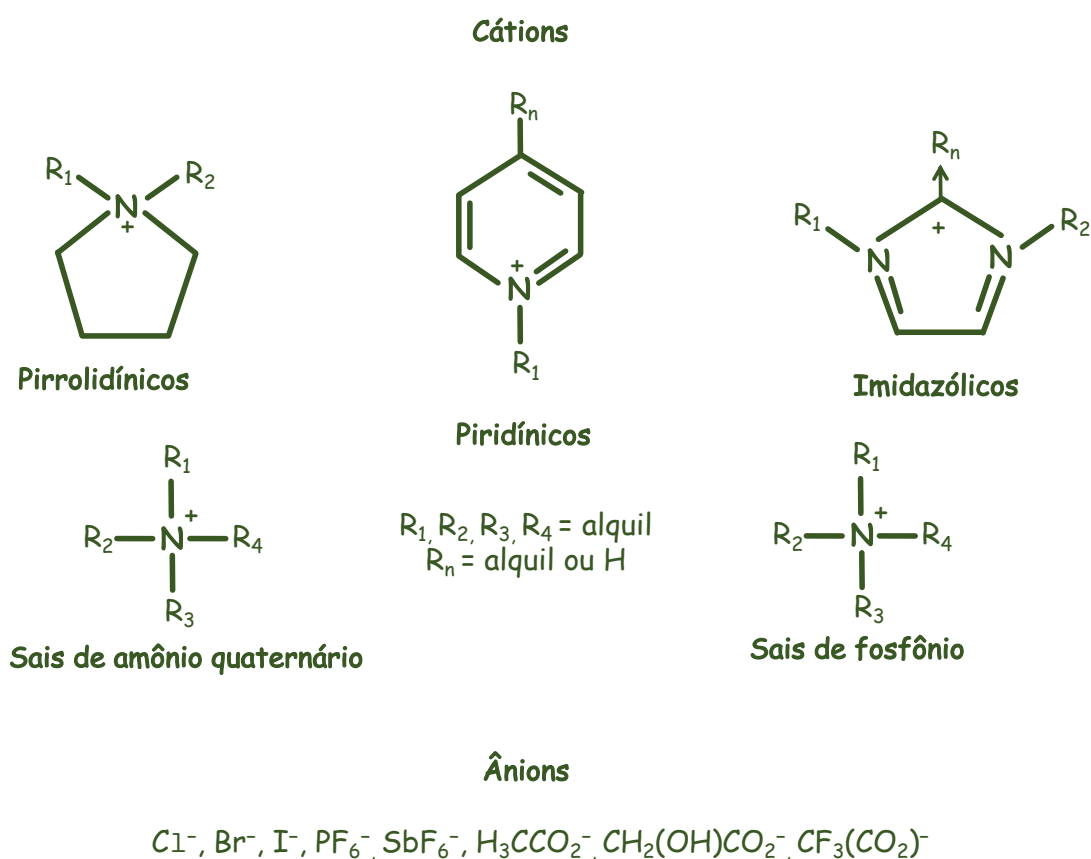


Fonte: Web of Science, acessada em 12 de janeiro de 2022, palavras chave utilizadas na busca “líquido iônico” e “microextração”.

Líquidos iônicos são líquidos orgânicos que apresentam pontos de fusão iguais ou inferiores a 100 °C. Essas substâncias também são conhecidas como líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL) [45]. A maioria dos líquidos iônicos consistem em grandes cátions orgânicos assimétricos e ânions

inorgânicos ou orgânicos [42, 44, 46]. A natureza e o tamanho dos constituintes catiônicos e aniônicos podem afetar significativamente as propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos. Assim, muitas combinações podem ser alcançadas, permitindo a síntese direcionada de muitos líquidos iônicos. Estima-se que existam  $10^{18}$  líquidos iônicos disponíveis [47]. A Figura 2 apresenta as estruturas de cátion e ânion mais comuns para a composição de líquidos iônicos.

**Figura 2.** Cátions e ânions mais comuns na composição dos líquidos iônicos.



Algumas das principais vantagens no uso de líquidos iônicos são a pressão de vapor quase inexistente, alta condutividade iônica, a capacidade de solubilizar compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, e alta estabilidade térmica e química. Além destas, pode ser mencionada a possibilidade de síntese direcionada, utilizando uma boa combinação de cátion e ânion. A síntese direcionada permite a produção de uma nova substância com propriedades como viscosidade, densidade, solubilidade, entre outras, otimizadas para desempenhar o papel desejado em aplicações analíticas [48-50]. Além das

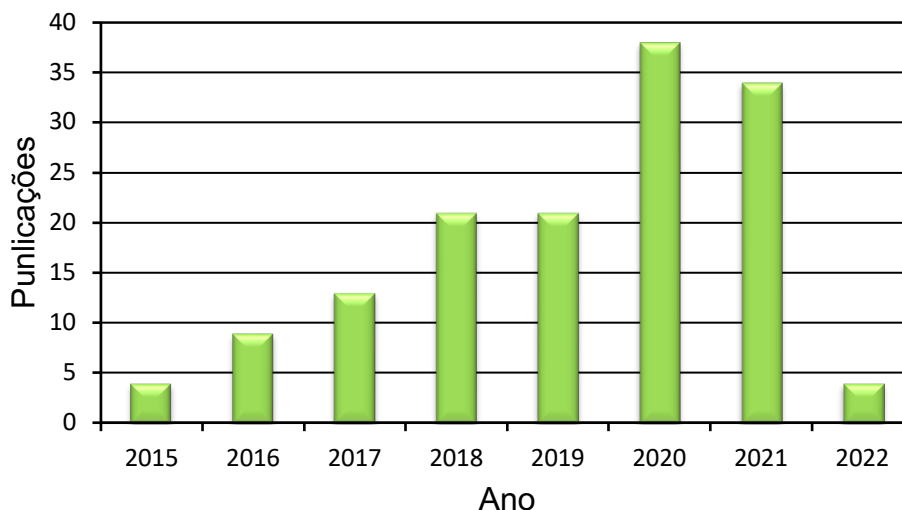
propriedades citadas, os líquidos iônicos também podem ser manipulados para exibir seletividade excepcional sobre grupos específicos de compostos. Por exemplo, a atribuição de substitutos polares pode promover interações dipolares entre IL e solutos polares. Da mesma forma, a adaptação de cadeias longas de alquila a um IL pode aumentar sua capacidade de passar por interações de dispersão com análises não polares [47, 51].

As propriedades físicas e químicas únicas e ajustáveis permitem a síntese de líquidos iônicos específicos para análise seletiva, o que expandirá o campo de pesquisa em tecnologia de microextração. Embora várias características favoráveis estejam relacionadas aos líquidos iônicos, seu uso também pode apresentar algumas desvantagens. O custo dessas substâncias é maior do que os solventes convencionais de extração, e podem ocorrer dificuldades de purificação. Além disso, a inflamabilidade e a toxicidade de alguns líquidos iônicos ainda são desconhecidas. Portanto, a escolha do IL adequado para um determinado método de extração requer cuidados [42, 52, 53].

### **1.2.2. Solventes de hidrofiliabilidade comutável**

Recentemente, solventes de hidrofiliabilidade comutável (SHS) têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, devido às suas propriedades, bastante adequadas para uso em processos de microextração [54]. A alternância entre as duas formas (hidrofóbica e hidrofílica) pode ser obtida por uma simples mudança na composição da solução. A mudança entre as formas torna essas substâncias bastante adequadas para uso em sistemas que envolvem a dispersão do solvente extrator. A Figura 3 mostra o avanço no uso de SHS aplicados à microextração.

**Figura 3.** Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de SHS na microextração de substâncias visando a determinação analítica.



Fonte: Web of Science, acessada em 12 de janeiro de 2022, palavras chave utilizadas na busca “solventes de hidrofiliabilidade comutável” e “microextração”.

Os primeiros relatos sobre o estudo de SHS envolveram amidinas e aminas secundárias [55]. No entanto, a síntese desses solventes apresenta alto custo, o que pode dificultar o seu uso. O emprego de aminas secundárias e terciárias não voláteis, comercialmente disponíveis ou facilmente preparadas viabilizou a produção de solventes com menor toxicidade, volatilidade ou inflamabilidade [56]. Essas substâncias podem ser alternadas entre as duas formas adicionando  $\text{CO}_2$  e, em seguida, revertidas à sua forma não iônica por nitrogênio, gás inerte ou a adição de hidróxido de sódio. A mudança na miscibilidade deve-se a uma reação ácido-base entre  $\text{CO}_2$  hidratado ou ácido carbônico em água carbonada e o SHS, resultando no sal de bicarbonato hidrofílico do solvente protonado. O  $\text{CO}_2$  é usado como um gatilho para o processo de comutação porque é barato, não-tóxico, e pode ser facilmente removido. [56-60].

A capacidade de uma substância em exibir propriedades de um SHS pode estar relacionada com o valor do  $\log K_{ow}$ . Aminas devem apresentar um  $\log K_{ow}$  entre 1,2 e 2,5, aproximadamente, para que sejam consideradas SHS. Aminas com  $\log K_{ow}$  mais baixo são muito hidrofílicas, formando, em sua forma neutra, misturas monofásicas com água. Contrariamente, aminas com  $\log K_{ow}$  mais alto possuem caráter hidrofóbico e formam misturas bifásicas com água, mesmo

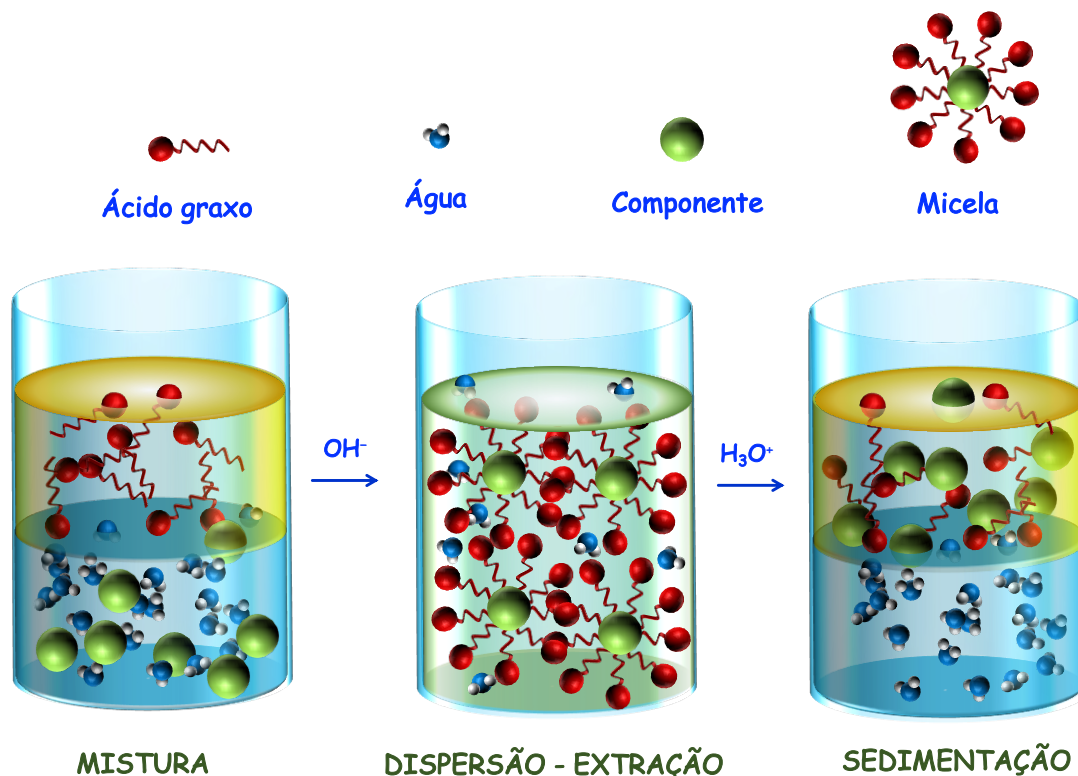
após exposição ao CO<sub>2</sub>. Outra característica importante do SHS é a força do ácido conjugado (pKa). Para a maioria das aminas miscíveis em água, o valor de pKa é cerca de 9,5. Se a amina não for básica o suficiente, ela não reage com a água carbonatada e não forma uma mistura monofásica. Além disso, a relação de volume específico com água, dependendo de sua basicidade para diferentes aminas, é diferente. Para a maioria das aminas com pKa de cerca de 9,5, os melhores resultados foram obtidos com uma proporção de 1:1 com água [56].

As primeiras publicações relatando o uso de SHS em Química Analítica surgiram apenas em 2015 [60]. A aplicação de um SHS em um sistema de LPME foi realizada empregando o solvente imiscível em água, N,N-dimetilciclohexilamina, que foi solubilizado na proporção de 1:1 usando CO<sub>2</sub> como reagente. Após a extração, a separação das fases foi induzida pela adição de hidróxido de sódio, que produz uma alteração no estado de ionização da amina, dispensando centrifugação. O benzantraceno foi o componente-modelo, e a detecção foi realizada por fluorimetria.

Ácidos carboxílicos também apresentam propriedades de SHS. Alterações na miscibilidade dessas substâncias podem ser induzidas, promovendo-se reações ácido-base após ajuste do pH do meio de extração. Se o pH de uma solução aquosa é maior que o pKa do ácido graxo, a espécie dissocia-se em sua forma aniônica e apresenta propriedades surfactantes. Nesta condição, a substância se dissolve na fase aquosa. Se o pH da solução for ajustada a um valor menor que seu pKa, o ácido graxo ionizado pode retornar ao seu estado hidrofóbico, assumindo características de solvente extrator em fase aquosa. Esse processo leva a uma grande área de superficial entre a fase acceptora e doadora, resultando em rápido equilíbrio, seguido de separação das fases. [54, 61-63].

Os ácidos graxos de cadeia média (pentanóico a nonanóico) têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, devido às suas propriedades de SHS, bastante adequadas para uso em processos de microextração. Essas substâncias podem ionizar-se eficientemente, ajustando-se os valores de pH [54]. Um ácido graxo saturado de cadeia média foi utilizado como solvente de extração em um sistema para determinação de alquilfenóis em amostras aquosas usando HPLC-UV [64]. A Figura 4 ilustra o mecanismo de um ácido graxo como um SHS em um sistema de microextração

**Figura 4.** Mecanismo de interação de moléculas entre um ácido graxo e a fase aquosa.



Alguns sistemas LPME em linha também têm empregado SHS. Um procedimento de microextração em fase líquida com solvente totalmente automatizado assistido por efervescência (EA-SS-LPME) foi desenvolvido para a determinação da ofloxacina em amostras de urina humana [61]. A conversão do ácido graxo em forma hidrofílica foi realizada em presença de carbonato de sódio. A injeção de ácido sulfúrico na solução diminuiu o valor do pH do meio, gerando microgotas de ácido graxo. Bolhas de dióxido de carbono foram geradas *in situ* e promoveram a dispersão da fase aceitadora. Um sistema em linha que emprega ácido di-(2-ethylhexyl) fosfórico como SHS foi empregado para a determinação de sulfonamidas por HPLC-UV [65]. O ácido di-(2-ethylhexyl) fosfórico foi solubilizado em um meio alcalino, formando uma mistura homogênea. Em seguida, a fase extratora foi gerada após a acidificação.

O desenvolvimento de SHS é essencial para o desenvolvimento de aplicações químicas baratas, seguras e ambientalmente corretas e para o

alcance de novas possibilidades para processos ecológicos. Atualmente, o uso desses solventes é focado em aplicações como extração, separação e reação. As principais vantagens do uso de SHS em sistemas de microextração são a execução do processo em fase homogênea sem dispersão por solventes ou energia externa, e a fácil separação de fases sem equipamentos adicionais [59, 61, 65, 66]. Um resumo das características analíticas de métodos que utilizam ácidos graxos como SHS em processos de microextração é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características dos métodos que utilizam ácido graxo como solvente SHS em processos de microextração.

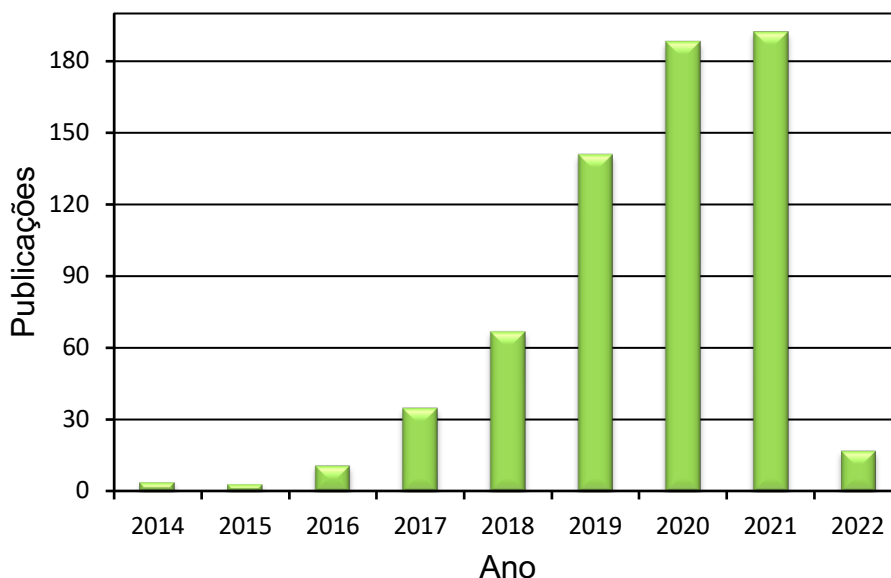
Técnica	Solvente	Doador de prótons e agente alcalinos	Analito	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Fator de enriquecimento	Amostra	Deteção	Ref.
EA-SFAM -SFO	Ácido nonanóico	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	Antibióticos fluoroquinolonas e tetraciclina	0,007–0,113	--	Água do mar, sedimentos e frutos do mar	HPLC-UV	[67]
FA-IT-DLLME	Ácido heptanóico	$\text{NH}_4\text{OH}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	Nonilfenol	0,7	195	Efluentes	HPLC	[64]
			4-Terc-octilfenol	0,5	143			
EA-SS-LPME	Ácido hexanóico	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	Ofloxacina	$1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	---	Urina humana	HPLC	[61]
SHS-LPME	Ácido di (2-etilhexil) fosfórico	$\text{NaOH}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	Sulfametoxazol	20	$7,8 \pm 0,4$	Urina	HPLC	[65]
			Sulfametazina	40	$3,4 \pm 0,2$			
EA-DLLME-FA	Ácido hexanóico	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}^+$	2,0	31,0	Leite de vaca, vitamina B12, suco de laranja e água da torneira.	FAAS	[54]
			$\text{Co}^{2+}$	3,0	23,3			
ETA-SHS-ME	Ácido nonanóico	$\text{NaHCO}_3$ e ácido oxálico	Hormônios esteróides	0,002-0,017	2450-2500	Água	HPLC	[62]
SS-LPME-SFO	Ácido octanóico	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$	OH-PAHs	0,018–0,076	--	Urina	HPLC	[68]



### 1.2.3. Solventes eutéticos

DES têm sido bastante usados como novos solventes verdes nos últimos anos. A Figura 5 apresenta o aumento da correspondente produção científica ao longo dos anos. Esses solventes possuem propriedades análogas a IL, com a vantagem de apresentar síntese mais simples e de baixo custo. A produção de DES requer matérias-primas facilmente acessíveis e obtidas a partir de fontes renováveis, o que os torna solventes alternativos de grande interesse para aplicações em processos de extração [69]. Estes solventes consistem em misturas que apresentam ponto de fusão muito abaixo daquele correspondente a cada componente puro, geralmente abaixo de 100 °C. Eles são obtidos misturando dois ou mais componentes para interagir através de ligações de hidrogênio [70, 71].

**Figura 5.** Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de DES na microextração de substâncias visando a determinação analítica.



Fonte: Web of Science, acessada em 12 de janeiro de 2022, palavras chave utilizadas na busca “solventes eutéticos” e “microextração”.

DES possuem uma estrutura iônica composta por um sal e uma molécula neutra (doadores de hidrogênio), formando um complexo. A realocação da carga do ânion, que ocorre através de ligações de hidrogênio, é responsável pela diminuição do ponto de fusão da mistura em relação ao ponto de fusão dos

compostos puros. As ligações de hidrogênio impedem a cristalização do composto inicial, resultando em misturas no estado líquido.

A magnitude e a natureza das forças intermoleculares resultam em uma grande variedade de estruturas. DES podem ser classificados de acordo com a natureza do agente complexo [72]:

- Tipo I: cloreto metálico + sal de amônio quaternário. Exemplo:  $\text{ZnCl}_2 + \text{ChCl}$  (cloreto de colina)
- Tipo II: cloreto metálico hidratado + sal de amônio quaternário. Exemplo:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl}$
- Tipo III: sal de amônio quaternário + doador de ligação de hidrogênio (HBD). Exemplo:  $\text{ChCl} + \text{ureia}$
- Tipo IV: cloreto de metal hidratado + doador de ligação de hidrogênio. Exemplo:  $\text{ZnCl}_2 + \text{ureia}$

A quantidade de haletos metálicos não hidratados disponíveis é limitada, o que restringe o número de solventes tipo I. Muitos doadores de ligações de hidrogênio estão disponíveis, por isso a quantidade de solventes eutéticos tipo III obtidos é bastante ampla. Além disso, a variedade de doadores de ligações de hidrogênio torna possível a escolha das propriedades do solvente de acordo com a aplicação. Alguns estudos envolvendo propriedades físicas, como energia de ativação e condutividade, relatam solventes tipo IV. Essas misturas são consideradas uma classe de líquidos iônicos [73, 74].

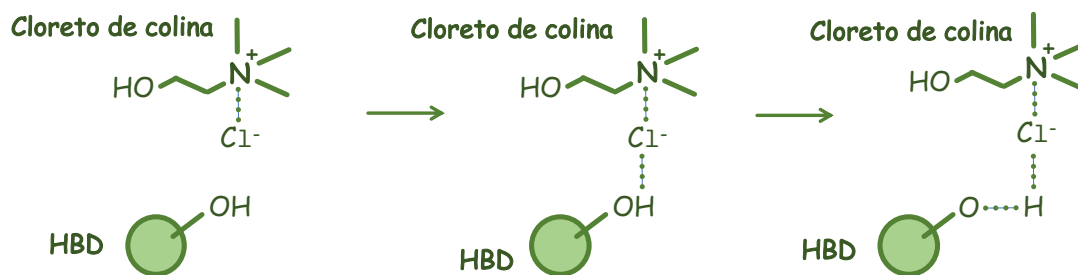
Um DES é geralmente composto de uma mistura de um receptor de ligação de hidrogênio (HBA), como um sal quaternário, como um doador de ligação de hidrogênio (HBD), a diferentes proporções. Cloreto de colina (ChCl) é o sal quaternário mais usado devido ao seu baixo custo e biodegradabilidade. Muitos outros sais halógenos ou halogenetos (brometo de metiltrifenilfosfônio, cloreto de benziltrifenilfosfônio, cloreto de tetrametilamônio, entre outros) também são adequados para a produção de DES. Espécies usadas como HBD podem ser amidas, ácidos carboxílicos e álcoois [75]. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos comuns de HBA e HBD que podem ser combinados para formar DES.

