



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

VANESSA DE JESUS FERREIRA

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA
PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL E
ÓLEOS VEGETAIS POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

SALVADOR, BAHIA, BRASIL
2023

VANESSA DE JESUS FERREIRA

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA
PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL E
ÓLEOS VEGETAIS POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal da Bahia, como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Doutora em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos

SALVADOR, BAHIA, BRASIL
2023

F383 Ferreira, Vanessa de Jesus

Microextração líquido-líquido em fase reversa para a determinação de metais em óleo diesel e óleos vegetais por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia / Vanessa de Jesus Ferreira. – Salvador, 2023.

99 f.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2023.

1. Análise Espectral. 2. Óleos Vegetais. 3. Energia. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU:616-083:173.4



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



TERMO DE APROVAÇÃO

VANESSA DE JESUS FERREIRA

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL E ÓLEOS VEGETAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

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



Documento assinado digitalmente

LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA
Data: 25/04/2023 19:21:19-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente

VALFREDO AZEVEDO LEMOS
Data: 24/04/2023 13:19:42-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia



Documento assinado digitalmente

GEISE ANDRÉ BAPTISTA CANUTO
Data: 24/04/2023 09:19:15-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Gisele André Baptista Canuto _____
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente

MARIA DAS GRAÇAS ANDRADE KORN
Data: 20/04/2023 10:12:41-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn _____
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Salvador, 01 de março de 2023

A minha família em especial ao meu amado primo Maycon Rebouças Ferreira (In memoriam) que me ensinou que o amor nos capacita e nos fortalece, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo fôlego de vida, sustento em todos os momentos de dificuldades e por mais essa vitória;

Ao Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira, pela orientação, apoio e transmissão de seus conhecimentos, além da amizade e dos momentos de descontração;

Ao Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos, pela coorientação, amizade e compartilhamento de experiências que foram fundamentais para a realização deste trabalho;

A todos os mestres que muito contribuíram para a minha formação.

À minha família, em especial a minha mãe Mariluce, meu pai Edivandro, minha avó Almerinda, pelos ensinamentos, apoio e incentivo. A minha irmã Bruna por me encorajar e sempre acreditar no meu potencial;

Ao meu amado sobrinho Pietro, por me apresentar um mundo cheio de amor e leveza;

A todos os colegas do Laboratório IDEIA, pelo companheirismo e amizade que foram fundamentais para tornar os desafios mais leves, em especial a Jorge Almeida que contribuiu com a realização deste trabalho;

À minha amiga Laís, que esteve comigo nesta caminhada. Sua amizade foi um grande presente que o doutorado me trouxe. Construímos uma amizade linda que nos entendemos só no olhar. Migles, obrigada por ser essa irmã e por sempre sorrir ou chorar comigo;

Ao grande amigo Aldo, por ser aquele amigo que topa qualquer parada. Você consegue arrancar um sorriso mesmo quando não estamos tão bem, você é uma inspiração de vida para mim;

Aos amigos, em especial a Anne por suas orações e torcida; Jeferson Barreto, com quem posso contar sempre; João Honorato, que sempre se mostrou preocupado com o andamento do meu trabalho;

A Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e todos os professores por terem me apresentado o universo da Química com excelência e pela oportunidade da realização da minha graduação e mestrado.

A Universidade Federal da Bahia e o Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA pela oportunidade de realização deste doutorado e a bolsa concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES);

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) tem sido amplamente utilizada para determinação multielementar em uma ampla variedade de amostras. No entanto, quando a determinação da concentração de elementos traço é necessária, procedimentos de separação e pré-concentração são frequentemente usados para a redução de interferências e aumento da sensibilidade. A microextração em fase líquida (LPME) é uma das técnicas de pré-tratamento mais conhecidas e aplicadas em diversos procedimentos para esse fim, devido à sua simplicidade, rapidez e facilidade de automação. As três principais categorias da LPME são: a microextração de gota única (SDME), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e a microextração em fase líquida de fibra oca (HF-LPME). Neste trabalho, foram desenvolvidos dois métodos empregando a microextração líquido-líquido em fase reversa (RP-LLME) combinada com espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). O primeiro método baseou-se no uso da microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex (RP-VALLME) para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por EDXRF. Solução de ácido nítrico foi utilizada como fase de extração dos analitos da amostra orgânica. Após centrifugação a fase aquosa foi colocada em um disco de papel de filtro para as determinações por EDXRF. As seguintes variáveis foram otimizadas: tipo de solução da fase de extração (HNO_3), concentração da fase de extração ($0,075 \text{ mol L}^{-1}$), tempo de agitação (45 s) e volume da amostra (5.0 mL). Os limites de detecção e fatores de enriquecimento foram, respectivamente: $14 \mu\text{g L}^{-1}$ e 34 (Cu), $8 \mu\text{g L}^{-1}$ e 62 (Mn), $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e 59 (Ni), e $7 \mu\text{g L}^{-1}$ e 64 (Pb). O desvio padrão relativo (RSD, %) do método ($200 \mu\text{g L}^{-1}$ e $400 \mu\text{g L}^{-1}$) variou entre 2,1 e 6,4%. O procedimento proposto foi aplicado na determinação dos quatro analitos em amostras de óleo diesel. No segundo método, utilizou-se a RP-LLME dinâmica para o preparo de amostras de óleos vegetais comestíveis para posterior determinação de Cd, Cr, Mn e Ni por EDXRF. O procedimento de microextração baseou-se em um sistema no qual a amostra fluía pelo solvente extrator contido em uma câmara de extração para, então, a fase enriquecida ser depositada em papel de filtro e submetida à detecção. Tipo e concentração da solução extratora (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), fluxo da amostra ($10,0 \text{ mL min}^{-1}$) e tempo de extração (15 min) foram os parâmetros otimizados. Foram obtidos os seguintes limites de quantificação e fatores de enriquecimento, respectivamente: $6 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 100 (Cd), $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 65 (Cr), $8 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 82 (Mn), e $11 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 74 (Ni). O método proposto foi aplicado para determinação dos analitos em amostras de óleos de soja, milho, girassol e canola. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Os métodos desenvolvidos apresentam-se como uma alternativa para a determinação dos elementos em amostras de óleos, devido às vantagens obtidas, como simplicidade, rapidez, pouca geração de resíduos, sensibilidade, e possibilidade de automação e miniaturização.

Palavras-chave: microextração líquido-líquido em fase reversa, óleos vegetais, óleo diesel, espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, pré-concentração, determinação de metais.

ABSTRACT

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) has been widely used for multielement determination in various samples. However, when quantifying inorganic species to trace amounts is required, separation and preconcentration procedures are often used to reduce interference and increase sensitivity. Liquid phase microextraction (LPME) is one of the most well-known and applied pretreatment techniques in various methods for analyzing traces due to its simplicity, speed, and ease of automation. The three main categories of LPME are single-drop microextraction (SDME), dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME), and liquid phase microextraction of hollow fiber (HF-LPME). Two methods were developed using reversed-phase liquid-liquid microextraction (RP-LLME) combined with energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The first method is based on vortex-assisted reverse-phase liquid-liquid microextraction (RP-VALLME) to determine Cu, Mn, Ni, and Pb in diesel oil samples by EDXRF. Nitric acid solution was the extraction phase. After centrifugation the aqueous phase was placed into a filter paper disc for EDXRF determinations. The following variables were optimized: type of extraction phase solution (HNO_3), extraction phase concentration (0.075 mol L^{-1}), stirring time (45s), and sample volume (5.0mL). The limits of detection and enrichment factors were, respectively: $14 \mu\text{g L}^{-1}$ and 34 (Cu), $8 \mu\text{g L}^{-1}$ and 62 (Mn), $10 \mu\text{g L}^{-1}$ and 59 (Ni), and $7 \mu\text{g L}^{-1}$ and 64 (Pb). The method's relative standard deviation (RSD, %) for each element ($200 \mu\text{g L}^{-1}$ and $400 \mu\text{g L}^{-1}$) ranged from 2.1 to 6.4%. The proposed procedure was efficiently applied to determine the four analyses in diesel oil samples. The second method used dynamic RP-LLME to prepare edible oil samples for subsequent determination of Cd, Cr, Mn, and Ni by EDXRF. The microextraction procedure is based on a system in which the donor phase flows through the extractor solvent contained in an extraction chamber. Then, the enriched phase is deposited in filter paper and subjected to detection. Type and concentration of extractor solution (HNO_3 0.1 mol L^{-1}), sample flow (10.0 mL min^{-1}), and extraction time (15 min) were optimized parameters. The following limits of quantification and enrichment factors were obtained, respectively: $6 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 100 (Cd), $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 65 (Cr), $8 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 82 (Mn), and $11 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 74 (Ni). The proposed method was applied to determine the elements in soybean, sunflower, corn, and canola oils samples. The results were compared with those obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The methods developed are an excellent alternative for determining elements in oil samples due to the advantages obtained, such as simplicity, speed, little waste generation, sensitivity, and the possibility of automation and miniaturization.

Keywords: reversed-phase liquid-liquid microextraction, vegetable oils, diesel oil, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, preconcentration, metal determination.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática de um procedimento geral para determinação de espécies inorgânicas envolvendo procedimento de LPE e detecção por XRF. Medição na (1) fase rica em líquido ou (2) em um suporte sólido após uma etapa de secagem. 27
- Figura 2.** Representação esquemática de um procedimento envolvendo microextração em fase líquida com gota única e espectrometria de fluorescência de raios-X. 35
- Figura 3.** Representação de microextração em fase líquida de fibra oca bifásica e trifásica para posterior detecção por espectrometria de fluorescência de raios-X. 37
- Figura 4.** Representação de um procedimento geral envolvendo microextração líquido-líquido dispersiva para posterior detecção por espectrometria de fluorescência de raios X. 40
- Figura 5.** Representação esquemática das etapas RP-VALLME para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em óleo diesel por EDXRF. 56
- Figura 6.** Avaliação do tipo de ácido empregado como fase de extração na RP-VALLME para determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por EDXRF. Concentração da solução extratora, $0,050 \text{ mol L}^{-1}$; tempo de agitação 30 s; volume de amostra, 5,0 mL. 57
- Figura 7.** Avaliação da concentração da fase extratora (solução de HNO_3) na RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel EDXRF. Condições experimentais: concentração dos analitos, $0,20 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$; tempo de agitação 30 s; volume da amostra, 5,0 mL; volume da fase de extração, 100 μL 58
- Figura 8.** Efeito do tempo de agitação na RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel EDXRF. Condições experimentais: concentração dos analitos, $0,20 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$; 100 μL de fase extratora, $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$; volume de amostra, 5,0 mL. 59
- Figura 9.** Efeito do volume da RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel por EDXRF. Condições