**Tabela 2.** Alguns exemplos de HBA e HBD.

<b>HBA</b>
Brometo de metiltrifenilfosfônio (MTFB), brometo de tetrabutilamônio (TBAB), cloreto de benziltriethylamônio (BTAC), cloreto de colina (ChCl), cloreto de tetrabutilamônio (TBAC), cloreto de trioctilmetilamônio (TOMAC), cloreto de zinco (ZnCl <sub>2</sub> ), iodeto de metiltrifenilfosfônio (MTFI); cloreto de metiltrioctilamônio (MTAC); brometo de metiltrioctilamônio (MTAB), cloreto de tricaprilmetilamônio ([N8,8,8,1] Cl), cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio ([OMIM] Cl), cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio ([DMIM] Cl), cloreto de trihexil (tetradecil) fosfônio ([P14,6,6,6] Cl)
<b>HBD</b>
Ureia, tioureia, glicerol, glicina, prolina, acetamida, benzamida, etilenoglicol, decanol, timol, fenol, hexanol, isopentanol, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido málico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido decanóico, ácido dodecanóico; TNO: 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametilnaftalen-2-ol

Uma das características mais destacadas desses novos solventes é a variedade de DES obtidos simplesmente alterando os componentes. Essas combinações podem resultar em muitas misturas eutéticas com diferentes propriedades químicas e físicas. Esta nova abordagem de solventes foi relatada pela primeira vez em um estudo envolvendo uma mistura de ureia e ChCl em uma relação molar de 2:1 [70]. O DES resultante funde a 12 °C. Conseqüentemente, a mistura é líquida à temperatura ambiente, possibilitando a sua aplicação como solvente.

A Figura 6 mostra uma representação das ligações entre um HBA (cloreto de colina) e um HBD. A Figura 6 nos permite observar que o íon cloreto HBA interage com o grupo HBD funcional –OH através de uma ligação de hidrogênio [76]. Uma vantagem significativa dos DES em comparação com IL à base de imidazólio é a possibilidade de uma síntese rápida, promovida à temperatura ambiente e resultando em alta pureza. De fato, DES podem ser rapidamente produzidos, simplesmente misturando-se os componentes e promovendo-se o aquecimento. A temperatura utilizada geralmente varia de 40 a 90 °C sem a necessidade subsequente de qualquer etapa complexa.

**Figura 6.** Representação de um exemplo da formação de um DES.

Uma mistura é chamada de solvente eutéctico natural (NADES) quando seus compostos constituintes são metabólitos primários: aminoácidos, ácidos orgânicos, açúcares ou derivados de colina [77]. NADES cumprem os princípios da Química Verde quase inteiramente. Esses solventes oferecem muitas vantagens, incluindo estabilização do soluto, volatilidade insignificante, viscosidade ajustável, sustentabilidade, biodegradabilidade combinada com perfis de toxicidade aceitáveis, alto poder de solubilização de compostos polares e não-polares, baixo custo, e preparo simples. Como a definição de NADES é bastante recente, é possível encontrar misturas descritas como DES que se encaixam nessa definição [78].

Muitos estudos envolvendo LPME usam DES como fase receptora. Na maioria desses estudos, várias combinações de HBA com HBD são testadas, pois muitas interações podem ocorrer entre o DES e o componente extraído. Essas interações podem ser eletrostáticas, hidrofóbicas, dispersões de Van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio,  $\pi$ -cátion,  $\pi$ - $\pi$  e íon-dipolo. Algumas interações ainda podem controlar a viscosidade da mistura, que é um fator crucial em LPME. Portanto, a eficiência no uso de DES está relacionada à sua capacidade de formar interações eficientes com os componentes extraídos [79, 80]. Um resumo das características analíticas de métodos envolvendo DES e LPME é apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Características dos métodos utilizando DES e dispersão à base de solventes, dispersão assistida por ultrassom, emulsificação assistida por vórtice, dispersão assistida por ar e dispersão assistida por efervescência.

HBA	HBD	Razão molar	Microextração	Amostra	Analito	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	EF	Deteção	Ref.
Betaina	Ácido fenilacético	1:2	DLLME	Óleos comestíveis	Fenilpropanóides oxiprenilatados	0.00-0.01	-----	HPLC	[81]
ChCl	4-Clorofenol	1:2	DLLME	Sucos de frutas e vegetais	Resíduos de pesticidas	0.39-3.1	312-482	GC-FID	[82]
TBAB	Ácido decanóico	1:2	DLLME	Droga, suco de frutas em pó e água	Eritrosina	0.53	100	UV-Vis	[83]
ChCl	Fenol	1:3	UA-DLLME	Água natural	As(III) As(V)	0.01	25	ETAAS	[34]
ChCl	Fenol	1:4	UA-DLLME	Água e comida	Cd	0.000161	100	ETAAS	[84]
ChCl	Fenol	1:3	UA-DLLME	Água e comida	Se(IV) and (VI)	0.00461	50	ETAAS	[85]
ChCl	p-Cresol	1:2	UA-DLLME	Água	Tiofenóis	10-15	-----	GC-FID	[86]
ChCl	Fenol	1:2	UA-DLLME	Água	BTE e HPA	0.02-6.8	134-170	HPLC	[87]
ZnCl <sub>2</sub>	Acetamida	1:3	UA-DLLME	Água	Cr(III)	0.006	85.1	GFAAS	[88]
ChCl	Fenol	1:4	UA-DLLME	Água cultivada em aquário de peixe	Verde de malaquita	3.6	15	UV-Vis	[89]
ChCl	Fenol	1:2	UA-DLLME	Suco de fruta	Fosalona Clorpirifós	0.070 0.096	169.9 119.3	HPLC	[90]

ChCl	Ácido láctico	1:2	UA-DLLME	Fígado	Cu(II)	4.0	10	FAAS	[32]
ChCl	Fenol	1:4	UA-DLLME	Medicamentos tradicionais chineses	Pesticida	20-200	-----	HPLC	[91]
([P <sub>14,6,6,6</sub> ]Cl)	Ácido dodecanóico	1:2	UA-DLPME	Água ambiental	Inseticidas piretoides	0.30-0.60	127-136	HPLC	[92]
ChCl	Fenol	1:3	UA-DLLME	Água doce e peixes	Hg(II) CH <sub>3</sub> Hg(II)	0.073 0.091	34 18.3	ETAAS	[93]
ChCl	Fenol	1:2	UA-DLLME	Aipo e maçã	Cd(II)	0.35	80	FAAS	[94]
TBAB	Ácido decanóico	1:2	UA-DLLME	Bolo, urina artificial e amostras de água	Marrom HT (E155) corante azo	230	37.5	UV-Vis	[95]
TOMAC	Ácido decanóico	1:3	UA-DLPME	Águas de piscinas e rios	Filtros UV	0.15-0.30	76-67	HPLC	[35]
([P <sub>14,6,6,6</sub> ]Cl)	Decanol	1:2	UA-DLPME	Amostras ambientais	Aminas aromáticas	0.07-0.11	116-121	HPLC	[96]
TBAC	Ácido decaóico	1:3	UA-DLLME	Água e alimentos	Ni(II)	0.13	60	FAAS	[97]
ChCl	Fenol	1:4	UA-DLLME	Chá e suplemento farmacêutico	Co(II)	1.10	15	FAAS	[98]

ChCl	Fenol	1:3	UA-DLLME	Água ambiental	Cr(III) e Cr(VI)	5.50	20	FAAS	[33]
TBAC	Ácido decanóico	1:3	UA-DLLME	Amostras de tabaco e alimentos	Pb	4.4	60	FAAS	[99]
ChCl	Fenol	1:4	UA-DLLME	Azeite e água	Cu(II)	6.6	15	FAAS	[100]
Ácido cítrico	Sacarose	3:2	UA-DLLME	Mel	Cu	0.077	105	FAAS	[101]
					Pb	0.29	80		
					Cd	0.16	92		
Prolina	Ácido málico	1:1	UA-DLLME	Arroz	As(III)	1.7	-----	HG-AAS	[102]
					Se(IV)	3.0	-----		
ChCl	Ácido ascórbico	2:1+10% água	UA-DLPME	Óleos comestíveis	terc-Butil-hidroquinona	0.02*	-----	HPLC	[103]
Cloridrato de betaína	Sorbitol	1:3 + 10% água	UA-DLLME	Peixes e águas ambientais	CH <sub>3</sub> Hg(II)	0.25	120	UV-Vis	[104]
					Hg(II)	0.92	35		
ChCl	Sesamol	1:3	UA-DLPME	Óleos de soja	terc-Butil-hidroquinona	0.02**	-----	HPLC	[105]
TOMAC	2-Octanol	1:2	UA-VA-DLPME	Suco de fruta	Sulfonamidas	20-50	-----	HPLC	[106]
ChCl	Fenol	1:2	VA-DLLME	Águas superficiais	Microcistina -YR	0.16	-----	HPLC	[107]
					Microcistina -LR	0.14			

TOMAC	Ácido oleico	1:2	VA-DLPME	Água ambiental e amostras biológicas	Nitrito	0.2	-----	HPLC	[108]
BTAC	Timol	1:4	VA-DLPME	Alimentos	Cinco corantes vermelhos sintéticos	10.0-80.0	95-100	HPLC	[80]
TOMAC	Isopentanol	1:4	VA-DLLME	Farinha de trigo	Ácido fólico	1.0	71	HPLC	[79]
ChCl	Fenol	1:2	VA-DLLME	Leite	Pb	8.7	48	FAAS	[109]
FeCl <sub>3</sub>	Fenol	1:5	VA-DLPME	Água e extratos aquosos	Pb	0.008	60	FAAS	[110]
TBAB	Hexanol	4:1	VA-DLPME	Água	Ésteres de ftalato	1.0	-----	GC-FID/ GC-MS	[111]
ChCl	Etilenoglicol	1:2	VA-DLPME	Derivados cosméticos	Parabeno	49-61	-----	HPLC	[112]
MTAB	Ácido decanóico	2:1	VA-DLPME	Urina, suco de maçã e água da chuva	Malondialdeído	2.0	125.50	HPLC	[113]
					Formaldeído	10.0	146.40		
ChCl	Maltose	1:3	VA-DLLME	Chá, mel e especiarias	Curcumina	0.1	114	UV-Vis	[114]
ChCl	Fenol	1:4	VA-DLLME	Chá de ervas e alimentos	Curcumina	2.86	12.5	UV-Vis	[115]
TBAC	Etilenoglicol	1:2	VA-DLPME	Óleos vegetais comestíveis	Herbicidas triazinas	0.60–1.50	27 a 31	HPLC	[116]



TOMAC	Ácido oleico	1:2	VA-DLPME	Alimento	Sudan I	0.3	-----	HPLC	[117]
ChCl	Sesamol	1:3	VA-DLPME	Alimento	Sudan I	0.02*	-----	HPLC	[118]
Glucose	ChCl/Água	1:4:4	VA-DLPME	Água	Ortofosfato	0.20	71	UV-Vis	[119]
ChCl	Ácido acético	1:2	VA-DLLME	Bebidas alcoólicas e não alcoólicas à base de uva	11 Ésteres ftálicos	2.0-17.0	-----	LC-MS	[120]
ChCl	Fenol	1:2	VA-DLLME	Chá	Co	2.0	-----	FAAS	[121]
ChCl	Ácido cafeína/glicerol	1:1:1	AA-DLPME	Alga	Monossacarídeos e aminoácidos	0.29-0.78	-----	HPLC	[122]
TBAC	Ácido octanóico/ácido decanóico	1:1:1	AA-DLPME	Alga	Monossacarídeos e aminoácidos	0.29-0.78	-----	HPLC	[122]
Menthol	Ácido decanóico	1:1	AA-DLPME	Água	Filtros de UV	0.05-0.2	144-151	HPLC	[123]
ChCl	Fenol	1:3	AA-DLLME	Injeção de kang'ai	Ginsenosídeos	10.2-137.8	-----	HPLC	[124]
ChCl	TNO	1:2	AA-DLLME	Amostras de água e biológicas	Metadona	0.7	270	GC-FID	[125]

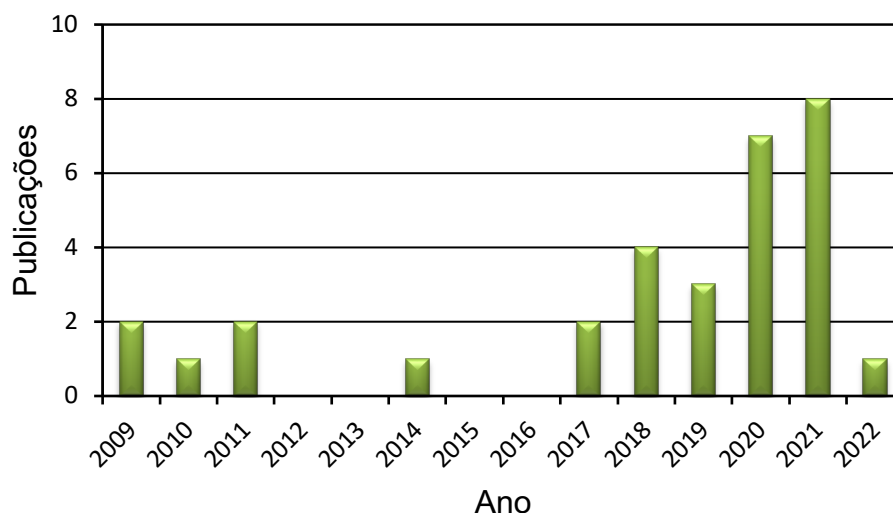
ChCl	TNO	1:2	AA-DLLME	Biológico e ambiental	Cd, Ni, Pb, and Cu	0.31-0.99	67-69	FAAS	[126]
ChCl	Fenol	1:3	EA-DLLME	Amostras aquosas	Cu(II)	2.9	78	FAAS	[127]
TOMAC	Ácido decanóico	1:2	EA-DLPME	Alimento	Corantes	2.0-2.9	-----	UV-Vis	[128]
ChCl	p- Clorofenol	1:2	TC-DLPME	Suco de frutas e vegetais	Pesticidas	0.13-0,31	280-465	GC-FID	[129]
ChCl	p- Clorofenol	1:3	UA-TC-DLPME	Água	Fe(II)	1.2	-----	UV-Vis	[130]

### 1.3. COLORIMETRIA POR IMAGEM DIGITAL

A cor é uma propriedade muito importante e explorado nos diversos ramos da química. No âmbito das soluções, as mudanças na cor podem indicar a ocorrência de uma reação química e a intensidade da cor pode estar relacionada à concentração dos produtos envolvidos nessa reação. As determinações colorimétricas baseiam-se na intensidade da cor. A intensidade da cor pode ser mensurada usando vários métodos ou espaços de cores que especificam a cor das três cores primárias (vermelho, verde, azul), semelhante à percepção humana [131].

Procedimentos analíticos baseados em extração colorimétrica e detecção com imagens digitais estão se tornando promissores, permitindo o desenvolvimento de metodologias analíticas rápidas, precisas e de baixo custo [132-136]. Um levantamento acerca das publicações envolvendo os termos de busca “imagens digitais” e “microextração” é observado na Figura 7.

**Figura 7.** Evolução do número de publicações relacionadas à aplicação de DIC na microextração de substâncias visando a determinação analítica.



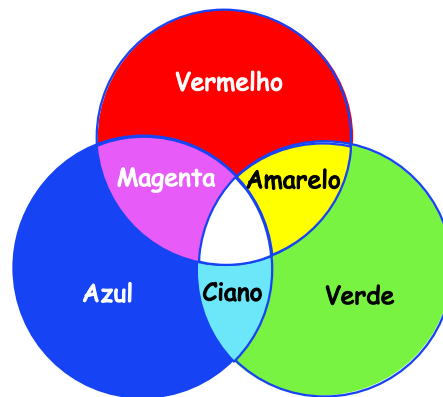
Fonte: Web of Science, acessada em 12 de janeiro de 2022.

#### 1.3.1 Espaço de cores RGB

O espaço RGB (red, green e blue) é definido por coordenadas em três eixos, ou seja, vermelho, verde e azul. RGB é o espaço de cores mais comum em dispositivos de captura, pois o sistema visual humano funciona de maneira

semelhante e, por isso, é usado como o espaço de cores inicial de onde são obtidas as coordenadas de alguns outros espaços [137]. A origem de todas as outras cores do espectro visível percebidas pelo olho humano é uma combinação do sistema RGB em diferentes proporções, combinando duas cores primárias puras será produzida uma cor secundária, conforme o diagrama mostrado na Figura 8.

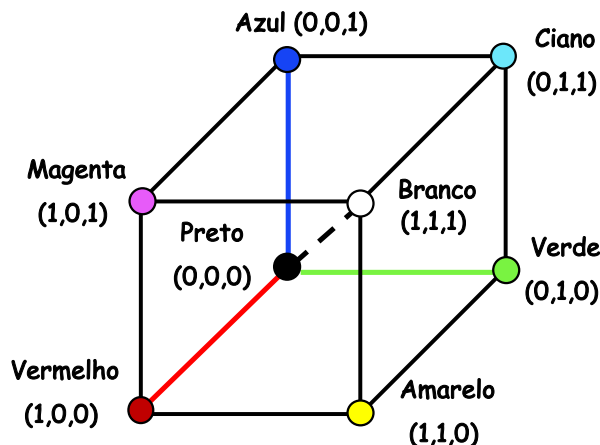
**Figura 8.** Cores primárias aditivas: vermelho, verde e azul.



O sistema RGB possui 24 bits, e 8 deles são determinados para cada componente (vermelho, verde e azul). A intensidade de cada uma das cores obtidas está em uma escala que varia de 0 a 255. O valor zero refere-se a nenhuma contribuição de uma cor. O valor correspondente ao valor zero (RGB: 0,0,0) é a cor preta (RGB: 0,0,0). O valor 255 refere-se à intensidade máxima das cores, que resulta na cor branca (RGB: 255, 255, 255) [138, 139].

A representação geométrica desse sistema de cores em um espaço tridimensional gera um sólido conhecido como cubo de cor, que apresenta os três principais eixos com as cores primárias (Figura 9). Cada eixo representa a contribuição de uma cor primária com intensidades variando na faixa de 0 – 255 (8 bits) na formação das demais cores, ou seja, com 255 níveis de intensidade totalizando 16,7 milhões de cores. A Interseção dos três planos define a cor preta (não há contribuição de nenhuma das cores primárias) e a cor branca (mistura das três cores primárias com a intensidade máxima). A diagonal principal deste cubo representa a escala de cinza [132, 134, 140, 141].

**Figura 9.** Representação geométrica em um espaço tridimensional do sistema RGB.



### 1.3.2 Aquisição, processamento e análise de imagens

Imagens digitais podem ser obtidas em muitos dispositivos, incluindo câmeras digitais, webcams, scanners, microscópios e até telefones celulares [139, 141-146]. Sensores presentes em dispositivos de imagem, como CCD (dispositivo acoplado por carga) e CMOS (semicondutor de óxido de metal complementar), podem converter a intensidade da radiação incidente em um sinal elétrico analógico. Este sinal é convertido em um valor digital armazenado em bits e pixels dispostos em uma matriz, semelhante ao modo RGB [132].

Após a captura das imagens digitais é selecionada a área de interesse de uma imagem (ROI). O sinal analítico é extraído da ROI selecionada de cada imagem. Nesta etapa, vários parâmetros analíticos podem ser monitorados e o espaço de cor é selecionado para o processamento dessas informações. Alguns programas com softwares como Photoshop e Matlab e freewares como ImageJ, ChemoStat e GIMP, permitem a expressão de intensidades por meio de histogramas, onde é possível verificar a distribuição colorida dos pixels. Através deste histograma, vários parâmetros podem ser calculados, a fim de obter uma curva analítica. Além disso, uma correlação da concentração do analito pode ser feita através de uma medida indireta da radiação absorvida usando a Lei de Lambert-Beer ( $-\log(I/I_0)$ ), onde  $I_0$  é a intensidade do sinal do branco e  $I$  é a intensidade do sinal da amostra em relação aos canais RGB monitorados a partir das reações [131, 134].

## **CAPÍTULO II- Objetivos**

### **Objetivo Geral**

Desenvolver sistemas de microextração em fase líquida utilizando solventes verdes (IL, SHS e DES) e detecção por colorimetria digital para a determinação de elementos-traço.

### **Objetivos Específicos**

Desenvolver sistemas simples, versáteis e de baixo custo utilizando solventes verdes e captura por imagens digitais.

Otimizar e validar os sistemas de microextração em fase líquida com detecção por colorimetria digital.

Aplicar os sistemas desenvolvidos à determinação do teor dos elementos-traço em amostras de águas e alimentos.

**CAPÍTULO III- Microextração em fase líquida baseada em  
solvente de hidrofiliabilidade comutável em um sistema on-line:  
determinação de cobalto em alimentos e água**



### 3.1 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.1 Instrumentação

Um sistema em linha foi construído para a microextração e a detecção. Os líquidos foram aspirados ou injetados usando uma válvula manual de seleção de seis portas modelo V-240 (Upchurch Scientific, Oak Harbor, EUA). Uma válvula de duas posições de seis portas (V-451, Upchurch) também foi usada com o mesmo objetivo da válvula anterior. Os processos de aspiração e injeção foram controlados utilizando uma bomba de seringa Nanjing Runze (Nanjing, Jiangsu, China) modelo ZSB-LS 20,0 mL. As imagens digitais do sistema foram obtidas usando uma câmera microscópio portátil multifuncional (Marca Knup, modelo KP-8012).

Bombas de digestão de ácido parr (Moline, EUA) modelo 4745 foram usadas na digestão de amostras sólidas. Um medidor de pH modelo Quimis Q400AS (Diadema, Brasil) foi utilizado para medições de pH. Um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer (Shelton, EUA), modelo Analyst 400, equipado com forno de grafite HGA 900, foi usado para a comparação de resultados. As condições de ET AAS para a determinação de cobalto, apresentadas na Tabela 4 foram adotadas conforme recomendado [147].

A câmara de separação foi construída em laboratório, adaptando-se uma pipeta volumétrica de 10 mL. Tubos de PTFE também foram utilizados em todo o sistema. Um tubo de vidro capilar foi usado para a captura das imagens.

**Tabela 4.** Parâmetros instrumentais e condições de temperatura do forno de grafite para determinação de Co por ET AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de gás (mL min <sup>-1</sup> )
<b>Secagem 01</b>	130	5	10	250
<b>Secagem 02</b>	160	10	20	250
<b>Pirólise</b>	1500	15	20	250
<b>Atomização</b>	2600	0	5	0
<b>Limpeza</b>	2650	1	2	250

### 3.1.2 Reagentes e soluções

- Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido clorídrico (Merck), ácido sulfúrico (Merck), carbonato de sódio (Labynt, Diadema), hidróxido de sódio (Labynt), ácido octanóico (Labynt) e hidróxido de amônio (Merck).

- Soluções de 1-nitroso-2-naftol foram preparadas pela dissolução da correspondente quantidade do reagente comercial (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) em etanol (Labynt).

- Soluções de trabalho de cobalto foram preparadas pela diluição da solução de estoque em água desionizada (Sigma-Aldrich, 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

- Material de referência certificado Tomato Leaves NIST1573a, National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA).

- Solução de KCl/HCl (pH 2,0 a 3,5) e soluções-tampão de acetato (pH 4,0 a 6,0), borato (pH 8,0) foram usados para ajustar o pH das soluções de cobalto.

### 3.1.3 Preparo das amostras

Amostras de água foram coletadas na cidade de Jequié, Bahia, Brasil. As amostras foram filtradas através de um filtro quantitativo de porosidade de 7-12  $\mu\text{m}$  com um sistema de filtragem a vácuo. Foram transferidas diretamente para um balão de 25,0 mL contendo 5,0 mL de soluções tampão de acetato pH 4,8 foram usadas para ajustar o pH, em seguida, submetidas ao procedimento de pré-concentração. Amostras de levedura nutricional, farinha de amendoim, chocolate, castanha de caju, fígado bovino, espirulina e espinafre em pó foram adquiridas em mercados locais.

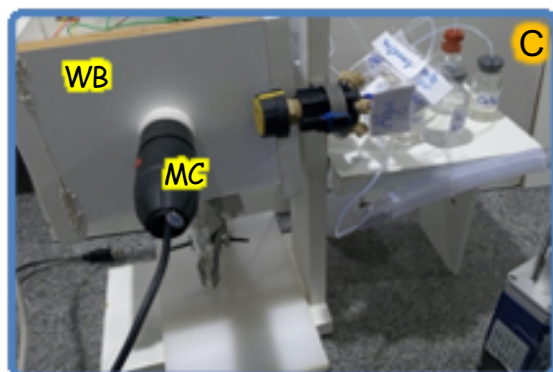
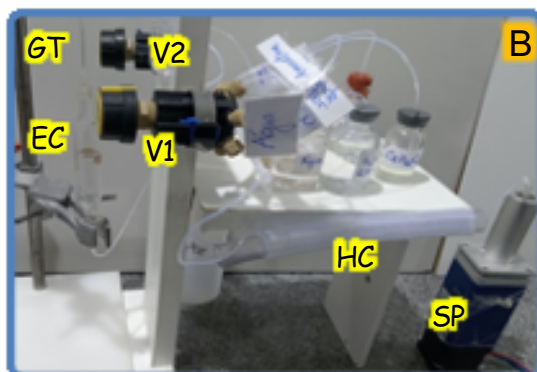
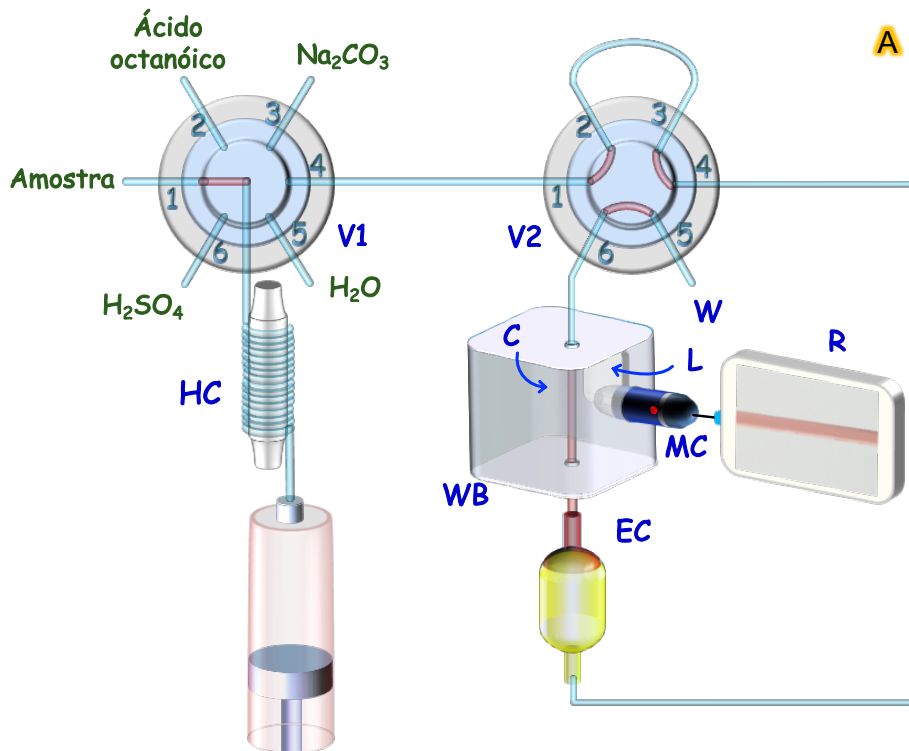
Amostras sólidas (amostras reais e material de referência) foram pesadas (0,1 g) e transferidas para o copo de Teflon de bombas de digestão ácida. Em seguida, foram adicionados 0,5 mL de água ultrapura, 1,0 mL de ácido nítrico concentrado e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30%. A bomba de digestão ácida foi fechada, e o sistema foi mantido a 110 °C em estufa por 6,0 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, o pH de cada digerido foi ajustado para 4,8 com uma solução de NaOH 7,0 mol L<sup>-1</sup>. O líquido resultante foi transferido para um balão volumétrico de 10,0 mL. O volume do balão foi finalmente completado com água ultrapura. Brancos de reagentes foram preparados de maneira similar às amostras.

### 3.1.4 Procedimento de pré-concentração

Uma representação esquemática e imagens do sistema utilizado no procedimento são apresentadas na Figura 10. Cada ciclo de operação é iniciado com ambas as válvulas V1 e V2 na posição 01. A amostra contendo Co(II) e 1-nitroso-2-naftol a pH 4,8 foi introduzida no sistema. Na etapa 1, a amostra foi aspirada, utilizando-se a bomba de seringa (SP), durante 95 s a uma vazão de  $3,2 \text{ mL min}^{-1}$ , o que corresponde a um volume aspirado de 5,0 mL, na direção da bobina de retenção (HC). Em seguida, V1 foi acionada, em sequência, nas posições 02 e 03, para sucção de ácido octanóico concentrado e solução de carbonato de sódio  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  para HC, respectivamente. Em seguida, a posição de V1 foi alterada para 04, e a bomba de seringa promoveu o transporte da mistura para a câmara de extração (EC). Nesta fase, o líquido em EC é límpido porque a espécie do ácido octanóico tornou-se miscível em um meio aquoso. Alterando a posição de V1 para 05 e 06, foram introduzidos água e ácido sulfúrico  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, no HC. Esta ordem de adição dos reagentes promove uma limpeza prévia, evitando a formação de  $\text{CO}_2$  no HC pelo contato de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com algum  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  residual. A direção de SP foi invertida para o transporte de líquidos para EC. Neste momento, a posição de V1 foi simultaneamente alterada para 04. Neste momento, a mistura ficou instantaneamente turva na câmara porque a mudança no pH promovida pelo ácido sulfúrico causou a transformação do solvente extrator em sua forma imiscível. Após 40 s, SP foi desligada. A fase enriquecida em EC foi submetida ao processo de detecção na caixa branca (WB). Um tubo de vidro (GT) de 0,50 mm de diâmetro (C) foi anexado ao topo da EC. A câmera (MC) foi posicionada para fotografar a fase enriquecida em GT. Um equipamento de detecção (R, smartphone ou computador) foi conectado a MC para o tratamento subsequente dos resultados. Em seguida, a posição de V1 foi alterada para 02, e SP foi novamente ligada. Esta ação direciona a mistura em EC para o descarte (W). A posição de V1 foi, então, alterada para 05 e 03, para a aspiração de água e carbonato de sódio, respectivamente, para HC. A direção de SP foi invertida, e a mistura foi transportada para EC. Assim, o compartimento foi lavado, e finalmente, o líquido fluiu para W. A Tabela 5 mostra as posições das válvulas e as operações realizadas durante as etapas de cada ciclo.

**Figura 10A:** Representação esquemática do sistema de pré-concentração para a determinação do cobalto. **B:** Imagem do sistema de pré-concentração para a determinação de cobalto sem DIC. **C:** Imagem do sistema de pré-concentração para a determinação de cobalto com DIC.

V1: válvula de seleção de seis portas, V2: válvula de duas posições de seis portas; SP: bomba de seringa, HC: bobina de retenção, EC: câmara de extração, W: descarte, WB: caixa de madeira, GT: tubo de vidro, MC: câmera de microscópio, R: sistema de registro, L: luz interna.



**Tabela 5.** Etapas do procedimento.

Etapa	Posição		Direção	Ação de SP	Ação em EC	Tempo (s)
	V2	V1				
1	01	01	HC	Aspiração da amostra	Nenhum	95
2	01	02	HC	Aspiração do SHS	Nenhum	2
3	01	03	HC	Aspiração de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Nenhum	6
4	01	04	EC	Transporte da mistura	Preenchimento	105
5	01	05	HC	Aspiração de água	Nenhum	60
6	01	06	HC	Aspiração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nenhum	8
7	01	04	EC	Transporte da mistura	Dispersão e sedimentação	40
8	01	04	MC	Parada	Detecção	10
9	02	04	W	Transporte da mistura	Descartando	170
10	02	05	HC	Aspiração de água	Lavagem	60
11	02	03	HC	Aspiração de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lavagem	10
12	02	03	Descarte	Transporte da mistura	Lavagem	80

### 3.1.5 Obtenção das imagens e avaliação de dados RGB

A captura das imagens digitais foi realizada em um sistema fechado composto por uma caixa branca (17×9,5×14,5 cm) para evitar os efeitos do reflexo e da influência da luz externa. O controle de iluminação no interior da caixa consiste em seis lâmpadas na cor branca, posicionadas na parte superior, para padronizar a incidência de luz e garantir a reprodutibilidade da imagem durante as medições. As imagens digitais foram armazenadas em formato JPEG com resolução de 96 dpi. Para cada imagem foi selecionada uma região quadrada de interesse (ROI) foi definida um tamanho e posição fixa ao longo das análises, usando o software Chemostat. Este programa permite a aquisição de dados RGB para todos os pixels no ROI. Essas informações foram organizadas em um histograma de cor, e o valor médio de cada canal de cores, vermelho (R), verde (G) e azul (B), foi calculado. Em seguida, foram obtidas as respostas

analíticas relacionadas aos três canais. Para cada resposta analítica, utilizou-se  $\log (P/P_0)$ , onde  $P$  é o valor médio do canal R, G ou B medido por amostra ou solução padrão e  $P_0$  é o valor médio adquirido a partir do branco analítico. A curva analítica é representada com absorvância como  $-\log (P/P_0)$ , assim como todos os estudos.

## **3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **3.2.1 Otimização das variáveis**

A correlação da absorção da radiação é dada pela atenuação proporcional de um dos canais dentro do sistema RGB. Um desses canais, que compreende uma faixa de comprimento de onda dentro da radiação eletromagnética, possui maior correlação com a concentração analítica estudada. Um estudo preliminar foi realizado para identificar o canal de cor com maior correlação com a concentração de Co(II). O canal mais adequado à determinação foi aquele referente à cor azul, sendo empregado nos estudos posteriores. Algumas variáveis foram estudadas de forma univariada, empregando-se soluções de Co(II) a  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

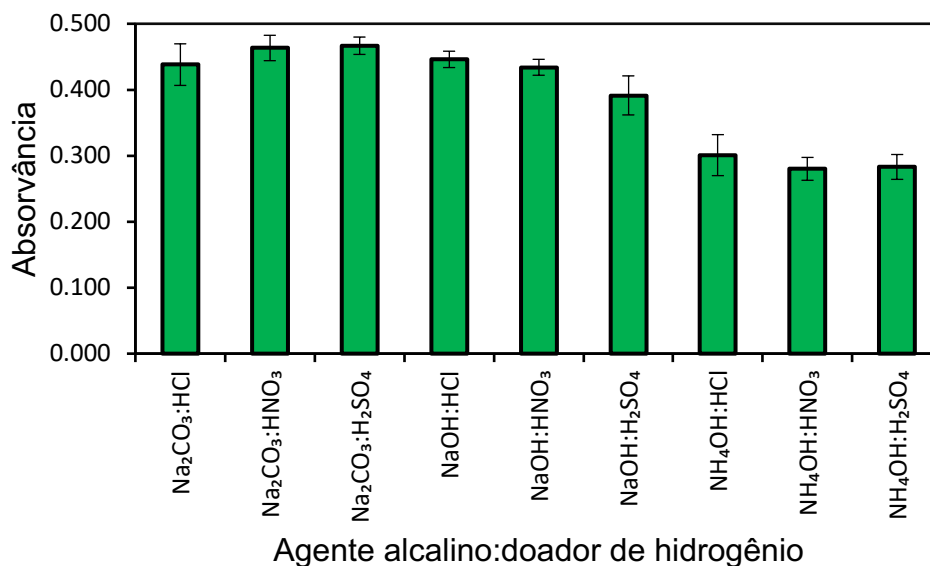
### **3.2.2 Doadores de prótons e agentes alcalinos**

SHS podem converter-se em formas miscíveis ou imiscíveis em soluções aquosas. Além da miscibilidade, outras propriedades, tais como, força iônica, polaridade e hidrofobicidade podem ser alteradas a partir da introdução com o auxílio de um gatilho. Neste trabalho, a conversão do ácido octanóico, imiscível em água, à sua forma iônica (hidrofílica) foi realizada através da adição de um agente alcalino. Soluções a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou hidróxido de amônio, foram avaliadas como agentes alcalinos. Após a adição desses agentes, forma-se uma mistura homogênea, pois ocorre a passagem do ácido octanóico à sua forma ionizada.

Simultaneamente, soluções aquosas a  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácidos minerais (clorídrico, nítrico e sulfúrico) foram investigadas como doadores de hidrogênio. A diminuição do pH induz a reconversão de octanoato de sódio em ácido octanóico. Nesta fase, o complexo é transferido para a fase orgânica. A

efervescência resultante da reação do ácido com o excesso de carbonato de sódio, causada pelas bolhas de dióxido de carbono geradas *in situ*, promove a separação das fases. Assim, todo o processo de extração ocorre apenas alterando-se o valor do pH do meio. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para todas as soluções testadas.

**Figura 11.** Influência do agente alcalino e doador de hidrogênio na pré-concentração de Co(II).

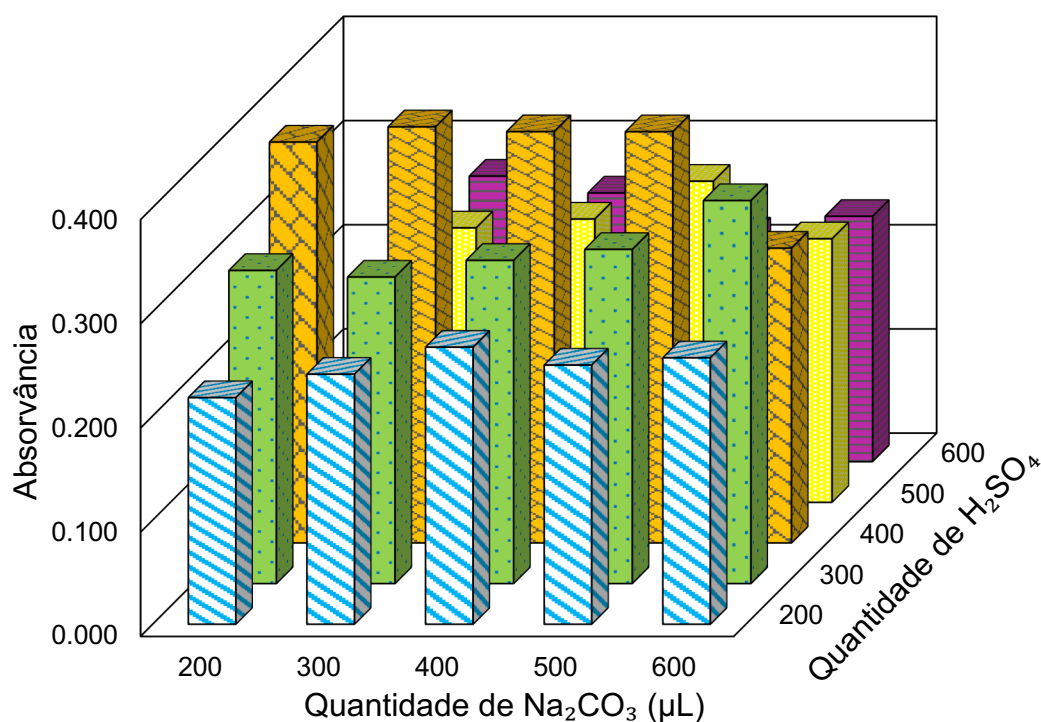


Dentre as substâncias alcalinas estudadas, hidróxido de sódio e carbonato de sódio apresentaram resultados similares, enquanto o hidróxido de amônio proporcionou sinais analíticos menores que os anteriores. No entanto, carbonato de sódio foi escolhido devido ao seu papel adicional como agente dispersor. A efervescência do carbonato proporcionou uma separação de fase mais eficaz do que as outras substâncias testadas. Por sua vez, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi selecionado para estudos posteriores porque possibilitou a formação de um maior volume de bolhas de gás, quando comparado com o mesmo volume dos outros ácidos. Desta forma, foram escolhidos o carbonato de sódio e o ácido sulfúrico, como agente alcalino e doador de prótons, respectivamente, para os experimentos subsequentes.

Outro parâmetro estudado é a quantidade do agente alcalino e do doador de hidrogênio. Foram testadas quantidades de soluções de carbonato de sódio

ou ácido sulfúrico que variaram entre 200 e 600  $\mu\text{L}$ . Os resultados são mostrados na Figura 12. Para garantir uma dispersão significativa do solvente orgânico na solução aquosa combinada com os maiores sinais analíticos, os volumes de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  escolhidos para os experimentos foram de 400 e 400  $\mu\text{L}$ , respectivamente.

**Figura 12.** Influência das quantidades de agente alcalino e doador de hidrogênio na pré-concentração de  $\text{Co(II)}$ .

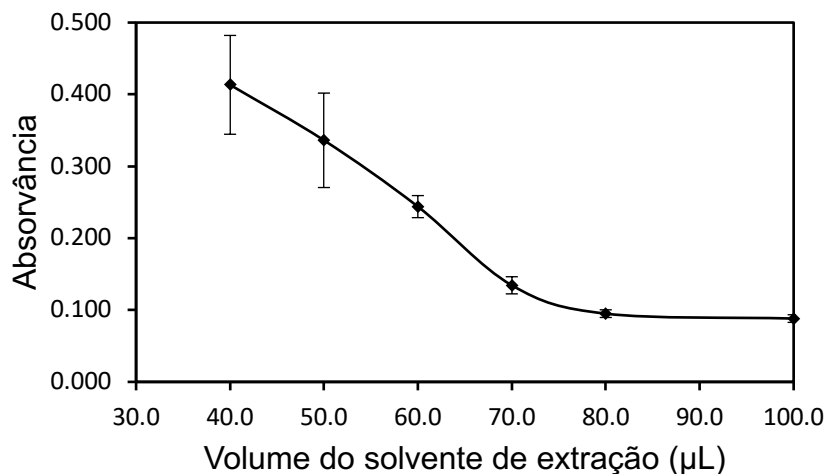


### 3.2.3 Quantidade de ácido octanóico

O volume de solvente extrator também foi estudado. O procedimento de microextração foi realizado com diferentes volumes de  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  na faixa de 40 a 100  $\mu\text{L}$  (Figura 13). Apesar de permitir uma separação efetiva das fases, quantidades de 40 e 50  $\mu\text{L}$  resultaram em dificuldade na captura das imagens, pois o pequeno volume de fase enriquecida produzida não foi suficiente para preencher o tubo de vidro. O uso dessas quantidades acarretou uma perda significativa na precisão. Observa-se, também, que o sinal analítico diminuiu com o aumento do volume do solvente de extração, devido aos efeitos de diluição. Com base nesses resultados, um volume de solvente de extração de 60  $\mu\text{L}$  foi selecionado para os experimentos posteriores.



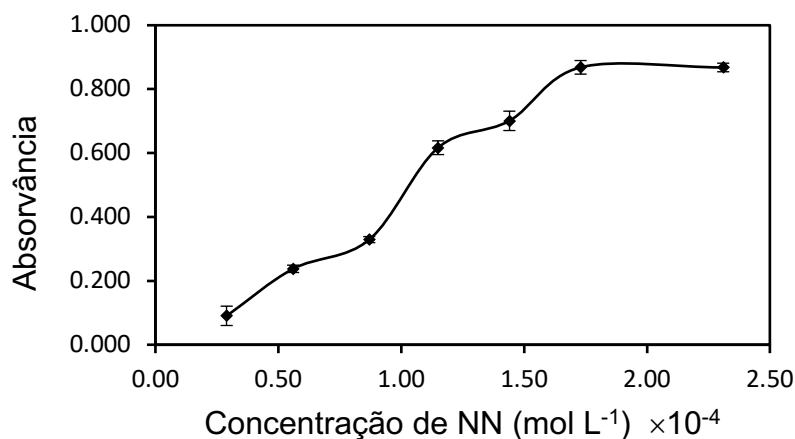
**Figura 13.** Influência da quantidade de solvente de extração na pré-concentração de Co(II).



### 3.2.4 Quantidade de 1-nitroso-2-naftol

A eficiência da extração também depende da formação do complexo entre o ligante e o analito. NN é seletivo para Co(II) e é a substância mais usada para a determinação espectrofotométrica deste elemento. NN oxida  $\text{Co}^{2+}$ , e o íon  $\text{Co}^{3+}$  reage imediatamente com o ligante para produzir um complexo avermelhado muito estável [148, 149]. O efeito da concentração de NN na microextração foi avaliado na faixa entre  $0,50 \times 10^{-4}$  e  $2,50 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que a eficiência de extração atingiu um máximo quando a concentração de NN foi  $1,75 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , como mostrado na Figura 14. Portanto  $2,00 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  foi escolhido para concentração de NN nos experimentos subsequentes.

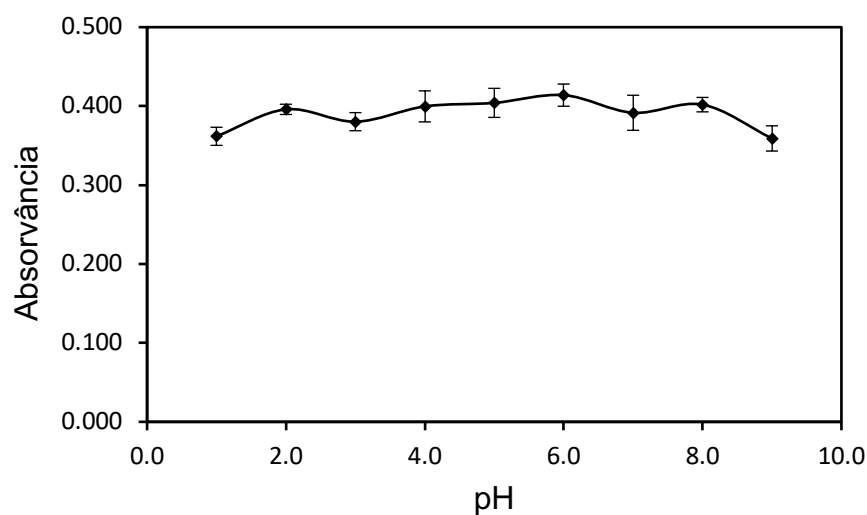
**Figura 14.** Influência da quantidade de NN na pré-concentração de Co(II) .



### 3.2.5 pH

O pH da solução contendo Co(II) e NN é um parâmetro crítico, pois estabelece a concentração de  $H_3O^+$  mais adequada à formação de espécies extraídas. As espécies formadas entre Co(II) e NN são estáveis em uma ampla faixa de pH [148, 150, 151]. A influência do pH foi avaliada na faixa entre 1,0 e 9,0. A Figura 15 mostra que os melhores resultados foram obtidos quando foram utilizados valores de pH entre 2,0 e 7,0. Esses resultados confirmam os obtidos para a formação de complexos entre Co(II) e NN para métodos espectrofotométricos. Assim, o valor do pH 4,8 foi escolhido para estudos posteriores, pois valores menores requerem maiores quantidades de carbonato, provocando excesso de bolhas no sistema.

**Figura 15.** Influência do pH na pré-concentração de Co(II).



### 3.3 SELETIVIDADE

Também foi avaliada a influência dos íons interferentes na microextração de Co(II). Cada espécie foi gradualmente adicionada às soluções de cobalto ( $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), e o sinal analítico foi comparado com o correspondente à solução de Co(II). Considerou-se que uma espécie interfere quando o sinal analítico em sua presença varia  $\pm 10\%$  em relação ao sinal Co(II). Os resultados são mostrados na Tabela 6. Observa-se que as espécies que apresentaram interferência significativa na determinação de Co(II) foram aquelas relacionadas a Fe(III) e Ni(II). Este resultado deve-se aos complexos estáveis de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  com NN [148, 152]. Esses complexos coloridos podem ser extraídos do sistema, interferindo na detecção na fase rica.