experimentais: a quantidade dos analitos, 1,00 µg; fase de extração, 100 µL de 0,075 mol L ⁻¹ HNO ₃ ; tempo de agitação 45 s.	60
Figura 10. Avaliação das condições atmosféricas para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por EDXRF após procedimento de RP-VALLME.....	60
Figura 11. Avaliação de (a) tempo de irradiação e (b) energia de irradiação para determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel por EDXRF após procedimento de RP-VALLME.	61
Figura 12. Representação esquemática da utilizando RP-LLME dinâmica para extração e pré-concentração de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais.	73
Figura 13. Avaliação do tipo de fase de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: vazão da amostra, 10,0 mL min ⁻¹ ; tempo de extração, 10 min; volume da fase de extração, 100 µL; volume da amostra, 5,0 mL.....	74
Figura 14. Estudo da concentração da fase de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd (▲), Cr (◆), Mn (■) e Ni (●) em óleos vegetais EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 µL de HNO ₃ ; vazão da amostra, 10,0 mL min ⁻¹ ; tempo de extração, 10 min; volume da amostra, 5,0 mL.	75
Figura 15. Efeito da vazão da amostra na utilizando RP-LLME dinâmica para a determinação de Cd (▲), Cr (◆), Mn (■) e Ni (●) em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; tempo de extração 10 min, volume da amostra: 5,00 mL.	76
Figura 16. Efeito do tempo de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd (▲), Cr (◆), Mn (■) e Ni (●) em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; vazão da amostra, 10 mL min ⁻¹ , volume da amostra, 5,0 mL.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Métodos analíticos envolvendo extração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X.	29
Tabela 2- Métodos analíticos envolvendo microextração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X.	43
Tabela 3- Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb.....	63
Tabela 4- Determinação de Cu, Ni, Mn e Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de óleo diesel pelo método proposto e comparativo.	65
Tabela 5. Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais por espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva após RP-LLME dinâmica. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 6. Determinação de Cd, Cr, Ni e Mn ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras de óleos vegetais pelo método proposto e comparativo.	81
Tabela 7. Características de métodos empregando técnicas de espectrometria atômica para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em amostras de óleo vegetal.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AALLME	do inglês: <i>air-assisted liquid-liquid microextraction</i> . Microextração líquido-líquido assistida por ar
APDC	do inglês: <i>Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate</i> . Pirrolidina ditiocarbamato de amônio
5-Br-PADAP	do inglês: <i>2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol</i> . 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol
CCD	do inglês: <i>Charge-coupled device</i> . Dispositivos de carga acoplada
CCl₄	Tetracloroeto de carbono
DES-LLME	do inglês: <i>deep eutectic solvent liquid-liquid micro extraction</i> . Microextração líquido-líquido com solvente eutético profundo
DI-SDME	do inglês: <i>Direct single-drop microextraction</i> . Microextração direta por gota única
DLLME	do inglês: <i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i> . Microextração Líquido-líquido dispersiva
DMP	do inglês: <i>Dimethyl phthalate</i> . Dimetilftalato
DSPE	do inglês: <i>dispersive solid phase extraction</i> . Extração em fase sólida dispersiva
EDXRF	do inglês: <i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i> . Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

EIEB	do inglês: <i>Extraction induced by emulsion breaking</i> . Extração induzida por quebra de emulsão
ET AAS	do inglês: <i>electrothermal atomic absorption spectroscopy</i> . Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica
FE	Fator de enriquecimento
FI-FAAS	do inglês: <i>flow injection - flame atomic absorption spectroscopy</i> . Espectrometria de absorção atômica com chama com injeção em fluxo
GF AAS	do inglês: <i>graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i> . Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
HF-LPME	do inglês: <i>Liquid phase microextraction with hollow fiber</i> . Microextração em fase líquida com fibra oca
HLLME	do inglês: <i>homogeneous liquid-liquid microextraction</i> . Microextração líquido-líquido homogênea
HR-CS F AAS	do inglês: <i>high-resolution continuum source flame atomic absorption spectroscopy</i> Espectrometria de absorção atômica com chama com fonte contínua de alta resolução
HS-SDME	do inglês: <i>headspace single-drop microextraction</i> . Microextração com gota única headspace
ICP OES	do inglês: <i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> .

Espectrometria de missão óptica com plasma indutivamente acoplado

ICP-MS do inglês: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

IL do inglês: *Ionic liquid*.
Líquido iônico

IL-DLLME do inglês: *Ionic liquid dispersive liquid– liquid microextraction*.
Microextração líquido-líquido dispersiva à base de líquido iônico

LD Limite de detecção

LPE do inglês *liquid phase extraction*.
Extração em fase líquida

LLE do inglês: *liquid-liquid extraction*.
Extração líquido-líquido

LPME do inglês: *Liquid–liquid microextraction*.
Microextração Líquido–líquido

LL-SAEME: do inglês: *Ligandless surfactant-assisted emulsification microextraction*.
Microextração de emulsificação assistida por surfactante sem ligante

LQ Limite de quantificação

MIBK do inglês: *Methyl isobutyl ketone*.