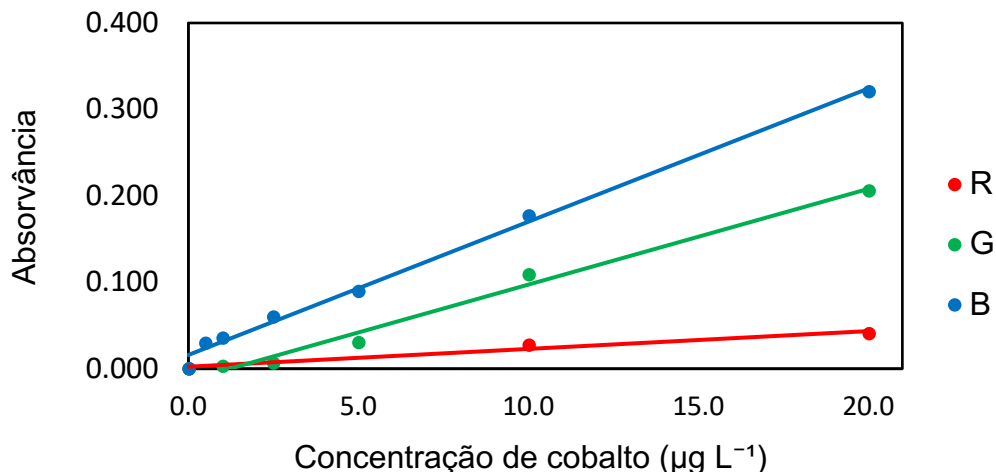
**Tabela 6.** Estudo da interferência causada por alguns íons na pré-concentração de Co(II).

Espécies	Co (II):Razão de espécies
As(III), Sn(II), Se(IV), Cr(III), Ag(I), Zn(II), Hg(II), Pb(II), Na(I), Cl(-I)	1:75
Al(III), Ca(II), K(I), Mg(II), $\text{NO}_3(-I)$ , Mn(II), V(V), Cu(II), Cd(II)	1:50
Fe(III), Ni(II)	1:5

### 3.4 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

O desempenho analítico do método foi avaliado em condições otimizadas. Foram calculadas faixas de calibração linear, equação da curva de calibração, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). As curvas de calibração foram construídas para determinar o cobalto em uma faixa de concentração de  $5,0$  a  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A Figura 16 apresenta as curvas analíticas correspondentes aos canais RGB. Observa-se que a curva analítica referente ao canal azul apresentou maior inclinação, proporcionando maior sensibilidade. Os resultados deste canal foram, portanto, processados para obtenção de sinais analíticos.

**Figura 16.** Curvas analíticas correspondentes aos canais vermelho, verde e azul e suas respectivas correlações e equações.



As equações das seções lineares das curvas analíticas obtidas foram:  $A = 1,69 \times 10^{-2} C + 8,00 \times 10^{-3}$  (vermelho),  $A = 1,31 \times 10^{-2} C + 2,21 \times 10^{-2}$  (verde), e  $A = 2,70 \times 10^{-3} C + 1,40 \times 10^{-2}$  (azul), onde  $A$  é a absorvância, e  $C$  é a concentração de cobalto em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Uma curva analítica utilizando medição direta, sem pré-concentração, foi construída utilizando-se o sistema Co(II)-NN e DIC. A equação correspondente a esta curva de medição direta é  $A = 4,15 \times 10^{-4} C + 1,23 \times 10^{-2}$ .

O fator de enriquecimento (EF) foi calculado utilizando-se a inclinação das curvas analíticas referentes ao canal azul em relação à medição direta [153, 154]. A razão entre esses valores proporcionou um fator de enriquecimento de 41. O índice de consumo (IC) é definido como o volume amostral consumido para alcançar uma unidade de fator de enriquecimento. A IC pode ser calculada pela razão entre o volume da fase aquosa ( $V$ ) e o fator de enriquecimento (EF):  $IC = V/EF$ . Neste método, obteve-se IC de 0,12 mL. O tempo total estimado para cada amostra foi de 11 minutos, considerando o tempo de extração e aquisição de imagem. Assim, a frequência analítica ( $f$ ), expressa em amostras analisadas por hora, é de  $5 \text{ h}^{-1}$ .

O limite de detecção (LOD) foi calculado utilizando-se a expressão  $LOD = 3,3\delta/s$ , onde  $\delta$  é o desvio-padrão de onze medidas de branco analítico e  $s$  é a inclinação da curva analítica em relação ao canal azul. Da mesma forma, calculou-se também o limite de quantificação (LOQ):  $LOQ = 10\delta/s$ . Os valores LOD e LOQ para este método foram 0,8 e  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A

precisão do método foi calculada em termos do desvio padrão relativo (RSD) de sete medições de uma solução de cobalto de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ . A precisão obtida foi de 4,8%. A Tabela 7 mostra o resumo dos parâmetros analíticos após o processo de pré-concentração de Co(II).

**Tabela 7.** Resumo dos parâmetros analíticos após o processo de pré-concentração de Co(II). a: com pré-concentração, b: medida direta.

Equação da curva analítica	${}^aA = 2,70 \times 10^{-3} C + 1,40 \times 10^{-2}$ ${}^bA = 4,15 \times 10^{-4} C + 1,23 \times 10^{-2}$
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,8 (0,04 $\mu\text{g g}$ )
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,4 (0,12 $\mu\text{g g}$ )
Fator de enriquecimento	41
Índice de consumo (mL)	0,12
Precisão (%)	4,8

### 3.5 APLICAÇÃO

O método proposto foi aplicado à determinação de cobalto em amostras de água, alimentos e suplementos alimentares. A precisão do método foi verificada pela análise do SRM, Folhas de Tomateiro NIST1573a. O resultado encontrado utilizando o método proposto ( $0,54 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ) está de acordo com o valor certificado ( $0,55 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O erro relativo calculado considerando os valores para o SRM foi de -1,9 %. Os resultados obtidos para amostras de suplementos alimentares e alimentos também foram comparados com aqueles referentes à determinação de Co por ET AAS. Algumas amostras foram fortificadas com quantidades conhecidas de Co para o cálculo da recuperação. Os resultados são mostrados nas Tabelas 8, 9 e 10. O teste t mostrou que os resultados obtidos com a metodologia proposta não apresentaram diferença significativa no nível de 95%. Os resultados obtidos comprovam a exatidão do método e sua aplicabilidade às amostras analisadas.

**Tabela 8.** Resultados da determinação de cobalto em amostras de alimentos.

Amostra	Concentração de cobalto ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Erro relativo (%)
	Método proposto	ET AAS	
Levedura nutricional	$0,26 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$	-3,8
Farinha de amendoim	$0,50 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,05$	+6,0
Castanha de caju	$0,37 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,04$	+10,8
Spirulina	$0,39 \pm 0,07$	$0,43 \pm 0,02$	-10,3
Fígado bovino	$0,73 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,06$	+4,1
Pó de espinafre	$0,34 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,01$	+2,9

**Tabela 9.** Resultados da determinação de cobalto em amostras de alimentos.

Amostra	Concentração de cobalto ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Levedura nutricional 1	0	$0,26 \pm 0,02$	100
	5	$5,26 \pm 0,44$	
Levedura nutricional 2	0	< LOQ	93
	20	$18,65 \pm 0,21$	
Farinha de amendoim	0	$0,50 \pm 0,01$	110
	5	$6,04 \pm 0,47$	
Chocolate 1	0	< LOQ	99
	5	$4,94 \pm 0,58$	
Chocolate 2	0	< LOQ	100
	20	$19,97 \pm 2,44$	
Castanha de caju 1	0	$0,45 \pm 0,02$	100
	5	$5,46 \pm 0,66$	
Castanha de caju 2	0	$0,37 \pm 0,03$	95
	20	$19,30 \pm 0,09$	
Fígado bovino	0	$0,73 \pm 0,12$	106
	20	$21,90 \pm 1,15$	

**Tabela 10.** Resultados da determinação de cobalto em amostras de água.  
Nível de confiança: 95 % e n=4.

Amostra	Quantidade de cobalto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Água de poço 1	0	< LOQ	----
	5	$5,4 \pm 0,6$	108
	10	$10,8 \pm 0,8$	108
Água de poço 2	0	$2,0 \pm 0,1$	----
	5	$6,6 \pm 0,1$	94
	10	$12,1 \pm 0,7$	101
Água de poço 3	0	< LOQ	----
	5	$5,5 \pm 0,2$	110
	10	$10,4 \pm 0,5$	104

**CAPÍTULO IV - Solvente eutético em microextração em fase líquida assistida por ultrassom para especificação de vanádio em amostras de água e alimentos**



## 4.1 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1.1 Instrumentação

A mistura para a realização da síntese do DES foi preparada utilizando-se um agitador vórtex Lab Dancer (Ika, Campinas, Brasil). A dispersão do solvente na fase aquosa foi realizada empregando-se banho de ultrassom Unique (Indaiatuba, São Paulo, Brasil), modelo USC1450, frequência de 25 kHz, potência ultrassônica 135 watts RMS. Uma centrífuga SP Labor (modelo SP-32 T, Presidente Prudente, Brasil) foi utilizada para a sedimentação da fase enriquecida. O medidor de pH, as bombas de digestão ácida, o sistema de detecção com imagens digitais, e o espectrômetro de absorção atômica eletrotérmica foram utilizados de acordo com a seção 2.1.1.

A espectrofotometria também foi utilizada para comparação, empregando-se um espectrofotômetro Cary Varian 50 (Palo Alto, EUA) a um comprimento de onda de 585 nm [155].

### 4.1.2 Reagentes e soluções

Ácido clorídrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido nítrico concentrado (Merck), peróxido de hidrogênio concentrado (Vetec) e tetrahidrofurano (THF, Vetec, Duque de Caxias, Brasil) foram usados no procedimento. Para a síntese de DES, foram utilizados: cloreto de colina (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), fenol (Sigma-Aldrich), timol (Merck) e mentol (Merck)

Soluções de 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (Br-PADAP) foram preparadas por dissolução da quantidade apropriada do reagente comercial (Sigma-Aldrich) em etanol. A solução estoque V(V) foi preparada dissolvendo uma quantidade adequada de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Sigma-Aldrich) em água destilada e 1,0 mL de HCl concentrado.

Uma solução de KCl/HCl (pH 2,0 a 3,5) e soluções-tampão acetato (pH 4,0 a 6,0) e borato (pH 8,0) foram usados no ajuste do pH das soluções de vanádio. O material de referência certificado Plâncton BCR 414 do Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Geel, Belgium) foi empregado nos estudos de exatidão.

#### 4.1.3 Preparação da amostra

Amostras de água foram coletadas no Rio de Contas na cidade de Jequié, Brasil. As amostras de água subterrâneas foram coletas em poços no município de Jaguaquara, Brasil. As amostras de água de mar foram coletadas em Salvador, Brasil. As amostras foram filtradas e transferidas diretamente para um balão volumétrico de 25,0 mL contendo 5,0 mL de soluções tampão de acetato pH 4,25, foram usadas para ajustar o pH e, então, submetidas ao procedimento de pré-concentração.

Amostras em pó de beterraba, maracujá, berinjela, ameixa e espinafre foram compradas em mercados locais na cidade de Jequié, Brasil. As amostras sólidas (amostras reais e material de referência) foram digeridas conforme o procedimento descrito em 3.1.3. O pH de cada digerido foi ajustado para 4,25 com uma solução de NaOH 7,0 mol L<sup>-1</sup>. O líquido resultante foi transferido para um balão volumétrico de 10,0 mL.

#### 4.1.4 Síntese do DES

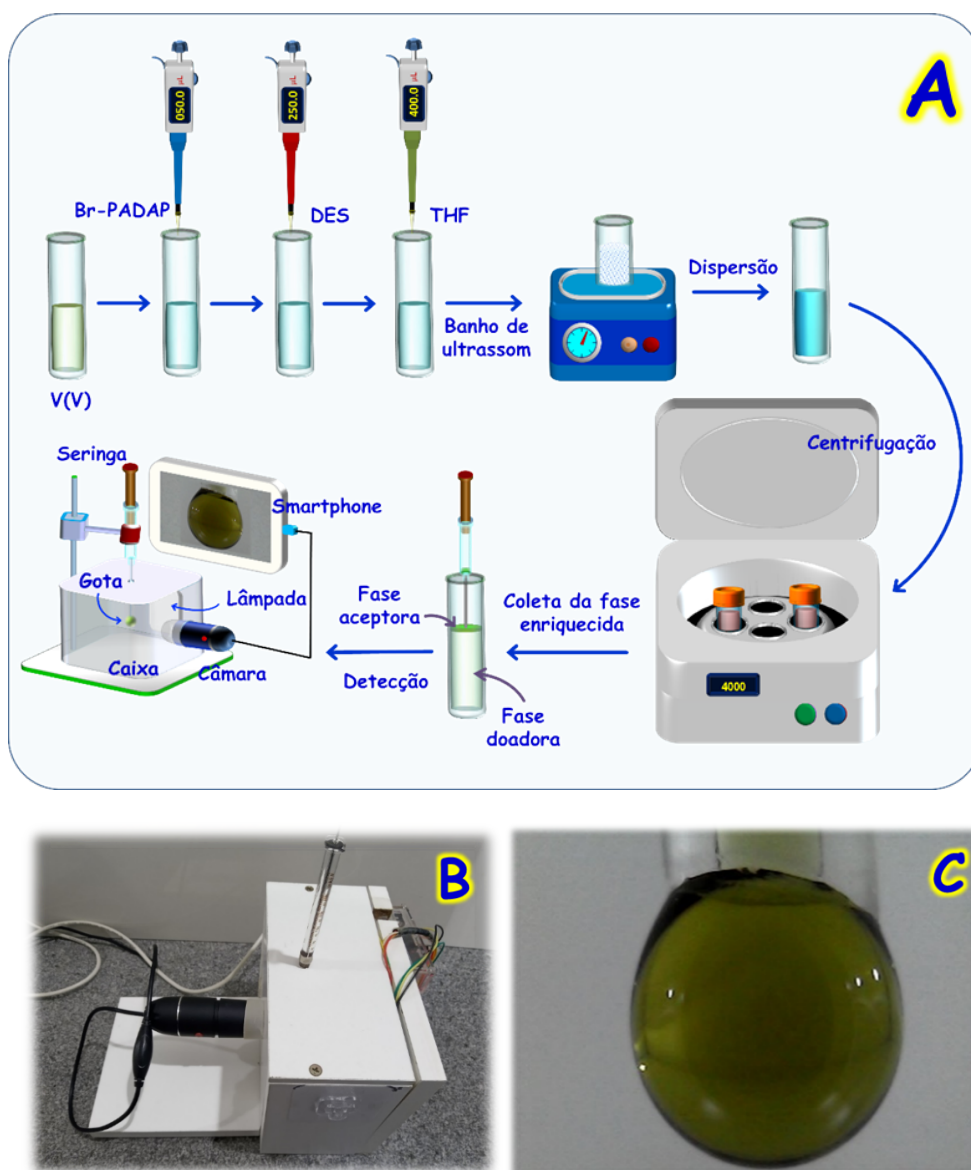
DES foram preparados com ChCl e fenol ou timol e mentol. As proporções molares utilizadas foram 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4. As misturas contendo ChCl e fenol foram agitadas em um agitador de vórtice à temperatura ambiente até o aparecimento de um líquido incolor e homogêneo. Os DES preparados foram mantidos em um banho de ultrassom por 5 a 10 segundos para a eliminação de bolhas de ar. As misturas com timol e mentol foram mantidas a 50°C por 15 minutos até o aparecimento de um líquido homogêneo [82, 87, 121].

#### 4.1.5 Procedimento geral

Soluções contendo V(V) (5,0 mL), ajustada a pH 4,25, tampão acetato/ácido acético, foram adicionadas a tubos de ensaio contendo 50 µL de uma solução de Br-PADAP. Então, foram adicionados, nesta ordem, DES (250 µL) e THF (400 µL). O sistema foi submetido a um banho de ultrassom durante 120 s e, em seguida, à centrifugação por 5 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi observado como uma fase separada. A fase rica foi coletada empregando-se uma seringa cromatográfica Hamilton modelo 810 RN de 50 µL, na qual um tubo de PTFE foi adaptado na ponta. Em seguida, a captura da

imagem foi realizada utilizando uma gota formada na ponta do tubo. Uma representação esquemática do procedimento pode ser observada na Figura 17. O tratamento das imagens foi similar àquele descrito na seção 3.1.5.

**Figura 17. A:** Representação esquemática do procedimento; **B:** Imagem do sistema de detecção; **C:** Imagem da gota.



#### 4.1.6 Determinação das espécies de vanádio

O vanádio total foi determinado após a oxidação de V(IV) a V(V) com peróxido de hidrogênio [156]. Um volume de 150,0 µL de peróxido de hidrogênio concentrado (30%) foi adicionado a 20,0 mL da amostra. Após 5 min, a mistura foi aquecida por 20 minutos para remover o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após este

procedimento, a solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente. Após o resfriamento, o vanádio total foi determinado de acordo com o procedimento de UA-LPME.  $V(IV)$  foi determinado a partir da diferença entre os teores de vanádio total e  $V(V)$ .

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.2.1 Otimização das variáveis**

A correlação da absorção da radiação é dada conforme o procedimento descrito em 3.2.1. Um estudo preliminar foi realizado para identificar o canal de cor com maior correlação com a concentração de  $V(V)$ . O canal mais adequado à determinação foi aquele referente à cor vermelha, sendo empregado nos estudos posteriores. Algumas variáveis foram estudadas de forma univariada, empregando-se soluções de  $V(V)$  a  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

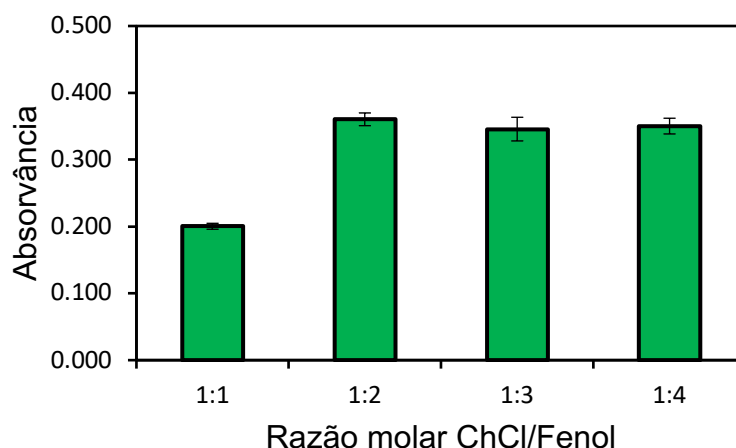
### **4.2.2 Síntese do DES**

Um solvente de extração ideal deve ser selecionado considerando-se algumas propriedades desejáveis, como miscibilidade, densidade e seletividade para o componente de interesse. Além disso, o interesse por solventes ecologicamente corretos ou solventes verdes em procedimentos de microextração vem ganhando significativo destaque. Essas substâncias apresentam baixa toxicidade e geram resíduos que podem ser descartados com segurança no ambiente, quando comparados com os solventes tradicionais. O uso de DES como solventes extratores neste estudo foi considerado para atender a esses requisitos [157].

Diferentes DES contendo cloreto de colina e fenol ou timol e mentol a diferentes proporções foram preparados. As misturas contendo timol e mentol, em todas as proporções, proporcionaram uma separação de fase adequada após a aplicação de UA-LPME. Ainda, a fase rica separou-se da fase doadora, permanecendo na superfície do líquido. No entanto, o complexo  $V(V)$ -Br-PADAP apresentou-se altamente instável no meio do DES timol-mentol. A coloração esverdeada da fase enriquecida desaparece gradualmente alguns segundos após a centrifugação. Os resultados do DES de  $\text{ChCl}$ -fenol são apresentados na Figura 18. A mistura a uma razão de 1:1 proporcionou um baixo sinal devido à

quantidade insuficiente de fenol. Melhores resultados são observados com misturas contendo maiores quantidades de fenol. Maiores quantidades de anéis benzênicos de fenol aumentaram o caráter hidrofóbico do DES [158]. Assim, a quantidade de fenol é proporcional à hidrofobicidade do DES. Portanto, a razão 1:2 foi utilizada nos experimentos posteriores, pois o preparo exigia uma quantidade menor de fenol.

**Figura 18.** Influência da composição do DES na pré-concentração de V(V).

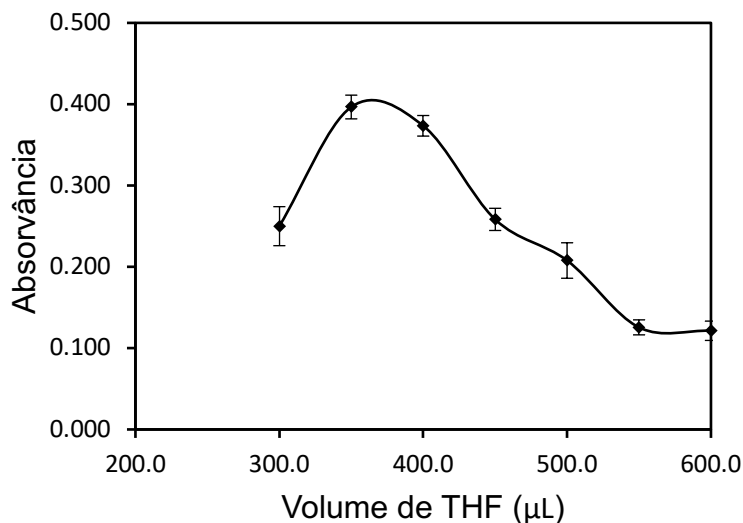


#### 4.2.3 Volume de THF

A maioria dos solventes eutéticos é obtida associando-se um HBA e um HBD, que geralmente resultam em misturas hidrofílicas. A hidrofiliabilidade destas misturas torna necessária a adição de um solvente emulsificante ao meio de extração, para a separação das fases. Solventes apróticos devem ser inseridos no meio aquoso, para aumentar as interações destas substâncias com as moléculas de água. Esse processo induz uma diminuição na interação entre o DES e água. Sob esta condição, as moléculas de água tornam-se melhor associadas a solventes apróticos, e as moléculas de solvente eutético agregam-se, separando-se da fase aquosa [87]. O solvente aprótico empregado neste trabalho foi o THF. A quantidade de solvente emulsificante foi testada na faixa entre 200,0 a 600,0  $\mu\text{L}$ . Observou-se que o volume de 200,0  $\mu\text{L}$  de solvente emulsificante não é suficiente para promover a separação de fases. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 19, volumes entre 350,0 e 400,0  $\mu\text{L}$  proporcionaram os melhores resultados. Volumes abaixo de 350,0  $\mu\text{L}$  não

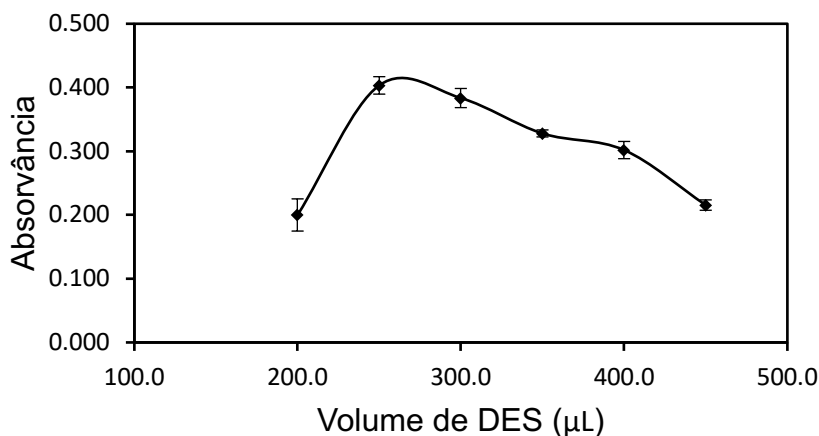
promovem uma separação de fases eficiente. Por outro lado, quando quantidades acima de 400,0  $\mu\text{L}$  são empregadas ocorre diluição excessiva e, conseqüentemente, a diminuição do sinal. Desse modo para os próximos experimentos foi utilizado o volume de 350,0  $\mu\text{L}$  de volume emulsificante.