	Metil-isobutil-cetona
NaDDTC	Dietilditiocarbamato de sódio
PFOA	do inglês: <i>Perfluorooctanoic acid</i> . Ácido perfluorooctanóico
RP-DLLME	do inglês <i>reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction</i> . Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa
RP-LLME	do inglês <i>reversed-phase liquid-liquid microextraction</i> . Microextração líquido-líquido em fase reversa
RP-VALLME	do inglês: <i>reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction</i> . Microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex
RSD	do inglês: <i>Relative standard deviation</i> . desvio padrão relativo
SDME	do inglês: <i>Single-drop microextraction</i> . Microextração com gota única
SFODME	do inglês <i>solidified floating organic drop microextraction</i> . Microextração com gota orgânica solidificada flutuante
SPE	do inglês: <i>Solid phase extraction</i> . Extração em fase sólida
TAC	2-(2-tiazolilazo)-p-cresol
TAN	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol

TXRF	do inglês: <i>Total-reflection X-ray fluorescence</i> . Fluorescência de raios-X com reflexão total
USAEME	do inglês: <i>ultrasound-assisted emulsification microextraction</i> . Microextração por emulsificação assistida por ultrassom
WDXRF	do inglês: <i>Wavelength dispersive X-ray fluorescence</i> . Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda
XRF	do inglês: <i>X-ray fluorescence</i> . Fluorescência de raios-X
μ-XRF	do inglês: <i>micro X-ray fluorescence</i> . Micro Fluorescência de raios-X

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	21
CAPÍTULO 1.....	24
EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COMBINADA COM A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR	24
1.1 INTRODUÇÃO	25
1.2 EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA	26
1.3 MICROEXTRAÇÃO EM FASE-LÍQUIDA	34
1.3.1 <i>Microextração em fase líquida com gota única</i>	34
1.3.2 <i>Microextração em fase líquida com fibra oca</i>	36
1.3.3 <i>Microextração líquido-líquido dispersiva</i>	38
1.4 CONCLUSÃO	47
CAPÍTULO 2.....	49
DETERMINAÇÃO DE CU, NI, MN E PB EM AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA ASSISTIDA POR VORTEX ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA.....	49
2.1 INTRODUÇÃO.....	50
2.2 OBJETIVOS.....	52
2.2.1 <i>Objetivo geral</i>	52
2.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	52
2.3 EXPERIMENTAL	53
2.3.1 <i>Instrumentação</i>	53
2.3.2 <i>Reagentes</i>	53
2.3.3 <i>Procedimento de digestão</i>	54
2.3.4 <i>Otimização</i>	54
2.3.5 <i>Procedimento geral para a microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vórtex</i>	55
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
2.4.1 <i>Fase extratora</i>	56
2.4.2 <i>Concentração da solução de ácido nítrico</i>	57

2.4.3	<i>Tempo de agitação</i>	58
2.4.4	<i>Volume da amostra</i>	59
2.4.5	<i>Otimização dos parâmetros instrumentais</i>	60
2.4.6	<i>Figuras de mérito e aplicação</i>	61
2.5	CONCLUSÃO	66
CAPÍTULO 3		67
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA DINÂMICA PARA DETERMINAÇÃO DE CD, CR, MN E NI EM ÓLEOS VEGETAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA		67
3.1	INTRODUÇÃO	68
3.2	OBJETIVOS	69
3.2.1	<i>Objetivo geral</i>	69
3.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	70
3.3	EXPERIMENTAL	70
3.3.1	<i>Instrumentação</i>	70
3.3.2	<i>Reagentes</i>	71
3.3.3	<i>Digestão de amostra para determinações por ICP OES</i>	72
3.3.4	<i>Otimização</i>	72
3.3.5	<i>Procedimento para RP-LLME dinâmica</i>	72
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.4.1	<i>Fase extratora</i>	73
3.4.2	<i>Concentração da fase de extração</i>	74
3.4.3	<i>Vazão da amostra</i>	75
3.4.4	<i>Tempo de extração</i>	76
3.4.5	<i>Características analíticas e aplicação</i>	77
3.5	CONCLUSÃO	84
CAPÍTULO 4		85
CONSIDERAÇÕES FINAIS		85
REFERÊNCIAS		88

INTRODUÇÃO GERAL

O monitoramento de espécies inorgânicas em combustíveis derivados do petróleo [1, 2] e em óleos vegetais [3, 4] é bastante pertinente, pois grande parte dessas espécies são potencialmente tóxicas ao meio ambiente e ao ser humano. A presença de metais em combustíveis automotivos tem sido alvo de preocupação, pois contribuem para a formação de resíduos sólidos que se depositam no motor de combustão interna do veículo, diminuindo a eficiência, durabilidade e desempenho do mesmo. A contaminação de combustíveis com metais pode ocorrer no próprio processo de fabricação ou nos tanques de armazenamento e de transporte [5, 6]. Além disso, deve-se considerar a possibilidade de a contaminação ser oriunda da matéria-prima, como no caso na presença de metais em óleos vegetais que além do consumo alimentício podem ser empregados na produção do biodiesel [7, 8].

Nestes tipos de amostras, a determinação de elementos-traço muitas vezes está associada a dificuldades relacionadas à sensibilidade e seletividade de técnicas de detecção e, por se tratar de amostras com elevada carga orgânica, a etapa de medida muitas vezes torna-se comprometida exigindo uma separação prévia do analito para uma segunda fase aquosa. Estas dificuldades podem ser resolvidas ou reduzidas com a introdução de uma etapa prévia de separação ou pré-concentração. O procedimento de pré-concentração converte a relação da concentração do elemento de interesse na matriz original para uma nova matriz adequada para a determinação analítica. Esse processo pode melhorar a sensibilidade, além de poder aumentar a precisão e seletividade do método [9, 10].

Algumas técnicas de extração e pré-concentração de espécies orgânicas e inorgânicas como a extração em fase sólida [11], coprecipitação [12], emulsão e microemulsão [13] e a extração líquido-líquido [14] têm sido utilizadas para o pré-tratamento de amostras aquosas. No entanto, o emprego de técnicas de extração e pré-concentração de espécies inorgânicas, em amostras orgânicas, ainda é um desafio analítico, exigindo muitas vezes a

decomposição das amostras para recuperação do analito em meio aquoso [15].