**Figura 19.** Influência do volume THF na pré-concentração de V(V).



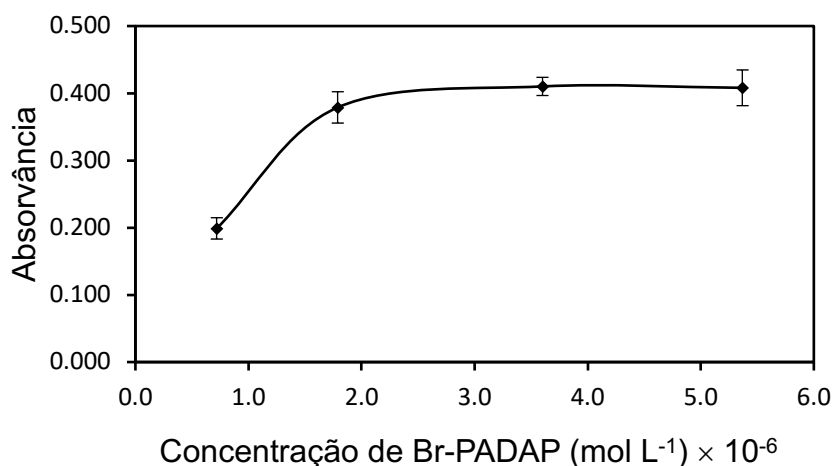
#### 4.2.4 Volume de DES

Em métodos de microextração, o volume do solvente de extração adicionado controla o volume da fase enriquecida e a eficiência da extração. O efeito do volume do solvente foi estudado na faixa de 100,0 a 500,0  $\mu\text{L}$ . Quando volumes de DES abaixo de 200,0  $\mu\text{L}$  foram utilizados, não foi observada a formação de fase enriquecida. De acordo com a Figura 20, os volumes do solvente de extração para 100,0 e 150,0  $\mu\text{L}$  nenhuma fase foi formada, devido à quantidade insuficiente de solvente. Quando volumes acima de 300,0  $\mu\text{L}$  foram empregados, foi observada uma diminuição no sinal, devido à diluição excessiva. Maiores eficiências de extração foram obtidas utilizando-se os volumes entre 250,0 e 300,0  $\mu\text{L}$ . O volume de 275,0  $\mu\text{L}$  de solvente eutético foi escolhido como o volume de solvente de extração para os estudos seguintes.

**Figura 20.** Influência do volume DES na pré-concentração de V(V).

#### 4.2.5 Concentração de Br-PADAP

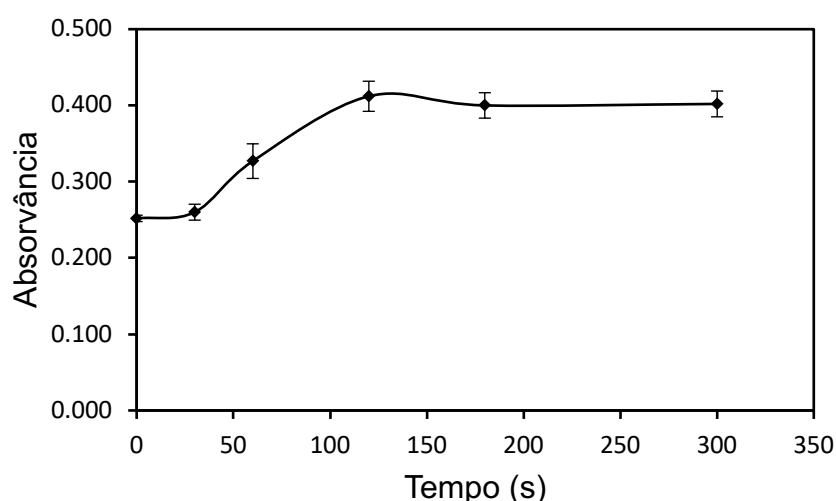
O efeito da concentração de Br-PADAP na extração e determinação do vanádio foi avaliado no intervalo de  $7,16 \times 10^{-7}$  a  $5,37 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. O reagente forma um complexo azulado com o vanádio. De acordo com os resultados observados na Figura 21, o sinal analítico é máximo para concentrações maiores ou iguais a  $3,60 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Concentrações do ligante menores do que este valor não são suficientes para complexar todo o V(V) presente no meio, de forma que uma parte do elemento permanece na fase doadora, prejudicando a extração. Portanto, soluções de Br-PADAP a uma concentração de  $3,60 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas nos experimentos posteriores.

**Figura 21.** Influência da concentração de Br-PADAP na pré-concentração de V(V).

#### 4.2.6 Tempo de extração

A formação de microgotículas proveniente da dispersão do solvente extrator foi induzida com o auxílio de um banho de ultrassom. Essa fonte externa de energia promove maior eficiência na transferência de massa do componente extraído. O tempo de exposição ao ultrassom foi investigado na faixa entre 0 a 300 s. Os resultados podem ser observados na Figura 22. Valores acima de 120 s viabilizaram os maiores valores de absorvância. Então, 150 segundos foram selecionados para os experimentos posteriores.

**Figura 22.** Influência do tempo de extração na pré-concentração de V(V).



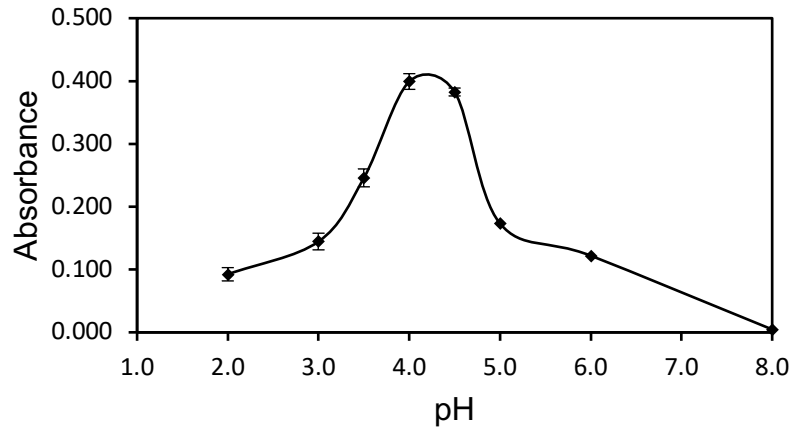
#### 4.2.7 pH

O pH da amostra influencia não apenas o estado de carga e oxidação do vanádio, mas também a complexação das espécies com Br-PADAP, afetando consideravelmente a eficiência de extração. Em um meio ácido, a interação de V(V) com Br-PADAP resulta em um complexo estável [148]. O pH foi variado em uma faixa de 2,0 a 8,0, usando soluções tampão. Observou-se que o pH ótimo não estava na faixa de 3,5-5,0. Nesse valor de pH, obtém-se uma forma química neutra do 5-Br-PADAP, indicada por suas constantes de formação ( $pK_{a1} = 0,1$ ;  $pK_{a2} = 2,02$  and  $pK_{a3} = 11,30$ ) [159]. Para manter um pH constante que permita a formação e estabilidade de complexos, utilizou-se um pH de 4,25 com uma solução tampão de acetato. Esse resultado coincide com aqueles observados em estudos espectrofotométricos da determinação de V(V) com Br-PADAP [155]. A valores de pH mais elevados, observou-se diminuição na extração



devido à hidrólise do metal. Portanto, para experimentos subsequentes, foi utilizado pH 4,25. Os resultados podem ser observados na Figura 23.

**Figura 23.** Influência do pH na pré-concentração de V(V).



### 4.3 SELETIVIDADE

A possibilidade de interferência causada por alguns íons na pré-concentração foi avaliada utilizando soluções de vanádio a  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Cada espécie foi adicionada às soluções de vanádio, e o sinal analítico foi comparado com o correspondente ao sinal de solução contendo apenas V(V). Considerou-se que uma espécie interfere quando o sinal analítico varia  $\pm 10\%$  ao sinal do elemento. Os resultados são mostrados na Tabela 11. Algumas espécies que formam complexos com Br-PADAP, como Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Co(II), interferem no sistema em quantidades relativamente baixas. Essas interferências foram relatadas, considerando que o Br-PADAP forma complexos com muitas espécies [155]. No entanto, espécies interferentes estão comumente presentes em amostras de água em níveis inferiores aos que causariam interferência no método.

**Tabela 11.** Estudo da interferência causada por alguns íons no processo de extração de V(V).

<b>Espécie</b>	<b>Proporção de espécies:V(V)</b>
Al(III), Cl(-I) e Na(I), Zn(II), K(I), NO <sub>3</sub> (-I),	1000
As(III), Mn(II), Se(IV), Fe(III),	500
Cd(II), Cr(III), Hg, Pb(II), Ca(II),	50
Co(II), Cu(II), Ni(II)	25

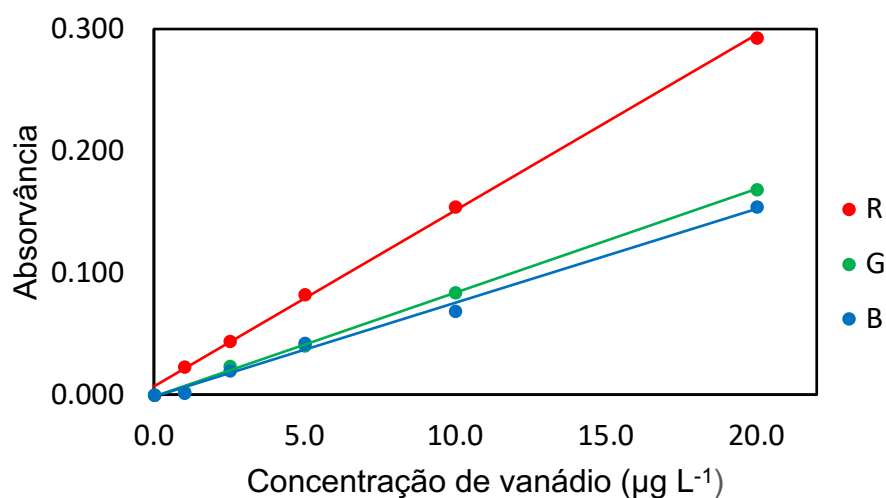
### 4.4 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

O desempenho analítico do método foi avaliado sob condições otimizadas. Faixas lineares de calibração, equação da curva de calibração, limite de detecção (LOD), e limite de quantificação (LOQ) foram calculados. As curvas de calibração foram construídas para a determinação de vanádio a uma faixa de concentração de  $1,0$  a  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Os dados do canal vermelho apresentaram maior sensibilidade, conforme observado na Figura 24. Por isso, o canal vermelho foi utilizado para obter sinais analíticos. A equação da curva de calibração foi obtida pelo método de regressão linear e é  $A = 1,44 \times 10^{-2} C + 1,67 \times 10^{-2}$ , onde A é o sinal de absorção, e C é a

concentração de vanádio, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . LOD e LOQ foram calculados utilizando-se as expressões  $\text{LOD} = 3\delta / s$  e  $\text{LOQ} = 10\delta / s$ , respectivamente, onde  $\delta$  é o desvio padrão de onze medidas do branco analítico e  $s$  é a inclinação da curva analítica. LOD e LOQ foram 0,33 e  $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ . A precisão do método foi de 4,6, calculada em termos de desvio padrão relativo (RSD) de oito medições de uma solução vanádio a  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . O fator de enriquecimento foi calculado considerando o quociente entre os coeficientes angulares da curva analítica e o relacionado à medição direta ( $A = 2,90 \times 10^{-4} C + 5,79 \times 10^{-3}$ ) [153]. O fator de enriquecimento em relação ao DIC foi de 49,7. O método também foi comparado com espectrofotometria em termos de fator de enriquecimento. Se a curva analítica em relação à medição direta do sistema V(V)/Br-PADAP em um espectrofotômetro ( $A = 3,10 \times 10^{-4} C + 9,27 \times 10^{-3}$ ) considera-se, o fator de enriquecimento obtido é de 46,5. O índice de consumo (IC) é definido como o volume da amostra consumida para alcançar uma unidade fator de enriquecimento. O IC pode ser calculado pela razão entre o volume da fase aquosa ( $v$ ) e o fator de enriquecimento (EF):  $\text{CI} = v / \text{EF}$ . Neste método, obteve-se um IC de 0,10 mL. Um resumo dos parâmetros analíticos é apresentado na Tabela 12.

**Figura 24.** Curvas analíticas correspondentes aos canais RGB.



**Tabela 12.** Resumo dos parâmetros analíticos após o processo de pré-concentração de vanádio. a: com pré-concentração, b: medida direta, C: medida direta espectrofotômetro.

	${}^aA = 1,44 \times 10^{-2} C + 1,67 \times 10^{-2}$
Equação da curva analítica	${}^bA = 2,90 \times 10^{-4} C + 5,79 \times 10^{-3}$
	${}^cA = 3,10 \times 10^{-4} C + 9,27 \times 10^{-3}$
Fator de enriquecimento	49,7
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,33
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,00
Índice de consumo (mL)	0,10
Precisão (%)	4,6

#### 4.5 APLICAÇÃO

O método proposto foi aplicado para determinar vanádio em amostras de água e alimentos. A precisão do método foi verificada pela análise do material de referência certificado Plâncton (BCR 414). O teor de vanádio obtido pelo método proposto ( $8,29 \pm 0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) concorda com o valor certificado ( $8,10 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os resultados da especiação do vanádio em amostras reais são apresentados na Tabela 13. Algumas amostras foram fortificadas com valores conhecidos de V(V) para o cálculo da recuperação. Os valores de recuperação das amostras variaram de 92 a 108%, o que demonstra a aplicabilidade do método proposto.

**Tabela 13.** Resultados para determinação de vanádio em água natural.

Amostra	Concentração de vanádio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Recuperação V(V) (%)
	Adicionado	V(V)	V(IV)	
Água do rio 1	0	$2,7 \pm 0,4$	$0,9 \pm 1,1$	107
	20	$24,2 \pm 2,0$		
Água do rio 2	0	$1,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,4$	105
	20	$22,7 \pm 1,7$		
Água do rio 3	0	< LOQ	< LOQ	98
	20	$19,5 \pm 0,9$		
Água do rio 4	0	$1,3 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$	108
	20	$23,0 \pm 1,1$		
Água do mar 1	0	$4,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 1,0$	87
	20	$21,5 \pm 0,6$		
Água do mar 2	0	$3,9 \pm 0,4$	$3,4 \pm 1,0$	83
	20	$19,9 \pm 0,4$		

Os resultados obtidos aplicando o método proposto (Tabelas 14 e 15) também foram comparados com a determinação do vanádio por ETAAS. Os resultados obtidos comprovam a exatidão do método e sua aplicabilidade às amostras analisadas.

**Tabela 14.** Resultados para determinação de vanádio em água de poço.

Amostra	Concentração de vanádio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Erro (%)
	Método proposto	ET AAS	
Água de poço 1	$6,1 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,7$	-8,2
Água de poço 2	$8,7 \pm 0,7$	$9,0 \pm 1,2$	-3,4
Água de poço 3	$11,0 \pm 1,5$	$10,3 \pm 0,9$	+6,4
Água de poço 4	$8,0 \pm 0,3$	$8,8 \pm 1,7$	-10,0
Água de poço 5	$7,2 \pm 1,5$	$7,9 \pm 0,9$	-9,7
Água de poço 7	$1,2 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,4$	+8,3
Água de poço 8	$10,6 \pm 0,3$	$10,9 \pm 1,9$	-2,8

**Tabela 15.** Resultados para determinação de V(V) em alimentos.

Amostra	Concentração de vanádio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Beterraba	$0,56 \pm 0,11$
Maracujá	$0,98 \pm 0,06$
Beringela	$1,16 \pm 0,16$
Ameixa	$0,45 \pm 0,04$
Espinafre	$1,08 \pm 0,17$

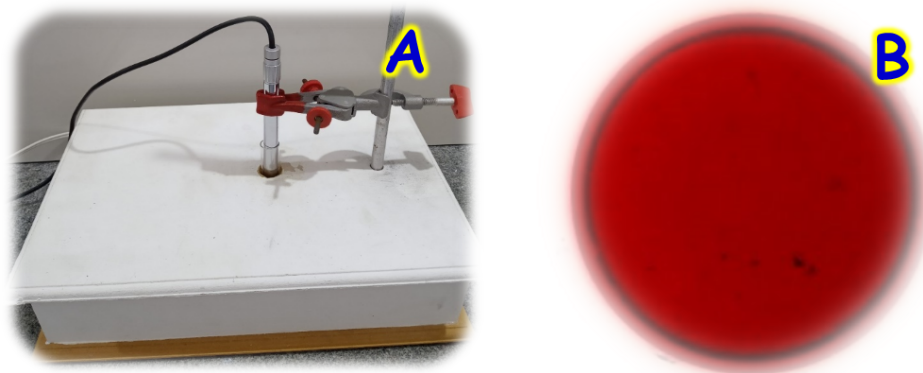
**CAPÍTULO V - Microextração em fase líquida baseada em líquido iônico assistido por vórtice: um método simples, de baixo custo e ecologicamente correto para determinação de antimônio em água**

## 5.1 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1.1 Instrumentação

A captura das imagens digitais foi realizada em sistema constituído por uma caixa (32×23×8 cm) de MDF (medium-density fiberboard) com as mesmas características do dispositivo descrito na seção 2.1.5. No entanto, a caixa usada neste trabalho apresenta um orifício de diâmetro compatível com um tubo de ensaio, conforme a Figura 25. O medidor de pH, o agitador de vórtice e a centrífuga foram usados conforme descrito na seção 3.1.1. Uma câmera microscópio portátil multifuncional (Supereyes modelo B007, Shenzhen, China) também foi utilizada.

**Figura 25. A:** Imagem do sistema de detecção; **B:** Imagem da fase enriquecida no fundo do tubo de ensaio.



### 5.1.2 Reagentes e soluções

Ácido clorídrico 37% (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido ascórbico (Synth, Diadema, Brasil), iodeto de potássio (Synth), clorofórmio (Synth), tricloroetileno (Synth), tetracloreto de carbono (Synth) e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([C4MIM][PF<sub>6</sub>]) (Sigma-Aldrich) foram utilizados no procedimento.

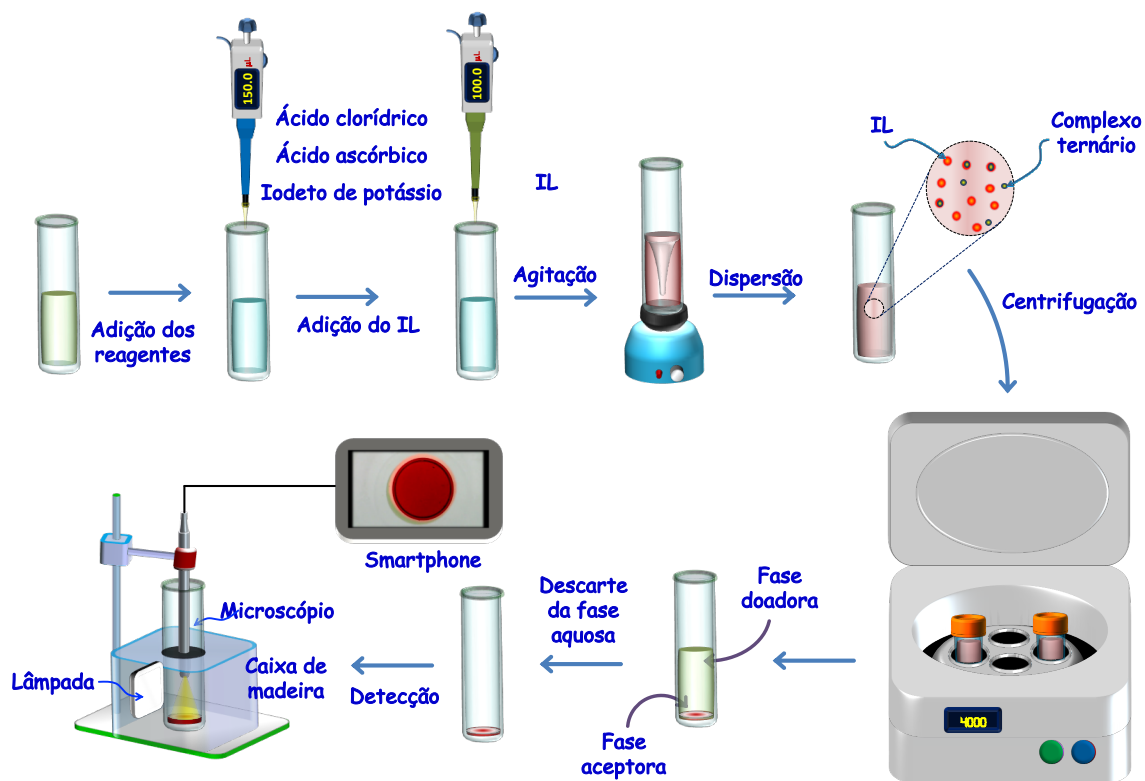
As soluções de Br-PADAP foram preparadas conforme a seção 4.1.2. As soluções de trabalho de antimônio (1000 µg mL<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e SbCl<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich) dissolvidas em 15,0 mL de ácido clorídrico e diluídos em água desionizada.



### 5.1.3 Procedimento para VA-IL-LPME

Em um tubo de ensaio contendo 5,0 mL de uma solução de Sb(III), foram adicionadas soluções de ácido clorídrico (750  $\mu\text{L}$ ), ácido ascórbico (0,25  $\mu\text{L}$ ), iodeto de potássio (1000  $\mu\text{L}$ ) e Br-PADAP (100  $\mu\text{L}$ ). Em seguida, 120  $\mu\text{L}$  de  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  foram adicionados à mistura. O sistema foi levado ao agitador de vórtice e, em seguida, submetido à centrifugação por 5 minutos. A fase aquosa foi descartada, e a fase enriquecida avermelhada foi fotografada diretamente no fundo do tubo de ensaio. Uma representação esquemática do procedimento é mostrada na Figura 26. As imagens foram obtidas diretamente do tubo de ensaio sem a necessidade de remoção da fase enriquecida. A determinação do Sb total foi realizada por meio da redução para Sb(III), utilizando iodeto de potássio a 1,0 % ( $\text{mV}^{-1}$ ) e ácido ascórbico a 10,0 % ( $\text{mV}^{-1}$ ) como agentes redutores [160]. O teor de Sb(V) foi calculado pela diferença entre a quantidade total de antimônio e Sb(III). As imagens foram armazenadas e tratadas de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1.5.

**Figura 26.** Representação esquemática do sistema para a determinação do antimônio.



#### **5.1.4 Preparo das amostras**

Amostras de água mineral foram adquiridas em estabelecimentos comerciais da cidade de Jequié, Bahia, Brasil. Foram adquiridas quatro amostras de cada marca de água mineral. Amostras de água do rio foram coletadas e preparadas conforme a seção 4.1.3.

## **5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

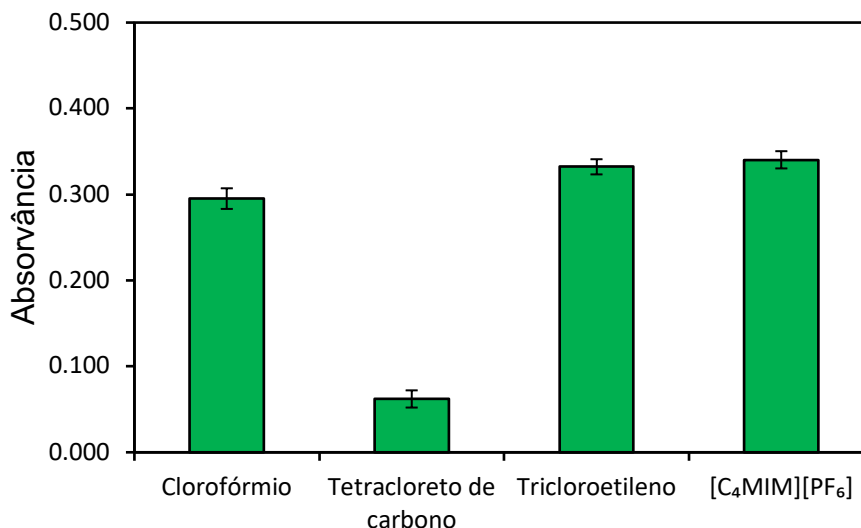
### **5.2.1 Otimização das variáveis**

A correlação da absorção da radiação é dada conforme o procedimento descrito em 3.2.1. Um estudo preliminar foi realizado para identificar o canal de cor com maior correlação com a concentração de Sb(III). O canal mais adequado à determinação foi aquele referente à cor vermelha, sendo empregado nos estudos posteriores. Algumas variáveis foram estudadas de forma univariada, empregando-se soluções de Sb(III) a 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### **5.2.2 Solvente de extração**

A eficiência de extração está relacionada com a escolha adequada do solvente. Essa substância deve apresentar algumas características, como baixa solubilidade na fase aquosa e alta capacidade de extração dos componentes. Clorofórmio, tricloroetileno, tetracloreto de carbono e  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  foram testados como solventes extratores. Como mostrado na Figura 27, clorofórmio, tricloroetileno e  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  forneceram resultados semelhantes. O IL foi, então, selecionado para estudos posteriores devido ao seu potencial no atendimento a diversas características ambientais, de saúde e de segurança que o diferenciam dos solventes convencionais. Essas características tornam o solvente bastante adequado para os critérios estabelecidos pela química verde.

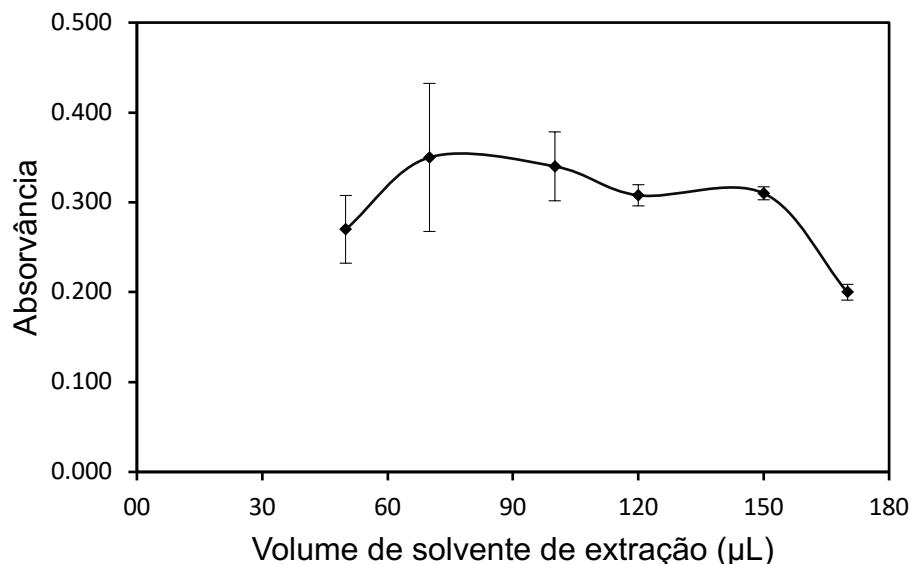
**Figura 27.** Influência do solvente de extração na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME.



### 5.2.3 Quantidade do solvente de extração

Em métodos que utilizam LPME, a quantidade do solvente de extração controla o volume da fase enriquecida e a eficiência da extração. O efeito do volume de solvente de extração foi estudado na faixa entre 50,0 e 170,0  $\mu\text{L}$ . De acordo com a Figura 28, o volume de solvente de extração de 50,0  $\mu\text{L}$  proporcionou sinais analíticos baixos devido à quantidade insuficiente de fase aceptora. Volumes entre 70,0 e 150,0  $\mu\text{L}$  proporcionaram sinais médios próximos, embora os menores volumes nesta faixa tenham resultado em menor precisão. Quando volumes acima de 150,0  $\mu\text{L}$  foram empregados, também foi observada uma diminuição no sinal, devido à diluição excessiva. Com base nestes resultados, 120,0  $\mu\text{L}$  de [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] foi escolhido como o volume de solvente de extração para os estudos seguintes.

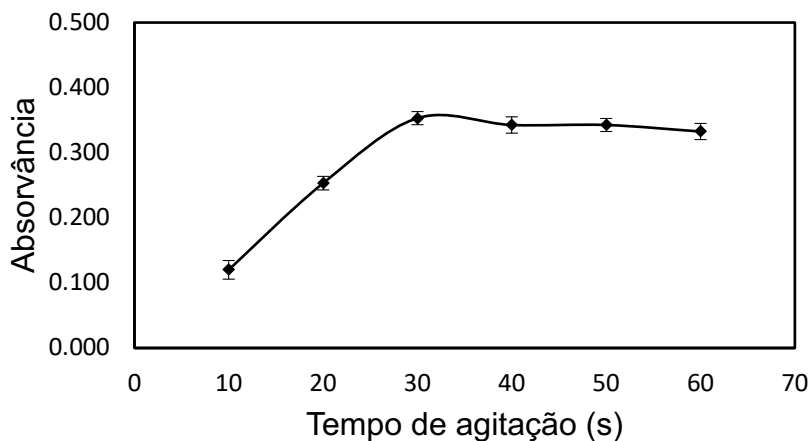
**Figura 28.** Influência da quantidade de solvente de extração na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME.



#### 5.2.4 Tempo de agitação

Um agitador vórtex foi utilizado no procedimento, para promover a dispersão do solvente extrator na solução aquosa. Essa fonte externa de energia promove maior eficiência quanto à transferência de massa do analito. O tempo de agitação necessário para o deslocamento do analito da fase aquosa para o solvente extrator foi estudado. A faixa de tempo investigada foi de 10 a 60 segundos (Figura 29). O valor do sinal analítico obviamente aumenta à medida que maiores quantidades do Sb são transferidas para a fase acceptora. Após 30 segundos, o sinal se mantém constante. Este intervalo de tempo foi, então, escolhido para os experimentos posteriores.

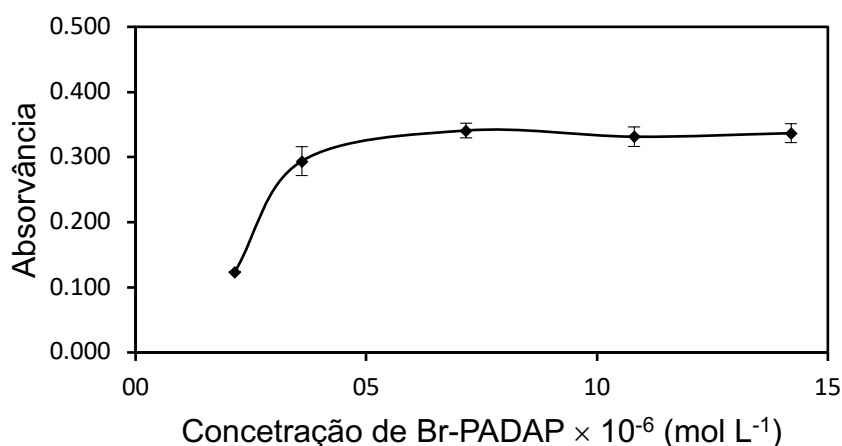
**Figura 29.** Influência do tempo de agitação na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME



### 5.2.5 Quantidade de Br-PADAP

O efeito da concentração de Br-PADAP na extração e determinação de Sb foi avaliado no intervalo de  $2,15 \times 10^{-6}$  a  $1,42 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. De acordo com os resultados observados na Figura 30, o sinal analítico é máximo a para concentrações maiores ou iguais a  $7,16 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Concentrações do ligantes menores do que este valor não são suficientes para complexar todo o Sb presente no meio, de forma que uma parte do elemento permanece na fase doadora, prejudicando a extração. Portanto, soluções de Br-PADAP a uma concentração de  $7,50 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas nos experimentos posteriores.

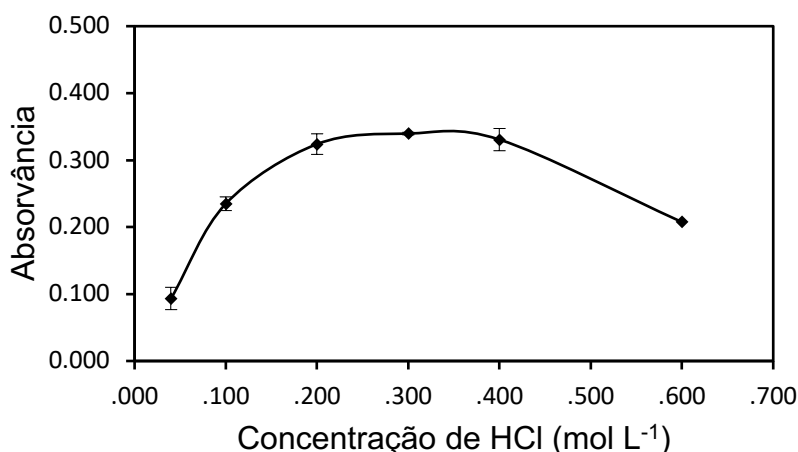
**Figura 30.** Influência da concentração de Br-PADAP na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME.



### 5.2.6 Quantidade de ácido clorídrico

Um composto de coordenação ternário de coloração azul-esverdeada é formado entre Sb (III), iodeto e 5-Br-PADAP [161]. O composto é formado em meio ácido, o que contribui significativamente para a intensificação da cor formada. Além disso, o meio ácido contribui para o aumento do efeito redutor do ácido ascórbico. Ácido clorídrico e sulfúrico foram testados, e ambos apresentaram resultados similares. A seguir, a concentração do ácido clorídrico no meio foi estudada entre 0,08 e 0,60 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 31 apresenta os resultados obtidos. Observa-se que soluções de ácido de concentrações entre 0,20 e 0,40 mol L<sup>-1</sup> viabilizaram os maiores valores de absorvância. Desta forma uma concentração de 0,30 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi estabelecida para os próximos experimentos.

**Figura 31.** Influência da concentração ácida na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME

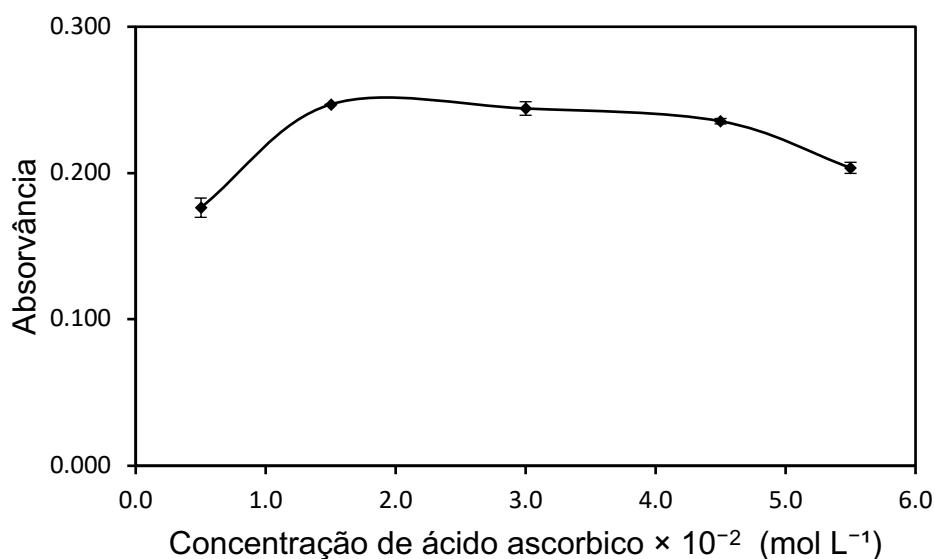


### 5.2.7 Quantidade de ácido ascórbico

O ácido ascórbico foi usado para prevenir a liberação de iodo por qualquer espécie oxidante presente no meio. Assim, a introdução do ácido ascórbico evita a transformação de I<sup>-</sup> em I<sub>2</sub>, o que diminuiria a quantidade de complexo formado, além de afetar a coloração do meio. A concentração do redutor foi estudada entre os valores 0,5 × 10<sup>-2</sup> a 5,5 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. De acordo com a Figura 32, os melhores resultados foram obtidos quando soluções de ácido ascórbico de concentrações

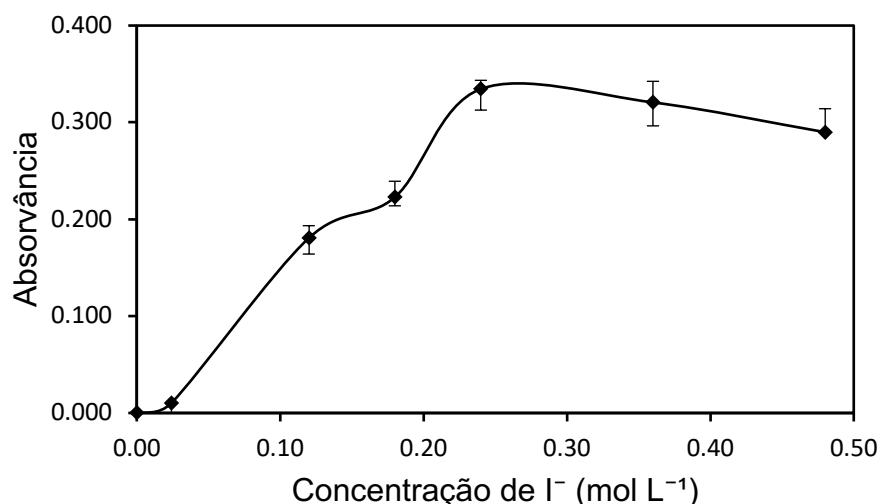
entre  $1,5 \times 10^{-2}$  e  $4,5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> foram usadas. Então, soluções a  $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> foram empregadas nos experimentos subsequentes.

**Figura 32.** Influência da concentração de ácido ascórbico na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME



### 5.2.8 Quantidade de iodeto

A quantidade de iodeto é uma condição muito importante, pois influencia diretamente na quantidade da espécie extraída. O ânion deve ser adicionado ao meio de extração, de forma que garanta a produção de uma quantidade significativa do complexo ternário formado entre Sb(III), iodeto e 5-Br-PADAP. Iodeto de potássio foi o sal utilizado. O efeito da concentração de iodeto foi estudado na faixa de 0,00 a 0,48 mol L<sup>-1</sup>. A adição de uma solução a 0,24 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de potássio foi suficiente para a obtenção do sinal máximo. Uma concentração de 0,25 mol L<sup>-1</sup> de iodeto foi selecionada para trabalhos posteriores. Os resultados são mostrados na Figura 33.

**Figura 33.** Influência da concentração de iodeto de potássio na pré-concentração de Sb(III) por VA-IL-LPME

### 5.3 SELETIVIDADE

A possibilidade de interferência causada por alguns íons na pré-concentração foi avaliada usando soluções de antimônio a  $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Cada espécie foi adicionada às soluções de Sb, e o sinal analítico foi comparado com aqueles correspondentes ao sinal da solução contendo apenas antimônio. Considerou-se que uma espécie interfere quando o sinal analítico em sua presença varia  $\pm 10\%$  em relação ao sinal do elemento. Os resultados são mostrados na Tabela 16. Observa-se que o método não é afetado pela presença das espécies nas quantidades testadas.

**Tabela 16.** Estudo da interferência causada por alguns íons na pré-concentração de Sb por VA-IL-LPME.

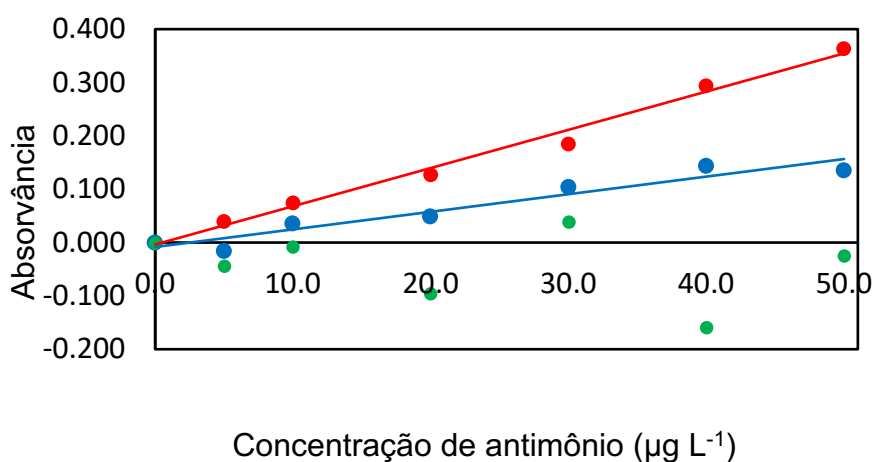
Espécie	Proporção de espécies:Sb
Cl(-I) e Na(I), Al(III), K(I), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), V(V), Zn(II), As(III)	100
Ca(II), Co(II), Hg(II)	50
Se(IV)	25



#### 5.4 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

O desempenho analítico do método foi avaliado sob condições otimizadas. Faixas lineares de calibração, equação da curva de calibração, limite de detecção (LOD), e limite de quantificação (LOQ) foram calculados. As curvas de calibração foram construídas para a determinação de antimônio a uma faixa de concentração de 5,0 a 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os dados do canal vermelho apresentaram maior sensibilidade, conforme observado na Figura 34.

**Figura 34.** Área correspondente a cada ponto da curva analítica.



Os dados do canal vermelho apresentaram maior sensibilidade e, portanto, foram processados para obtenção dos sinais analíticos. A equação da curva de calibração foi obtida pelo método de regressão linear e é apresentada na Tabela 17, onde A é o sinal de absorvância, e C é a concentração de antimônio, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os limites de detecção e quantificação foram calculados usando a expressão  $\text{LOD} = 3\delta / s$  e  $\text{LOQ} = 10\delta / s$ , onde  $\delta$  é o desvio-padrão de onze medidas do branco analítico e s é o declive da curva analítica. A precisão do método foi calculada em termos de desvio padrão relativo (RSD) de oito medidas de uma solução de antimônio a 30,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O fator de enriquecimento foi obtido calculando-se o quociente entre o coeficiente angulares da curva analítica e aquele relativo à medida direta.

**Tabela 17.** Características analíticas do método. A: absorvância; C: concentração.

Equações da curva analítica	VA-LPME	$A = 7,2 \times 10^{-3} C + 3,6 \times 10^{-3}$
	Medida direta	$A = 2,0 \times 10^5 C + 4,1 \times 10^{-3}$
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		1,4
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		4,2
Precisão (%)		7,0
Fator de enriquecimento		360

## 5.5 APLICAÇÃO

O método desenvolvido foi aplicado à determinação de antimônio em amostras de água de rio e água mineral. Os resultados são mostrados nas Tabelas 18 e 19. O teste t mostrou que os resultados obtidos com a metodologia proposta não mostraram diferença significativa ao nível de 95%. Os valores de recuperação para as amostras variaram de 92 a 104%, o que demonstra a aplicabilidade do método proposto.

**Tabela 18.** Resultados para determinação de Sb(III) e Sb(V) em água.

Amostra	Concentração de Sb(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de Sb(V) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Água do rio 7	$6,1 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,8$
Água do rio 8	$6,0 \pm 0,6$	$4,4 \pm 1,1$
Água mineral 14	$9,2 \pm 1,4$	$14,0 \pm 2,1$
Água mineral 15	$8,3 \pm 1,8$	$9,4 \pm 1,3$

**Tabela 19.** Resultados para determinação de Sb(III) em água.

Amostra	Quantidade de Sb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Adicionado	Encontrado	
Água do rio 1	0	$5,6 \pm 1,1$	96
	30	$34,2 \pm 1,3$	
Água do rio 2	0	$1,3 \pm 1,2$	104
	30	$32,6 \pm 1,5$	
Água do rio 3	0	$3,7 \pm 0,1$	94
	30	$31,8 \pm 2,8$	
Água do rio 4	0	$6,7 \pm 0,1$	94
	30	$34,4 \pm 2,4$	
Água do rio 5	0	$13,5 \pm 0,8$	95
	30	$41,3 \pm 3,2$	
Água do rio 6	0	$15,7 \pm 2,9$	101
	30	$46,1 \pm 3,6$	
Água mineral 01	0	$13,1 \pm 0,7$	95
	30	$40,8 \pm 0,8$	
Água mineral 02	0	$11,0 \pm 1,1$	90
	30	$36,9 \pm 3,3$	
Água mineral 03	0	$14,6 \pm 0,9$	91
	30	$39,9 \pm 1,4$	
Água mineral 04	0	$16,9 \pm 2,1$	----
Água mineral 05	0	$12,0 \pm 0,8$	----
Água mineral 06	0	$10,2 \pm 1,2$	----
Água mineral 07	0	$18,7 \pm 2,6$	----
Água mineral 08	0	$16,7 \pm 0,8$	----
Água mineral 09	0	$14,5 \pm 0,5$	----
Água mineral 10	0	$22,8 \pm 1,1$	----
Água mineral 11	0	$14,7 \pm 1,1$	----
Água mineral 12	0	$12,0 \pm 2,1$	----
Água mineral 13	0	$15,1 \pm 3,2$	----

## **CAPÍTULO VI – Conclusões e perspectivas**

O desenvolvimento de um método de microextração utilizando SHS como solvente ofereceu novas possibilidades para processos ecologicamente corretos e é essencial para aplicações químicas acessíveis e seguras a partir do aspecto toxicológico. O sistema desenvolvido neste método foi aplicado com sucesso para determinar cobalto em amostras de alimentos, água e suplementos alimentares. O método evidencia a viabilidade da realização dos procedimentos de microextração baseados em fluxo.

A separação das fases ocorre sem equipamentos adicionais. Além disso, a extração do analito ocorre sem a necessidade do uso de um solvente dispersor ou energia externa. O método apresenta como novidade a associação entre um sistema LPME em linha e detecção por DIC. É uma combinação adequada, pois elimina algumas etapas de sistemas em batelada, além de proporcionar detecção imediata.

Todas as etapas do procedimento, incluindo a detecção, são realizadas em linha, o que reduz o manuseio e os riscos de contaminação. As vantagens obtidas, como baixo custo e eficiência, se somam à grande adequação do método proposto aos princípios da Química Verde. As características analíticas deste método o tornam bastante atrativo para uso como uma alternativa aos procedimentos convencionais que requerem equipamentos mais complexos. A abordagem deste trabalho pode ser explorada para outros tipos de sistemas e componentes, como ametais, substâncias orgânicas e farmacêuticas.

Os DES ainda são relativamente recentes em Química Analítica e, mais especificamente, em LPME, mostrando que ainda têm muitos estudos em sua área. Neste contexto, um método UA-LPME foi desenvolvido para pré-concentração e especiação de vanádio combinado com DIC. O ultrassom foi aplicado para induzir a dispersão do DES. As principais vantagens do método proposto são simplicidade, baixo custo, eliminação do uso de solventes de extração clorados. Além disso, em comparação com outros solventes verdes, os DES podem ser sintetizados à temperatura ambiente com alta pureza e em pouco tempo. O método permitiu uma determinação confiável e precisa do vanádio em amostras de água, alimentos e material certificado, mostrando a possibilidade de utilização de técnicas de microextração.

O método proposto para a extração e determinação da concentração de Sb(III) e Sb(V) apresentou uma abordagem simples, rápida e de baixo custo. O

procedimento possibilitou a determinação de quantidades-traço de Sb em amostras de água mineral e água do rio. O método baseia-se nos princípios da química verde, pois não emprega solventes tóxicos. Ao contrário, a fase aceptora utilizada é um IL, uma substância com várias características que o diferenciam dos solventes convencionais. Essas propriedades incluem baixa toxicidade, baixa volatilidade e baixa pressão de vapor, além da capacidade de extração de várias espécies.

O procedimento também apresenta a vantagem de utilizar pequenas quantidades de reagentes e solventes, reduzindo a geração de resíduos. A associação do VA-IL-LPME com o DIC resultou em um método cujos benefícios o tornam uma excelente alternativa à determinação das espécies de antimônio em amostras de água. Outras abordagens para a especiação do Sb podem ser testadas, como inserir operações usando injeção de fluxo ou diferentes tipos de LPME, como SDME ou HS-SDME.