Uma nova tendência em química analítica é a miniaturização de sistemas de extração líquido-líquido, que tem sido modificada para novas configurações, tais como, a microextração em fase líquida (LPME), microextração com gota única (SDME) e microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) [16]. O princípio destes métodos é similar ao da extração líquido-líquido convencional, contudo apresentam vantagens como a minimização da quantidade de solvente utilizado, simplicidade de operação, baixo custo e menor tempo de tratamento da amostra. Apesar dos avanços, poucos trabalhos são encontrados demonstrando a possibilidade de aplicação das técnicas em matrizes orgânicas.

Recentemente, Mohebbi *et al.* (2018) [3] evidenciaram a aplicação de um método simples e sustentável de microextração líquido-líquido de fase reversa auxiliado por ultrassom para determinação separação de Cu, Cd, Ni, Pb e Zn em amostras de óleos comestíveis comerciais. Almeida *et al.* (2015) [6] demonstraram a possibilidade da aplicação da microextração por gota única em fase reversa para separação de cádmio em amostras de óleos vegetais. Porém, para a maioria dos trabalhos encontrados na literatura são observados que a digestão ácida, emulsão e microemulsão são as técnicas mais comumente utilizadas para o preparo de amostras orgânicas e posterior determinação de metais. Estas técnicas apresentam como principal desvantagem a diluição do analito contido nas amostras.

Embora a microextração líquido-líquido em fase reversa (RP-LLME) tenha grande potencial de aplicação na determinação de metais em matrizes orgânicas, essa estratégia ainda é pouco explorada e verifica-se que, até então, a literatura não apresentava trabalhos com a associação entre RP-LLME e a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). Dessa forma, neste trabalho, desenvolveu-se procedimentos analitos empregando estratégias com a (RP-LLME) para determinação de metais em amostras de

óleo diesel e óleos vegetais por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF).

No capítulo 1 da presente tese, apresenta-se uma revisão de literatura envolvendo métodos de extração e microextração em fase líquida associados às diferentes técnicas de fluorescências de raios-X. No capítulo 2, é descrito o desenvolvimento de um método para determinação de Cu, Ni, Mn e Pb em amostras de óleo diesel por microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex (RP-VALLME) associada à EDXRF. Já no capítulo 3, é apresentado um método envolvendo a microextração líquido-líquido dinâmica em fase reversa para extração e pré-concentração de Cr, Cd, Mn e Ni em amostras de óleos vegetais para posterior determinação por EDXRF.

CAPÍTULO 1

EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COMBINADA COM A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

1.1 INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica analítica que vem ganhando espaço e atenção em aplicações para determinação elementar em diferentes tipos de amostras [17-19]. Essa atenção deve-se, principalmente, à sua capacidade de determinação multielementar e não destrutiva, que permite sua aplicação direta em amostras sólidas, pulverizadas ou em pastilhas, sem a necessidade de tratamentos complexos [20, 21]. Além disso, a XRF apresenta baixo custo em comparação com outras técnicas de determinação espectrométrica multielementar, como espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Apesar de bem estabelecida, a XRF apresenta algumas limitações, como efeitos de matriz, que podem afetar diretamente a seletividade, e baixa sensibilidade, dificultando a determinação direta das espécies em níveis de traços [22-26]. Essas limitações podem ser superadas com o uso prévio de técnicas de separação e pré-concentração [27]. Entre essas técnicas, estão a coprecipitação, eletrodeposição, extração em fase sólida (SPE) e extração em fase líquida (LPE) [28-32]. Modificações na instrumentação dos espectrômetros de XRF, com o desenvolvimento de outras configurações, como a espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), também levam a uma melhora significativa na sensibilidade. A técnica TXRF é baseada no mesmo princípio da XRF convencional, mas há uma diferença na posição do detector. Neste caso, a amostra é depositada em um suporte plano, geralmente feito de quartzo, na forma de um filme fino. O feixe de radiação é direcionado para a amostra com um leve ângulo de incidência, e então a radiação emitida é detectada perpendicularmente e muito próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector. No entanto, uma etapa de preparação de amostra ainda é necessária para analisar amostras complexas [33, 34].

A associação de XRF e diferentes procedimentos de separação e pré-concentração tem sido utilizada para solucionar problemas relacionados ao efeito matriz e, principalmente, à sensibilidade da técnica de detecção [35-37].

Este capítulo apresenta e discute métodos envolvendo procedimentos de separação e pré-concentração em fase líquida combinados com técnicas de XRF, incluindo a microextração em fase líquida (LPME), e as três principais categorias da LPME: microextração em gota única (SDME), microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e microextração em fase líquida com fibra óptica (HF-LPME). São apresentadas características dos métodos, considerando aspectos experimentais, características analíticas, vantagens e desvantagens.

1.2 EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Uma etapa essencial de uma análise é o pré-tratamento da amostra. A extração em fase líquida é, sem dúvida, uma das técnicas de pré-tratamento mais conhecidas e aplicadas associadas à espectrometria atômica devido à sua simplicidade, rapidez e facilidade de automação. Este tipo de extração é um procedimento bem estabelecido no que diz respeito à separação de componentes de várias matrizes para aumentar a seletividade e a sensibilidade. Esta técnica baseia-se na dispersão de um componente entre duas fases líquidas que não são miscíveis. Na forma tradicional, a LPE é realizada em um funil de separação contendo duas fases: aceptora e doadora, ambas líquidas. Após agitação e contato entre as fases, ocorre a separação, permitindo a coleta do extrato [38, 39]. É uma técnica versátil, pois vários solventes podem ser usados, e é possível combinar com várias técnicas de detecção [40-43], incluindo a XRF.