A aplicação dos princípios da Química Verde pode parecer muito distante da realidade atual. No entanto, este trabalho procurou mostrar que existem alternativas viáveis. O uso prático e cotidiano da Química Verde é um grande desafio para o desenvolvimento sustentável e processos verdes mais econômicos. Do ponto de vista ecológico, a substituição de solventes orgânicos tradicionais é de grande importância. Além disso, o uso de solventes alternativos possui vários princípios de Química Analítica Verde, como a quantidade mínima de reagentes, biodegradabilidade e solventes mais seguros, com baixa inflamabilidade e baixa pressão de vapor. Neste trabalho, foi demonstrada com sucesso a aplicabilidade de solventes alternativos ecologicamente corretos em diferentes sistemas de quantificação de espécies. Pesquisas no contexto da Química Verde e provindas dos resultados apresentados neste texto prosseguem em desenvolvimento no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

## **CAPÍTULO VII - Referências**

- [1] S. Armenta, S. Garrigues, M. De la Guardia, Green analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27 (2008) 497-511.
- [2] P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 301-312.
- [3] E.J. Lenardao, R.A. Freitag, M.J. Dabdoub, A.C.F. Batista, C.D. Silveira, Green chemistry - The 12 principles of green chemistry and its insertion in the teach and research activities, *Quimica Nova*, 26 (2003) 123-129.
- [4] I. Pacheco-Fernández, V. Pino, Green solvents in analytical chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18 (2019) 42-50.
- [5] J. Płotka-Wasyłka, M. Rutkowska, K. Owczarek, M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Extraction with environmentally friendly solvents, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91 (2017) 12-25.
- [6] F. Pena-Pereira, A. Kloskowski, J. Namieśnik, Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: a framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives, *Green Chemistry*, 17 (2015) 3687-3705.
- [7] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M.C. Kroon, Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents, *Angewandte Chemie international edition*, 52 (2013) 3074-3085.
- [8] E. Carasek, G. Bernardi, D. Morelli, J. Merib, Sustainable green solvents for microextraction techniques: Recent developments and applications, *Journal of Chromatography A*, (2021) 461944.
- [9] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, *Green Chemistry*, 9 (2007) 927-934.
- [10] M. Bartosiak, K. Jankowski, J. Giersz, Determination of cobalt species in nutritional supplements using ICP-OES after microwave-assisted extraction and



solid-phase extraction, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 155 (2018) 135-140.

[11] B.E. Tvermoes, B.L. Finley, K.M. Unice, J.M. Otani, D.J. Paustenbach, D.A. Galbraith, Cobalt whole blood concentrations in healthy adult male volunteers following two-weeks of ingesting a cobalt supplement, *Food and Chemical Toxicology*, 53 (2013) 432-439.

[12] C.W. Wu, S.J. Jiang, A.C. Sahayam, Y.L. Huang, Determination of cobalt compounds in dietary supplements using liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 154 (2019) 70-74.

[13] M. Tuzen, T.G. Kazi, A new portable micropipette tip-syringe based solid phase microextraction for the determination of vanadium species in water and food samples, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 57 (2018) 188-192.

[14] K. Gruzewska, A. Michno, T. Pawelczyk, H. Bielarczyk, Essentiality and toxicity of vanadium supplements in health and pathology, *J Physiol Pharmacol*, 65 (2014) 603-611.

[15] D. Rehder, Vanadium. Its role for humans, *Interrelations between essential metal ions and human diseases*, (2013) 139-169.

[16] M. Filella, Antimony and PET bottles: Checking facts, *Chemosphere*, 261 (2020).

[17] D.Y. Liu, F. Zhu, W.L. Ji, H.L. Liu, Z.L. Huo, H. Liu, Determination of trace inorganic antimony in PET-bottled soy sauce by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchem. J.*, 151 (2019) 5.

[18] S. Carneado, E. Hernandez-Nataren, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles, *Food Chem.*, 166 (2015) 544-550.

- [19] F. Welle, R. Franz, Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data, *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 28 (2011) 115-126.
- [20] G.G. Shimamoto, B. Kazitoris, L.F. De Lima, N.D. De Abreu, V.T. Salvador, M. Bueno, E.V. De Castro, W. Romao, Quantification of antimony in Brazilian polyethylene terephthalate (PET) bottles by x-ray fluorescence and chemometric evaluation to verify the presence of recycled pet through iron content, *Quimica Nova*, 34 (2011) 1389-1393.
- [21] M. Sajid, Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with derivatization: A review of different modes, applications, and green aspects, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 106 (2018) 169-182.
- [22] H. Sereshti, P. Khorram, N. Nouri, Recent trends in replacement of disperser solvent in dispersive liquid-liquid microextraction methods, *Separation & Purification Reviews*, 48 (2019) 159-178.
- [23] M. Rezaee, Y. Assadi, M.-R.M. Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1116 (2006) 1-9.
- [24] S. Dairi, T. Galeano-Díaz, M. Acedo-Valenzuela, M. Godoy-Caballero, F. Dahmoune, H. Remini, K. Madani, Monitoring oxidative stability and phenolic compounds composition of myrtle-enriched extra virgin olive during heating treatment by flame, oven and microwave using reversed phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME)-HPLC-DAD-FLD method, *Industrial Crops and Products*, 65 (2015) 303-314.
- [25] P. Hashemi, F. Raeisi, A.R. Ghiasvand, A. Rahimi, Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration and HPLC determination of oleuropein, *Talanta*, 80 (2010) 1926-1931.

- [26] V.A. Lemos, J.A. Barreto, L.B. Santos, R.d.S. de Assis, C.G. Novaes, R.J. Cassella, In-syringe dispersive liquid-liquid microextraction, *Talanta*, 238 (2022) 123002.
- [27] J.A. Barreto, R.d.S. de Assis, R.J. Cassella, V.A. Lemos, A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples, *Talanta*, 193 (2019) 23-28.
- [28] L. Ming-Jie, H.-Y. ZHANG, L. Xiao-Zhe, C. Chun-Yan, S. Zhi-Hong, Progress of extraction solvent dispersion strategies for dispersive liquid-liquid microextraction, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43 (2015) 1231-1240.
- [29] M.-I. Leong, M.-R. Fuh, S.-D. Huang, Beyond dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography a*, 1335 (2014) 2-14.
- [30] J. Regueiro, M. Llompert, C. Garcia-Jares, J.C. Garcia-Monteagudo, R. Cela, Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters, *Journal of Chromatography A*, 1190 (2008) 27-38.
- [31] J.S. Almeida, T.A. Anunciacao, G.C. Brandao, A.F. Dantas, V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, 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-Atomic Spectroscopy*, 107 (2015) 159-163.
- [32] G.S. Kanberoglu, E. Yilmaz, M. Soylak, Usage of deep eutectic solvents for the digestion and ultrasound-assisted liquid phase microextraction of copper in liver samples, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (2018) 2307-2314.
- [33] E. Yilmaz, M. Soylak, Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium (III/VI) in environmental samples, *Talanta*, 160 (2016) 680-685.
- [34] R.A. Zounr, M. Tuzen, M.Y. Khuhawar, 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*, 242 (2017) 441-446.

[35] H. Wang, L. Hu, X. Liu, S. Yin, R. Lu, S. Zhang, W. Zhou, H. Gao, Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples, *Journal of Chromatography A*, 1516 (2017) 1-8.

[36] E. Yiantzi, E. Psillakis, K. Tyrovola, N. Kalogerakis, Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A, *Talanta*, 80 (2010) 2057-2062.

[37] C.B. Ojeda, F.S. Rojas, Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction (VALLME): The Latest Applications, *Chromatographia*, 81 (2018) 89-103.

[38] M.A. Farajzadeh, M.R.A. Mogaddam, Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; Application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection, *Analytica chimica acta*, 728 (2012) 31-38.

[39] M.A. Farajzadeh, A. Mohebbi, A. Pazhohan, M. Nemati, M.R.A. Mogaddam, Air-assisted liquid-liquid microextraction; principles and applications with analytical instruments, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122 (2020) 115734.

[40] X. Liu, C. Liu, P. Wang, G. Yao, D. Liu, Z. Zhou, Effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on cohesive floating organic drop for the determination of herbicides and fungicides in water and grape juice, *Food chemistry*, 245 (2018) 653-658.

[41] A. Galuszka, Z. Migaszewski, J. Namiesnik, The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 50 (2013) 78-84.

- [42] D. Han, B. Tang, Y. Ri Lee, K. Ho Row, Application of ionic liquid in liquid phase microextraction technology, *Journal of separation science*, 35 (2012) 2949-2961.
- [43] T.P.T. Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review, *Water research*, 44 (2010) 352-372.
- [44] P. Sun, D.W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 661 (2010) 1-16.
- [45] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo, D.R. MacFarlane, Introduction: ionic liquids, in, ACS Publications, 2017.
- [46] M.J. Trujillo-Rodríguez, H. Nan, M. Varona, M.N. Emaus, I.D. Souza, J.L. Anderson, Advances of ionic liquids in analytical chemistry, *Analytical chemistry*, 91 (2018) 505-531.
- [47] T.D. Ho, C. Zhang, L.W. Hantao, J.L. Anderson, Ionic liquids in analytical chemistry: fundamentals, advances, and perspectives, *Analytical chemistry*, 86 (2014) 262-285.
- [48] D. Rooney, J. Jacquemin, R. Gardas, Thermophysical properties of ionic liquids, in: *Ionic liquids*, Springer, 2009, pp. 185-212.
- [49] I. Bandrés, F.M. Royo, I. Gascón, M. Castro, C. Lafuente, Anion influence on thermophysical properties of ionic liquids: 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and 1-butylpyridinium triflate, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (2010) 3601-3607.
- [50] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, Thermophysical properties of pure ionic liquids: review of present situation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9580-9595.
- [51] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 (2004) 954-964.

- [52] M.C. Bubalo, K. Radošević, I.R. Redovniković, J. Halambek, V.G. Srček, A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids, *Ecotoxicology and environmental safety*, 99 (2014) 1-12.
- [53] B. Kudłak, K. Owczarek, J. Namieśnik, Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 11975-11992.
- [54] A.G. Moghadam, M. Rajabi, M. Hemmati, A. Asghari, Development of effervescence-assisted liquid phase microextraction based on fatty acid for determination of silver and cobalt ions using micro-sampling flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Molecular Liquids*, 242 (2017) 1176-1183.
- [55] P.G. Jessop, D.J. Heldebrant, X. Li, C.A. Eckert, C.L. Liotta, Reversible nonpolar-to-polar solvent, *Nature*, 436 (2005) 1102-1102.
- [56] J.R. Vanderveen, J. Durelle, P.G. Jessop, Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents, *Green Chemistry*, 16 (2014) 1187-1197.
- [57] P.G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C.J. Dürr, J.R. Harjani, A solvent having switchable hydrophilicity, *Green Chemistry*, 12 (2010) 809-814.
- [58] P.G. Jessop, L. Kozycz, Z.G. Rahami, D. Schoenmakers, A.R. Boyd, D. Wechsler, A.M. Holland, Tertiary amine solvents having switchable hydrophilicity, *Green Chemistry*, 13 (2011) 619-623.
- [59] E. Yilmaz, M. Soylak, Switchable polarity solvent for liquid phase microextraction of Cd (II) as pyrrolidinedithiocarbamate chelates from environmental samples, *Analytica chimica acta*, 886 (2015) 75-82.
- [60] G. Lasarte-Aragonés, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Use of switchable solvents in the microextraction context, *Talanta*, 131 (2015) 645-649.
- [61] C. Vakh, A. Pochivalov, V. Andruch, L. Moskvina, A. Bulatov, A fully automated effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples, *Analytica chimica acta*, 907 (2016) 54-59.

- [62] A. Shishov, I. Sviridov, I. Timofeeva, N. Chibisova, L. Moskvina, A. Bulatov, An effervescence tablet-assisted switchable solvent-based microextraction: On-site preconcentration of steroid hormones in water samples followed by HPLC-UV determination, *Journal of Molecular Liquids*, 247 (2017) 246-253.
- [63] L. Hu, H. Wang, H. Qian, C. Liu, R. Lu, S. Zhang, W. Zhou, H. Gao, D. Xu, Centrifuge-less dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of switchable solvent for rapid on-site extraction of four pyrethroid insecticides in water samples, *Journal of Chromatography A*, 1472 (2016) 1-9.
- [64] H.-K. Shih, T.-Y. Shu, V.K. Ponnusamy, J.-F. Jen, A novel fatty-acid-based in-tube dispersive liquid-liquid microextraction technique for the rapid determination of nonylphenol and 4-tert-octylphenol in aqueous samples using high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection, *Analytica chimica acta*, 854 (2015) 70-77.
- [65] A. Pochivalov, C. Vakh, S. Garmonov, L. Moskvina, A. Bulatov, An automated in-syringe switchable hydrophilicity solvent-based microextraction, *Talanta*, 209 (2020) 120587.
- [66] M. Ezoddin, K. Abdi, N. Lamei, Development of air assisted liquid phase microextraction based on switchable-hydrophilicity solvent for the determination of palladium in environmental samples, *Talanta*, 153 (2016) 247-252.
- [67] M. Gao, J. Wang, X. Song, X. He, R.A. Dahlgren, Z. Zhang, S. Ru, X. Wang, An effervescence-assisted switchable fatty acid-based microextraction with solidification of floating organic droplet for determination of fluoroquinolones and tetracyclines in seawater, sediment, and seafood, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410 (2018) 2671-2687.
- [68] X. Wang, Z.W. Sun, X.Z. Luo, K.F. Wang, S.J. Zhang, Z.Y. Ji, Y. Gao, J.M. You, A novel switchable solvent liquid-phase microextraction technique based on the solidification of floating organic droplets: HPLC-FLD analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon monohydroxy metabolites in urine samples, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 3038-3044.

- [69] A. Abo-Hamad, M. Hayyan, M.A. AlSaadi, M.A. Hashim, Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 551-567.
- [70] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*, (2003) 70-71.
- [71] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chemical Communications*, (2001) 2010-2011.
- [72] B. Tang, K.H. Row, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 144 (2013) 1427-1454.
- [73] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical reviews*, 114 (2014) 11060-11082.
- [74] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson, Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chemistry-a European Journal*, 13 (2007) 6495-6501.
- [75] Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 7108-7146.
- [76] X. Li, K.H. Row, Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation, *Journal of separation science*, 39 (2016) 3505-3520.
- [77] Y.H. Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I.W. Arends, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant physiology*, 156 (2011) 1701-1705.



[78] M. Espino, M. de los Ángeles Fernández, F.J. Gomez, M.F. Silva, Natural designer solvents for greening analytical chemistry, *TrAC trends in analytical chemistry*, 76 (2016) 126-136.

[79] M. Faraji, M. Mahmoodi-Maymand, F. Dastmalchi, Green, fast and simple dispersive liquid-liquid microextraction method by using hydrophobic deep eutectic solvent for analysis of folic acid in fortified flour samples before liquid chromatography determination, *Food Chemistry*, (2020) 126486.

[80] M. Faraji, Determination of some red dyes in food samples using a hydrophobic deep eutectic solvent-based vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1591 (2019) 15-23.

[81] V. Ferrone, S. Genovese, M. Carlucci, M. Tiecco, R. Germani, F. Preziuso, F. Epifano, G. Carlucci, V.A. Taddeo, A green deep eutectic solvent dispersive liquid-liquid micro-extraction (DES-DLLME) for the UHPLC-PDA determination of oxypropylated phenylpropanoids in olive, soy, peanuts, corn, and sunflower oil, *Food chemistry*, 245 (2018) 578-585.

[82] M.A. Farajzadeh, M.R.A. Mogaddam, M. Aghanassab, Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction, *Analytical methods*, 8 (2016) 2576-2583.

[83] Z. Erbas, M. Soylak, A green and simple liquid-phase microextraction based on deep eutectic solvent for the erythrosine prior to its UV-VIS spectrophotometric detection, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17 (2020) 2675-2681.

[84] R.A. Zounr, M. Tuzen, N. Deligonul, M.Y. Khuhawar, A highly selective and sensitive ultrasonic assisted dispersive liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of cadmium in food and water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry, *Food chemistry*, 253 (2018) 277-283.

[85] A.H. Panhwar, M. Tuzen, T.G. Kazi, Ultrasonic assisted dispersive liquid-liquid microextraction method based on deep eutectic solvent for speciation,

preconcentration and determination of selenium species (IV) and (VI) in water and food samples, *Talanta*, 175 (2017) 352-358.

[86] S. Babaei, A. Daneshfar, R. Sahraei, Deep eutectic solvent-based emulsification liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography for the determination of thiophenols in water samples, *Analytical methods*, 11 (2019) 1663-1670.

[87] T. Khezeli, A. Daneshfar, R. Sahraei, Emulsification liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent: an extraction method for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and seven polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples, *Journal of Chromatography A*, 1425 (2015) 25-33.

[88] J. Ali, M. Tuzen, D. Citak, O.D. Uluozlu, D. Mendil, T.G. Kazi, H.I. Afridi, Separation and preconcentration of trivalent chromium in environmental waters by using deep eutectic solvent with ultrasound-assisted based dispersive liquid-liquid microextraction method, *Journal of Molecular Liquids*, 291 (2019) 111299.

[89] F. Aydin, E. Yilmaz, M. Soylak, A simple and novel deep eutectic solvent based ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method for malachite green in farmed and ornamental aquarium fish water samples, *Microchemical Journal*, 132 (2017) 280-285.

[90] H. Heidari, S. Ghanbari-Rad, E. Habibi, Optimization deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction by using the desirability function approach for extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit juice samples, *Journal of Food Composition and Analysis*, 87 (2020) 103389.

[91] X. Li, M. Wang, J. Zhao, H. Guo, X. Gao, Z. Xiong, L. Zhao, Ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method based on deep eutectic solvent as extraction solvent for determination of five pesticides in traditional Chinese medicine, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 166 (2019) 213-221.

- [92] X. Liu, C. Liu, H. Qian, Y. Qu, S. Zhang, R. Lu, H. Gao, W. Zhou, Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for the preconcentration of pyrethroid insecticides prior to determination by high-performance liquid chromatography, *Microchemical Journal*, 146 (2019) 614-621.
- [93] A. Thongsaw, Y. Udnan, G.M. Ross, W.C. Chaiyasith, Speciation of mercury in water and biological samples by eco-friendly ultrasound-assisted deep eutectic solvent based on liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 197 (2019) 310-318.
- [94] T. Unutkan, B. Tışlı, Z. Tekin, G. Çetin, S. Bakırdere, Ultrasound assisted deep eutectic solvent based microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 155 (2019) 1-3.
- [95] M. Soylak, S. Deryol, F. Uzcan, A new green microextraction method for traces Brown HT (E155) by using deep eutectic solvents prior to its spectrophotometric determination, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101 (2021) 1437-1447.
- [96] J. Werner, Novel deep eutectic solvent-based ultrasounds-assisted dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of the aqueous phase for HPLC-UV determination of aromatic amines in environmental samples, *Microchemical Journal*, 153 (2020) 104405.
- [97] Z. Erbas, M. Soylak, E. Yilmaz, M. Dogan, Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples, *Microchemical Journal*, 145 (2019) 745-750.
- [98] M.B. Arain, E. Yilmaz, M. Soylak, Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt, *Journal of Molecular Liquids*, 224 (2016) 538-543.
- [99] Z.M. Memon, E. Yilmaz, A.M. Shah, T.G. Kazi, B.R. Devrajani, M. Soylak, A green ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction technique based on deep eutectic solvents for flame atomic absorption spectrometer determination of trace

level of lead in tobacco and food samples, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16 (2019) 687-694.

[100] P. Menghwar, E. Yilmaz, S.T.H. Sherazi, M. Soylak, A sensitive and selective deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted liquid phase microextraction procedure for separation-preconcentration and determination of copper in olive oil and water samples, *Separation Science and Technology*, 54 (2019) 2431-2439.

[101] N. Altunay, A. Elik, R. Gürkan, Monitoring of some trace metals in honeys by flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-dispersive liquid liquid microextraction using natural deep eutectic solvent, *Microchemical Journal*, 147 (2019) 49-59.

[102] A. Elik, A. Demirbas, N. Altunay, Developing a new and simple natural deep eutectic solvent based ultrasonic-assisted microextraction procedure for determination and preconcentration of As and Se from rice samples, *Analytical Methods*, 11 (2019) 3429-3438.

[103] W. Liu, K. Zhang, J. Chen, J. Yu, Ascorbic acid and choline chloride: A new natural deep eutectic solvent for extracting tert-butylhydroquinone antioxidant, *Journal of Molecular Liquids*, 260 (2018) 173-179.

[104] N. Altunay, A. Elik, R. Gürkan, Natural deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted-microextraction for extraction, pre-concentration and analysis of methylmercury and total mercury in fish and environmental waters by spectrophotometry, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36 (2019) 1079-1097.

[105] W. Liu, B. Zong, J. Yu, Y. Bi, Ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction based on natural deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of tert-butylhydroquinone from soybean oils, *Food analytical methods*, 11 (2018) 1797-1803.

[106] Y. Ji, Z. Meng, J. Zhao, H. Zhao, L. Zhao, Eco-friendly ultrasonic assisted liquid-liquid microextraction method based on hydrophobic deep eutectic solvent

for the determination of sulfonamides in fruit juices, *Journal of Chromatography A*, 1609 (2020) 460520.

[107] Y.-C. Chen, Y.-T. Ao, W.-H. Ding, Determination of microcystins in water samples by deep eutectic solvent-based vortex-assisted liquid-liquid microextraction coupled with ultrahigh-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, *RSC Advances*, 9 (2019) 38669-38676.

[108] K. Zhang, S. Li, C. Liu, Q. Wang, Y. Wang, J. Fan, A hydrophobic deep eutectic solvent-based vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC for the determination of nitrite in water and biological samples, *Journal of separation science*, 42 (2019) 574-581.

[109] T. Borahan, T. Unutkan, N.B. Turan, F. Turak, S. Bakirdere, Determination of lead in milk samples using vortex assisted deep eutectic solvent based liquid phase microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry system, *Food chemistry*, 299 (2019) 125065.

[110] M.A. Habila, N. AlMasoud, T.S. Alomar, Z.A. AlOthman, E. Yilmaz, M. Soylak, Deep Eutectic Solvent-Based Microextraction of Lead(II) Traces from Water and Aqueous Extracts before FAAS Measurements, *Molecules*, 25 (2020).

[111] T. Li, Y. Song, J. Li, M. Zhang, Y. Shi, J. Fan, New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents in vortex-assisted liquid-liquid microextraction for the determination of phthalate esters from food-contacted plastics, *Food chemistry*, 309 (2020) 125752.

[112] S. Sivrikaya, A novel vortex-assisted liquid phase microextraction method for parabens in cosmetic oil products using deep eutectic solvent, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99 (2019) 1575-1585.

[113] A. Safavi, R. Ahmadi, A.M. Ramezani, Vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvent for determination of malondialdehyde and formaldehyde by HPLC-UV approach, *Microchemical Journal*, 143 (2018) 166-174.

[114] N. Altunay, Y. Unal, A. Elik, Towards green analysis of curcumin from tea, honey and spices: Extraction by deep eutectic solvent assisted emulsification liquid-liquid microextraction method based on response surface design, *Food Additives & Contaminants: Part A*, (2020) 1-13.

[115] F. Aydin, E. Yilmaz, M. Soylak, Vortex assisted deep eutectic solvent (DES)-emulsification liquid-liquid microextraction of trace curcumin in food and herbal tea samples, *Food chemistry*, 243 (2018) 442-447.

[116] H. Wang, X. Huang, H. Qian, R. Lu, S. Zhang, W. Zhou, H. Gao, D. Xu, Vortex-assisted deep eutectic solvent reversed-phase liquid-liquid microextraction of triazine herbicides in edible vegetable oils, *Journal of Chromatography A*, 1589 (2019) 10-17.

[117] K. Zhang, C. Liu, S. Li, Y. Wang, G. Zhu, J. Fan, Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Based on a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for the Highly Efficient Determination of Sudan I in Food Samples, *Analytical Letters*, 53 (2020) 1204-1217.

[118] W. Liu, B. Zong, X. Wang, J. Cai, J. Yu, A highly efficient vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on natural deep eutectic solvent for the determination of Sudan I in food samples, *RSC advances*, 9 (2019) 17432-17439.

[119] A. Najafi, M. Hashemi, Vortex-assisted natural deep eutectic solvent microextraction using response surface methodology optimization for determination of orthophosphate in water samples by molybdenum blue method, *Journal of separation science*, 42 (2019) 3102-3109.

[120] Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, B. Socas-Rodríguez, M.Á. Rodríguez-Delgado, G. D'Orazio, Nano-liquid chromatography combined with a sustainable microextraction based on natural deep eutectic solvents for analysis of phthalate esters, *Electrophoresis*, (2020).

[121] Z. Tekin, T. Unutkan, F. Erulaş, E.G. Bakırdere, S. Bakırdere, A green, accurate and sensitive analytical method based on vortex assisted deep eutectic solvent-liquid phase microextraction for the determination of cobalt by slotted

quartz tube flame atomic absorption spectrometry, *Food chemistry*, 310 (2020) 125825.

[122] G. Li, K.H. Row, Air assisted dispersive liquid–liquid microextraction (AA-DLLME) using hydrophilic–hydrophobic deep eutectic solvents for the isolation of monosaccharides and amino acids from kelp, *Analytical Letters*, 53 (2020) 188-202.

[123] D. Ge, Y. Zhang, Y. Dai, S. Yang, Air-assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on a new hydrophobic deep eutectic solvent for the preconcentration of benzophenone-type UV filters from aqueous samples, *Journal of separation science*, 41 (2018) 1635-1643.

[124] P. Li, J. Ye, Y. Zhang, Z. Wang, S. Ren, X. Li, Y. Jin, Centrifugation free and air-assisted liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for determination of rare ginsenosides in Kang'ai injection, *Microchemical Journal*, 142 (2018) 313-320.

[125] N. Lamei, M. Ezoddin, K. Abdi, Air assisted emulsification liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration of methadone in water and biological samples, *Talanta*, 165 (2017) 176-181.

[126] M. Ezoddin, N. Lamei, F. Siami, K. Abdi, M.A. Karimi, 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*, 101 (2018) 814-819.

[127] Ç. Arpa, S. Albayati, M. Yahya, Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration and FAAS determination of copper in aqueous samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98 (2018) 938-953.

[128] M.G. Ravandi, M.R. Fat'hi, Green effervescence assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for determination of Sunset Yellow and Brilliant Blue FCF in food samples, *New Journal of Chemistry*, 42 (2018) 14901-14908.

- [129] M.A. Farajzadeh, A.S. Hojghan, M.R.A. Mogaddam, Development of a new temperature-controlled liquid phase microextraction using deep eutectic solvent for extraction and preconcentration of diazinon, metalaxyl, bromopropylate, oxadiazon, and fenazaquin pesticides from fruit juice and vegetable samples followed by gas chromatography-flame ionization detection, *Journal of Food Composition and Analysis*, 66 (2018) 90-97.
- [130] N. Yousefi Dareh Door, A. Bazmandegan-Shamili, M. Rohani Moghadam, Spectrophotometric determination of iron species using ultrasound-assisted temperature-controlled deep eutectic solvent dispersive liquid-phase microextraction and multisimplex optimisation, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2019) 1-12.
- [131] G.M. Fernandes, W.R. Silva, D.N. Barreto, R.S. Lamarca, P.C.F.L. Gomes, J.F.d.S. Petrucci, A.D. Batista, Novel approaches to colorimetric measurements in analytical chemistry—A review, *Analytica Chimica Acta*, (2020).
- [132] L.F. Capitan-Vallvey, A.J. Palma, Recent developments in handheld and portable optosensing—A review, *Analytica chimica acta*, 696 (2011) 27-46.
- [133] D.C. Christodouleas, A. Nemiroski, A.A. Kumar, G.M. Whitesides, Broadly available imaging devices enable high-quality low-cost photometry, *Analytical chemistry*, 87 (2015) 9170-9178.
- [134] L.F. Capitan-Vallvey, N. Lopez-Ruiz, A. Martinez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, *Analytica Chimica Acta*, 899 (2015) 23-56.
- [135] L.B. Santos, J.A. Barreto, R.d.S.d. Assis, C.T.d. Souza, S.L.C. Ferreira, C.G. Novaes, V.A. Lemos, Solid-Phase Extraction and Detection by Digital Image Directly in the Sorbent: Determination of Nickel in Environmental Samples, *Water, Air, & Soil Pollution*, 231 (2020) 1-9.
- [136] V.A. Lemos, L.V. Souza, L.B. Santos, J.A. Barreto, S.L.C. Ferreira, A New Simple and Fast Method for Determination of Cobalt in Vitamin B12 and Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Digital Image Analysis, *Water Air and Soil Pollution*, 231 (2020) 8.



- [137] K. Leon, D. Mery, F. Pedreschi, J. Leon, Color measurement in  $L^* a^* b^*$  units from RGB digital images, *Food research international*, 39 (2006) 1084-1091.
- [138] H. Levkowitz, G.T. Herman, GLHS: A generalized lightness, hue, and saturation color model, *CVGIP: Graphical Models and Image Processing*, 55 (1993) 271-285.
- [139] M.L. Firdaus, W. Alwi, F. Trinoveldi, I. Rahayu, L. Rahmidar, K. Warsito, Determination of chromium and iron using digital image-based colorimetry, *Procedia Environmental Sciences*, 20 (2014) 298-304.
- [140] S.M. Kuo, B.H. Lee, W. Tian, *Real-time digital signal processing: fundamentals, implementations and applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [141] M. Vidal, R. Garcia-Arrona, A. Bordagaray, M. Ostra, G. Albizu, Simultaneous determination of color additives tartrazine and allura red in food products by digital image analysis, *Talanta*, 184 (2018) 58-64.
- [142] J.A. Barreto, R.D. de Assis, L.B. Santos, R.J. Cassella, V.A. Lemos, Pressure variation in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction associated with digital image colorimetry: Determination of cobalt in food samples, *Microchemical Journal*, 157 (2020) 7.
- [143] J.H.S. Neto, I.S. Porto, M.P. Schneider, A.M. dos Santos, A.A. Gomes, S.L. Ferreira, Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in white wine, *Talanta*, 194 (2019) 86-89.
- [144] S. Soares, M.J. Lima, F.R. Rocha, A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone, *Microchemical Journal*, 133 (2017) 195-199.
- [145] M.-H. Sorouraddin, M. Saadati, F. Mirabi, Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis, *journal of food and drug analysis*, 23 (2015) 447-452.

- [146] A. Choodum, P. Kanatharana, W. Wongniramaikul, N.N. Daeid, Using the iPhone as a device for a rapid quantitative analysis of trinitrotoluene in soil, *Talanta*, 115 (2013) 143-149.
- [147] A. Carlosena, M. Gallego, M. Valcarcel, Evaluation of various sample preparation procedures for the determination of chromium, cobalt and nickel in vegetables, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 (1997) 479-486.
- [148] Z. Marczenko, M. Balcerzak, Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [149] W. Nichol, Microdetermination of cobalt colorimetrically as the 1-nitroso-2-naphthol complex, *Canadian Journal of Chemistry*, 31 (1953) 145-149.
- [150] V.A. Lemos, J.S. Santos, L.S. Nunes, M.B. de Carvalho, P.X. Baliza, R.T. Yamaki, Amberlite XAD-2 functionalized with Nitroso R salt: synthesis and application in an online system for preconcentration of cobalt, *Analytica Chimica Acta*, 494 (2003) 87-95.
- [151] V.A. Lemos, J.S. Santos, P.X. Baliza, Synthesis of alpha-nitroso-beta-naphthol modified amberlite XAD-2 resin and its application in on-line solid phase extraction system for cobalt preconcentration, *Separation Science and Technology*, 39 (2004) 3317-3330.
- [152] J. Yun, H. Choi, Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol, *Talanta*, 52 (2000) 893-902.
- [153] Z. Fang, L. Dong, S. Xu, Critical evaluation of the efficiency and synergistic effects of flow injection techniques for sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 (1992) 293-299.
- [154] Z. Fang, Flow injection separation and preconcentration, VCH, 1993.
- [155] M. Krasiejko, Z. Marczenko, Sensitive spectrophotometric determination of vanadium with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethyl-aminophenol (5-Br-PADAP), *Mikrochimica Acta*, 3 (1986) 89-94.

[156] P. Berton, E.M. Martinis, L.D. Martinezc, R.G. Wuilloud, Room temperature ionic liquid-based microextraction for vanadium species separation and determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 640 (2009) 40-46.

[157] L.B. Santos, R.d.S. de Assis, J.A. Barreto, M.A. Bezerra, C.G. Novaes, V.A. Lemos, Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: contribution to green chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, (2021) 116478.

[158] G.S. Kanberoglu, E. Yilmaz, M. Soylak, Developing a new and simple ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method built upon deep eutectic solvents for Patent Blue V in syrup and water samples, *Microchemical Journal*, 145 (2019) 813-818.

[159] D.A. Johnson, T. Florence, A study of some pyridylazo dyestuffs as chromogenic reagents and the elucidation of the nature of their metal complex spectra, *Talanta*, 22 (1975) 253-265.

[160] C. Rondon, J.L. Burguera, M. Burguera, M.R. Brunetto, M. Gallignani, Y. Petitdepena, Selective determination of antimony(III) and antimony(V) in liver-tissue by microwave-assisted mineralization and hydride generation atomic-absorption spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353 (1995) 133-136.

[161] J.L. Niu, X.Y. Chen, 5-Br-PADAP extraction spectrophotometric determination of trace antimony in TiAl alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, 26 (1997) 56-59.

## **ANEXOS**



Contents lists available at ScienceDirect

Trends in Analytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/trac](http://www.elsevier.com/locate/trac)

## Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry



Luana Bastos Santos <sup>a, b</sup>, Rosivan Santos Assis <sup>a, b</sup>, Jeferson Alves Barreto <sup>a</sup>,  
Marcos Almeida Bezerra <sup>a, b</sup>, Cleber Galvão Novaes <sup>a</sup>, Valfredo Azevedo Lemos <sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia, 45208-091, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, 40170-280, Brazil

### ARTICLE INFO

Article history:  
Available online 11 November 2021

Keywords:  
Green solvents  
Liquid-phase microextraction  
Deep eutectic solvents  
Green chemistry  
Separation

### ABSTRACT

In recent years, the search for the principles of green chemistry in analytical methods has grown considerably. In green analytical chemistry, solvents occupy an essential place. Some criteria are necessary for a solvent to be qualified as a green medium, such as availability, low toxicity, biodegradability, and low cost. So far, the number of green solvents available is quite limited. Many extraction techniques have emerged as alternatives to conventional extraction procedures, using green solvents. A new group of solvents known as deep eutectic solvents (DESs) has emerged as a new and promising alternative for substituting traditional solvents. DESs attract attention due to their peculiar characteristics: eco-friendly, inexpensive, and simple to obtain. This work presents a critical review involving DESs in liquid-phase microextraction (LPME) and their contributions to green chemistry.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Today, analytical chemistry seeks methods and procedures that contribute to green chemistry [1]. Solvents are explicitly mentioned in the fifth principle of green chemistry: “safer solvents and auxiliaries: use of auxiliary substances (solvents and separation agents) where possible, should be avoided and, when used, these substances should be harmless”. Moreover, the term is implicit in other principles. For example, the third principle seeks to synthesize less dangerous products: “where feasible, the synthesis of a product should use and generate substances that have little or no toxicity to human health and the environment”. The fourth principle, in turn, focuses on the development of safe compounds: “chemicals must be developed to present the desired function and at the same time low toxicity” [2,3]. These principles cover many issues concerning minimizing waste generation, energy consumption, and volatile organic solvents.

The substances used in many conventional extraction methods and separation techniques are solvents, usually used in large quantities and characterized by their high volatility, flammability,

and toxicity. The search for environmentally friendly solvents and biodegradable raw materials is growing [4–6].

Green solvents must have several environmental, health, and safety characteristics that differentiate them from conventional solvents [7]. Thus, ionic liquids, switchable hydrophobicity solvents, and DESs are the most exploited candidates in this field of research [8,9]. DESs are defined as the eutectic mixtures composed of two or more components that are immiscible, which can provide a new homogeneous liquid phase presenting a lower freezing point than those observed for individual components.

### 2. Properties of deep eutectic solvents

The search for non-toxic and environmentally friendly solvents and sustainable chemical processes is identified as a priority between the principles of green chemistry and green analytical chemistry [1,10]. Many applications of these solvents within green analytical chemistry appear in the literature. The search for new solvents with ecological properties enables the development of different microextraction methods, thus improving the green characteristics of the entire analytical process [4–8,10]. Analytical methods and procedures have led to the design and use of new solvents to replace conventional organic solvents.

DESs have attracted attention in recent years as new green solvents. Fig. 1 can show the increase in scientific production over

\* Corresponding author. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia, 45206-510, Brazil.  
E-mail address: [vlemos@uesb.edu.br](mailto:vlemos@uesb.edu.br) (V.A. Lemos).



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)

## Switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase microextraction in an on-line system: Cobalt determination in food and water samples

Luana Bastos Santos<sup>a,b</sup>, Rosivan dos Santos de Assis<sup>a,b</sup>, Uneliton Neves Silva<sup>a</sup>, Valfredo Azevedo Lemos<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia, 45206-510, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, 40170-280, Brazil

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Digital image  
Cobalt  
Food  
Water  
Dietary supplement  
Switchable-hydrophilicity solvent

### ABSTRACT

An on-line system employing switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase microextraction (SHS-LPME) is described in this work. The method is based on the preconcentration of the species formed between cobalt and the reagent 1-nitroso-2-naphthol (NN), with subsequent detection by digital image colorimetry. The system's operation begins with the on-line mixture of sample, switchable solvent, and an alkaline agent in a reaction coil. Then the mixture is transported to an extraction chamber. The introduction of a proton donor leads to the passage of the solvent to its hydrophobic form, which allows phase separation. The rich phase is then directed to a glass tube, where detection is performed. Octanoic acid, sodium carbonate, and sulfuric acid were used as the extraction solvent, the alkaline agent, and the proton donor, respectively. Under optimized conditions, the method presented a detection limit of  $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$  and an enrichment factor of 41. The precision obtained was 4.8% ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ). The accuracy of the method was tested by the analysis of Tomato Leaves certified reference material (NIST 1573a). The method was applied to the determination of cobalt in food, dietary supplements, and water samples. The method is presented as a green alternative and very accessible to the determination of cobalt in the analyzed samples.

### 1. Introduction

Recently, switchable hydrophilicity solvents (SHS) have attracted the attention of many researchers due to their properties, quite suitable for use in microextraction processes [1]. The alternation between the two forms (hydrophobic and hydrophilic) can be obtained by a simple change in the composition of the solution. The change between forms makes these substances very attractive for use in microextraction systems involving the dispersion of the extraction solvent. The first report on the study of SHS involved amidines and secondary amines [2]. However, the production of these solvents is expensive and can make it impractical. Using non-volatile, commercially available, or readily prepared secondary and tertiary amines provided SHS with low toxicity, volatility, or flammability [3]. These substances can be alternated between the two forms by adding carbon dioxide and then reverted to their non-ionic form by gaseous nitrogen, sodium hydroxide, or inert gas. The change in miscibility is due to an acid-base reaction between hydrated

CO<sub>2</sub> or carbonic acid and switchable hydrophilicity solvent, resulting in a hydrophilic bicarbonate salt of the protonated solvent. CO<sub>2</sub> is used as a trigger for the switching process because it is cheap, non-toxic, and is easily removed [3–7].

Tertiary amines and carboxylic acids are among the used substances in microextraction procedures with switchable hydrophobicity. Most of the changes in miscibility are due to an acid-base reaction by adjusting the pH of the medium. If the pH of an aqueous solution is higher than its pKa, fatty acid dissociates in its anionic form and has surfactant properties. At this condition, the substance dissolves in the aqueous phase. As the solution is adjusted to a pH value lower than its pKa, ionized fatty acid can return to its hydrophobic state and possess organic solvent characteristics [8]. This process leads to a large surface area between the extraction solvent and the aqueous phase, resulting in rapid equilibrium, followed by phase separation [1,9–11]. In this context, SHS has been widely used in preconcentration procedures with liquid-phase microextraction to determine several chemical species. The determination of

\* Corresponding author. Universidade Estadual Do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação Em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia, 45206-510, Brazil.

E-mail address: [vlmos@uesb.edu.br](mailto:vlmos@uesb.edu.br) (V.A. Lemos).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123038>

Received 24 August 2021; Received in revised form 2 November 2021; Accepted 3 November 2021

Available online 8 November 2021

0039-9140/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Deep eutectic solvent in ultrasound-assisted liquid-phase microextraction for determination of vanadium in food and environmental waters

Valfredo Azevedo Lemos<sup>a,b,\*</sup>, Luana Bastos Santos<sup>a,b</sup>, Rosivan Santos Assis<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia 45208-091, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia 40170-280, Brazil

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Liquid phase extraction  
Eutectic solvent  
Vanadium  
Ultrasound

### ABSTRACT

A method based on ultrasound-assisted liquid-phase microextraction (UA-LPME) was developed for the determination of vanadium in food and environmental water samples. Preconcentration is based on the extraction of V(V) ions in a deep eutectic solvent (DES), composed of choline chloride and phenol at a molar ratio of 1:2. Vanadium is extracted in the form of a complex consisting of V(V) and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol (Br-PADAP). The extraction solvent is dispersed in the aqueous solution using ultrasound. Tetrahydrofuran (THF) is used to aid dispersion. Detection was performed directly in the solvent after centrifugation and removal of the rich phase by digital image colorimetry (DIC). Under optimized conditions, the method presented a limit of detection of  $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$  and an enrichment factor of 50. The procedure was successfully applied to determine V(V) and V(IV) species in environmental water. Total vanadium was also determined in food samples. The proposed method follows the principles of green chemistry, as it uses an alternative solvent and generates few residues.

### 1. Introduction

Deep eutectic solvents (DESs) have attracted much attention from the scientific community, like a new generation of green solvents. Analytical methods and procedures have required novel solvents to replace conventional organic solvents [1–3]. A wide variety of applications of these green solvents can be found in the literature. The search for new solvents with ecological properties induces the development of different microextraction methods, thus improving the green characteristics of process analytical [4,5].

DESs consist of mixtures that have a melting point far below that of each separate component, usually below 100 °C. These mixtures are obtained by joining two or more substances to interact through hydrogen bonds. DESs have a hydrogen bond receptor (HBA), such as quaternary salt, and a hydrogen bond donor (HBD) of different proportions. Choline chloride (ChCl) is the most used quaternary salt due to its low cost and biodegradability [6,7]. One of the most outstanding features of these novel solvents is the possibility of combinations by simply changing the components. These combinations can result in many eutectic mixtures with different chemical and physical properties [3,8]. This new solvent approach was first reported in a study involving

urea and ChCl at a molar ratio of 2:1 [9]. The resulting DES fuses at 12 °C. Consequently, the mixture is liquid at room temperature, making it possible to apply as a solvent.

Preconcentration methods are essential for obtaining low limits of detection in determining many substances by various analytical techniques. Separation techniques have been widely used for this purpose, such as liquid-phase extraction (LPE), solid-phase extraction (SPE), cloud point extraction (CPE), and coprecipitation, among others [10]. Liquid phase microextraction (LPME) originated from requirements that are not satisfied by the conventional technique (LPE), such as the use of small amounts of samples and solvents and the possibility of automation. Among the techniques derived from LPME, ultrasound-assisted liquid-phase microextraction (UA-LPME) stands out [11–13]. Several studies have been reported using the combination of DESs with (UA-LPME) [14–17]. In UA-LPME, ultrasound is used as an alternative to the dispersion solvent to aid emulsification. The extraction solvent is broken into tiny drops, generating the emulsion, and the droplets formed in the emulsification quickly extract the analyte from the aqueous solution.

Methods based on digital images have been widely used in analytical chemistry, enabling the development of fast, accurate, and low-cost analytical methodologies [18–21]. Digital images can be obtained

\* Corresponding author at: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus de Jequié, Jequié, Bahia 45208-091, Brazil.



E-mail address: [vlemos@uesb.edu.br](mailto:vlemos@uesb.edu.br) (V. Azevedo Lemos).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107543>

Received 16 December 2021; Received in revised form 25 April 2022; Accepted 26 April 2022

Available online 2 May 2022

0026-265X/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Vortex-Assisted Ionic Liquid-Based Liquid-Phase Microextraction: a Simple, Low-Cost, and Environmentally Friendly Method for Speciation of Antimony in Water**Luana B. Santos <sup>a,b</sup> and Valfredo A. Lemos <sup>\*,a,b</sup><sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, 45206-510 Jequié-BA, Brazil<sup>b</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-280 Salvador-BA, Brazil

A sensitive method is proposed to determine antimony species using vortex-assisted ionic liquid-based liquid-phase microextraction and digital imaging colorimetry. Sb<sup>III</sup> forms a ternary complex with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol, ascorbic acid, and iodide in an acid medium. The acceptor phase consists of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate, dispersed in the aqueous solution with a vortex stirrer. After centrifugation, Sb<sup>III</sup> was determined directly in the rich phase. Sb<sup>V</sup> can also be measured by converting to reduced species. The method presented a limit of detection of 1.4 and 4.2 µg L<sup>-1</sup> and an enrichment factor of 360. The precision (relative standard deviation) of the method is 7.0%. The procedure was applied to the speciation of antimony in river water and mineral water samples. Some results were compared with those obtained by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). The method is an attractive alternative for determining antimony species, considering the aspects of green analytical chemistry.

**Keywords:** liquid phase extraction, antimony, digital image colorimetry, speciation**Introduction**

Antimony is a cumulative toxic element whose compounds are widely used in various industrial applications.<sup>1,2</sup> Some antimony compounds, such as antimony trioxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), are catalysts for synthesizing polyethylene terephthalate (PET). PET containers store drinking water, beverages, and condiments as raw materials in food packaging. Some researchers<sup>1-5</sup> have studied the contamination of water packed in PET bottles evaluating the leaching of Sb from the polymeric material to the water. The factors that influence the Sb content in water have also been studied. Thus, the development of robust and reliable methods for determining antimony species in water and food has been required.

Preconcentration techniques are essential for obtaining low limits of detection in the determination of many substances. Extraction techniques have been widely used for this purpose, such as liquid-phase extraction (LPE),<sup>6,7</sup> solid phase extraction (SPE),<sup>8,9</sup> and cloud point

extraction (CPE),<sup>8</sup> among others. The formation of stable complexes between the antimony and some pyridylazo and thiazolylazo compounds has been the basis of procedures involving these techniques.<sup>10-15</sup>

Liquid-phase microextraction (LPME) has reduced or eliminated some disadvantages of the classical technique (LPE), such as using large amounts of reagents and consequent waste management, operating time, tedious procedures, and risk to the operator, among others. Many approaches to LPME have been described in the literature, such as single-drop microextraction (SDME),<sup>16</sup> hollow-fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME),<sup>17</sup> and dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME).<sup>18</sup> DLLME methods are based on the dispersion of the extraction solvent into fine microdroplets. The cloudy mixture formed increases the surface area between the extraction solvent and the aqueous phase. A dispersive solvent is necessary.<sup>19-22</sup> In some LPME techniques, the dispersion of the extraction solvent can be performed in other ways, such as vortex agitation, ultrasound, pressure variation, and controlled temperature, among others, eliminating the use of dispersive solvent. These approaches have given rise to several microextraction techniques, such

\*e-mail: vlemos@uesb.edu.br

Editor handled this article: Luiz Ramos (Guest)