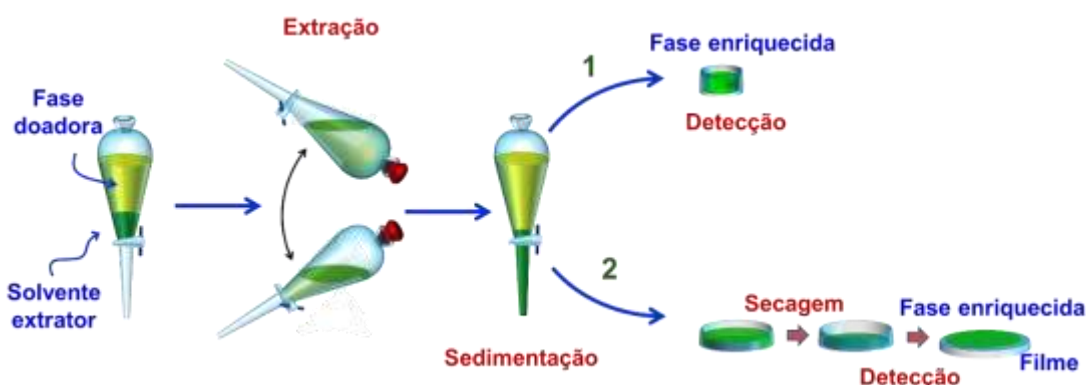
A associação de XRF com LPE permite melhorar a sensibilidade e seletividade da técnica de detecção [25, 44]. Esta associação permite a quantificação de elementos em níveis traço e a redução de interferências de matriz. Um resumo dos métodos analíticos usando LPE combinado com técnicas de XRF é apresentado na **Tabela 1**.

Os estudos em que a LPE é utilizada para posterior determinação elementar por XRF baseiam-se, em geral, na complexação das espécies de interesse utilizando um reagente cromogênico, seguida de extração com solvente orgânico. Nesse sentido, diferentes reagentes complexantes têm sido utilizados (**Tabela 1**) como pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC);

fenantrolina; 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) e dimetilftalato (DMP). Agentes complexantes frequentemente utilizados em procedimentos de extração podem reagir simultaneamente com várias espécies metálicas. Essa baixa seletividade reacional do agente complexante torna-se uma vantagem da associação de XRF e LPE, visto que o caráter multielementar da técnica de detecção pode ser explorado, permitindo a determinação de vários analitos de uma só vez. Desta forma, a seleção de um reagente complexante apropriado permite a determinação de diferentes analitos com seletividade adequada.

Em relação à fase aceptora, também podem ser observados diversos solventes orgânicos como ácido perfluorooctanóico (PFOA), tetracloreto de carbono e metilisobutilcetona (MIBK) (**Tabela 1**). A seleção do solvente de extração é baseada na solubilidade e coeficiente de partição do analito entre as fases. Após a extração, as fases enriquecidas são coletadas, e a detecção é realizada na própria fase líquida ou após uma etapa de secagem, em geral, em suporte sólido [32, 45, 46]. Um esquema geral de um procedimento envolvendo LPE, usando um agente complexante, para separar analitos inorgânicos de amostras aquosas para posterior detecção por XRF é mostrado na **Figura 1**.

Figura 1. Representação esquemática de um procedimento geral para determinação de espécies inorgânicas envolvendo procedimento de LPE e detecção por XRF. Medição na (1) fase rica em líquido ou (2) em um suporte sólido após uma etapa de secagem.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1- Métodos analíticos envolvendo extração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X.

Analito	Técnica de detecção	Agente complexante	Solvente extrator		Amostra		LD	Referência
			Tipo	Volume, mL	Tipo	Volume, mL		
Cu	TXRF	NaDDTC-APDC	MIBK	2,2	Água potável	50	40 ng L ⁻¹	[32]
Hg							60 ng L ⁻¹	
Pb							60 ng L ⁻¹	
Co	WDXRF	DDTC	PFOA	3,0	Liga metálica	24	2,5×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	[45]
Ni							1,4×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	
Cu							2,0×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	
Pd							3,0×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	
Hg							3,8×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	
Au							3,4×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	
Bi							3,9×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	
Se	3,6×10 ⁻⁸ mol L ⁻¹							
Zn	WDXRF	Ditizona	CCl ₄	2,0	Água potável	25	7,0 ng mL ⁻¹	[47]
Cu							6,0 ng mL ⁻¹	
Fe	TXRF	Fenantrolina	PFOA	5,0	Grafite e carboneto de silício	100	0,15 ng	[44]
Ni							0,19 ng	
Cu							0,20 ng	

Continua

Tabela 1- Métodos analíticos envolvendo extração em fase líquida associados as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X.

continuação

Analito	Técnica de detecção	Agente complexante	Solvente extrator		Amostra		LD	Referência
			Tipo	Volume, mL	Tipo	Volume, mL		
As							13 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cd							70 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Co							5.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cr							36 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Fe							15 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ga	EDXRF	APDC	MIBK	20	Água do mar	400	36 $\mu\text{g L}^{-1}$	[48]
Pb							23 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Se							11 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Sc							20 $\mu\text{g L}^{-1}$	
V							13 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Zn							40 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cd	EDXRF	TAN	Etanol-DMP	2,27	Água	26,7	9,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	[37]

TXRF: Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total; NaDDTC: dietilditiocarbamato de sódio; APDC: pirrolidina ditiocarbamato de amônio; MIBK: metilisobutilcetona LD: limite de detecção; WDXRF: espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda; PFOA: ácido perfluoro-octanoico; EDXRF: Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia; TAN: 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol; DMP: dimetilftalato

A metilisobutilcetona, por exemplo, foi usada como solvente de extração em um método para a determinação de Cu, Hg e Pb [32]. Uma mistura de dietilditiocarbamato de sódio (NaDDTC) e APDC também foi adicionada à solução. Após a extração dos analitos, em forma de complexos, a fase orgânica superior foi separada para análise por TXRF. O método é relativamente simples e rápido, e limites de detecção abaixo das concentrações máximas permitidas para água potável foram atingidos. O procedimento de pré-concentração desenvolvido tem a vantagem adicional de remover metais alcalinos e alcalino-terrosos, permitindo a análise de amostras de água com diferentes durezas.

A extração em fase líquida associada à detecção por XRF também foi aplicada para extrair oito elementos (Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Bi e Se) em soluções aquosas de amostras de ligas metálicas usando PFOA, como fase acceptora, e dietilditiocarbamato (DDTC) como agente complexante [45]. Os resultados obtidos foram satisfatórios, evidenciando o método como uma boa estratégia de pré-concentração para determinações por XRF.

Outro exemplo é a determinação de Zn e Cu em amostras de água por fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) após pré-concentração por LPE [47]. Os analitos foram extraídos por uma solução de ditizona em tetracloreto de carbono. O extrato obtido foi depositado em placa de Petri, posteriormente adicionou-se poliestireno em diclorometano. O filme obtido foi então submetido à detecção por WDXRF, aumentando a sensibilidade da determinação e reduzindo a intensidade da radiação de fundo.

Outra virtude da associação de XRF e LPE é a possibilidade de analisar amostras complexas. A água é a matriz analisada na maioria dos métodos apresentados na Tabela 1. Entretanto, amostras mais complexas como liga, grafite e carbeto de silício também foram analisadas. No caso de analitos em baixas concentrações em amostras sólidas, uma etapa de pré-concentração pode ser necessária após a decomposição da amostra. Um exemplo foi a determinação de Fe, Ni e Cu em amostras de grafite e carboneto de silício por TXRF após pré-concentração usando LPE [44]. Primeiramente, as amostras foram decompostas por fusão alcalina e o resíduo foi dissolvido em uma

mistura de PFOA, acetona e água. Após a separação de fases, uma gota da fase enriquecida pouco miscível em água foi analisada por TXRF.

Outra observação é que a aplicação utilizando TXRF proporcionou os menores limites de detecção entre os métodos da Tabela 1. Essa técnica apresenta alterações na configuração do equipamento em relação às demais técnicas de XRF, permitindo melhor sensibilidade para as determinações. Essa característica de boa sensibilidade é melhorada ainda mais quando a técnica de detecção é combinada com procedimentos de pré-concentração.

Em outro estudo, a LPE e EDXRF foram usados para determinar oligoelementos na água do mar [48]. Antes das determinações, as amostras foram submetidas a um procedimento de LPE utilizando MIBK, como solvente de extração, e APDC como agente quelante. A fase receptora contendo os complexos metálicos foi seca para formar um substrato fino depositado em um filme de Mylar® utilizado para análise no EDXRF. Uma vantagem significativa deste método é a possibilidade de quantificação multielementar simultânea de 11 elementos (As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Pb, Se, Sc, V e Zn). Os limites de detecção foram obtidos na faixa de ppb. No entanto, o método possui precisão limitada, o que pode estar relacionada à possível perda de amostra durante o processamento da amostra e a etapa de pré-concentração.

Um sistema de três componentes (água-etanol-dimetilftalato) foi utilizado em uma extração LPE homogênea, na presença do reagente complexante TAN, para posterior determinação do Cd com um espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X [37]. A combinação entre LPE-XRF permitiu a determinação de Cd em 0,10 a 4,00 mg L⁻¹.

Vale ressaltar, no entanto, que, em todos os métodos listados na Tabela 1, os volumes de solvente extrator e amostra foram da ordem de mililitros. Além disso, os solventes orgânicos utilizados podem ser potencialmente tóxicos, exigindo cuidados no manuseio e descarte dos resíduos. Esses fatos são desvantagens da técnica, considerando o gasto de reagentes, consumo de amostras e geração de resíduos.

Conforme mostrado na **Tabela 1**, os limites de detecção (LD) das determinações por XRF foram melhorados quando associados a uma etapa prévia de pré-concentração utilizando LPE, permitindo a determinação de elementos-traço. Este fato se deve à versatilidade da LPE, na qual podem ser utilizados diversos solventes de extração e reagentes complexantes. O uso da LPE como uma etapa de pré-concentração torna a XRF uma técnica espectrométrica competitiva em relação a ICP OES (caráter multielementar), espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS) (alta sensibilidade) e ICP-MS (técnica multielementar e alta sensibilidade). A extração em fase líquida, por exemplo, foi usada para pré-concentrar Cu, Hg e Pb em amostras de água potável antes da análise por TXRF [32]. Este método atingiu limites de detecção de 40, 60 e 60 ng L⁻¹ para Cu, Hg e Pb, respectivamente. A fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda foi associada a LPE para a pré-concentração de íons metálicos em amostras de ligas metálicas. A fase líquida enriquecida sedimentada (0,1 mL) foi obtida a partir de 50 mL da fase aquosa, resultando em um fator de pré-concentração de 500 [45]. Em outra aplicação, a determinação de Cd em soluções aquosas por XRF portátil foi realizada após uma etapa de LPE [37]. O LD obtido foi de $9,9 \times 10^{-3}$ mg L⁻¹ pelo procedimento de pré-concentração e 14 mg L⁻¹ sem pré-concentração. O fator de pré-concentração obtido foi de 121, considerando um volume de 0,240 mL de fase enriquecida e 29 mL de fase doadora aquosa.

Embora bem estabelecido e amplamente utilizado, a LPE tem a limitação de utilizar grandes volumes de reagentes e solventes orgânicos. Muitas dessas substâncias são caras e altamente tóxicas, oferecendo um risco significativo à saúde do analista e ao meio ambiente. Portanto, o desenvolvimento de métodos que reduzam ou eliminem esses tipos de reagentes tem sido cada vez mais buscado [26, 49].

1.3 MICROEXTRAÇÃO EM FASE-LÍQUIDA

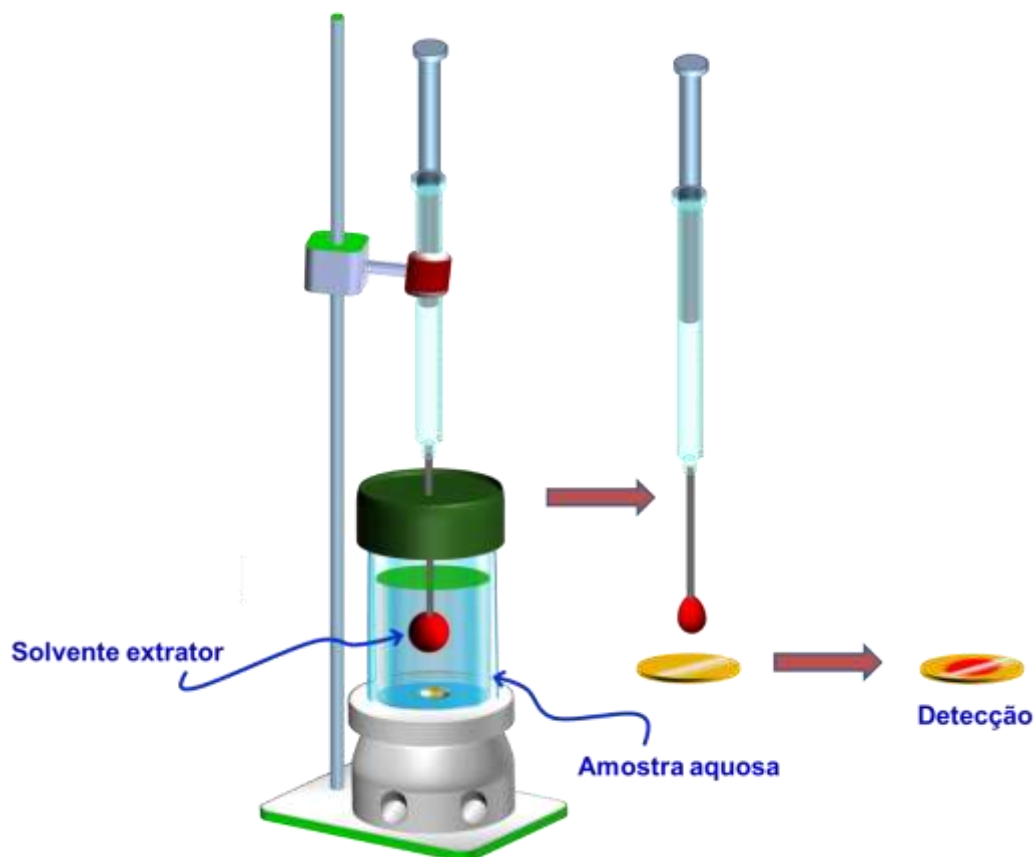
A microextração em fase líquida (LPME) é uma estratégia de preparo de amostras originada da LPE convencional com a vantagem de reduzir o volume dos solventes orgânicos para alguns microlitros [49]. A redução do volume desses solventes nos procedimentos de extração é bastante relevante, pois podem ser prejudiciais ao homem, aos animais e ao meio ambiente [50]. Com o progresso da pesquisa, várias abordagens de LPME surgiram e podem ser divididas em três categorias principais: microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) [51, 52], microextração em fase líquida com gota única (SDME) [16, 53], e microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) [54, 55].

1.3.1 Microextração em fase líquida com gota única

A microextração em fase líquida com gota única é uma técnica de extração por solvente aplicada usando pequenos volumes de solvente, baseada nos princípios da LPE convencional [56]. Esta técnica baseia-se na formação de uma gota imersa na solução sob agitação, sendo os analitos transferidos, em geral, de uma fase aquosa [57, 58]. Os procedimentos são considerados simples, de baixo custo e com baixo impacto ambiental.

Uma representação esquemática da SDME é apresentada na **Figura 2**. Variações da SDME incluem a possibilidade de microextração com gota única por imersão direta (DI-SDME), onde a gota da fase aceitadora é imersa na fase doadora sob agitação. Após um tempo de equilíbrio, a fase aceitadora é coletada e submetida à detecção [16]. Outra variação é a microextração com gota única headspace (HS-SDME) aplicada a analitos voláteis e semivoláteis. A gota da fase aceitadora é suspensa no topo da fase doadora, promovendo a extração em meio gás-líquido [59]. Em uma terceira variação, a microextração de gota flutuante solidificada (SFODME), são utilizados solventes com ponto de fusão próximo à temperatura ambiente. Neste caso, o solvente é adicionado diretamente à fase doadora sob agitação com posterior imersão em banho de gelo. A gota de solvente é então solidificada e removida para detecção [60].

Figura 2. Representação esquemática de um procedimento envolvendo microextração em fase líquida com gota única e espectrometria de fluorescência de raios-X.



Fonte: Autoria própria.

Um exemplo da combinação da XRF com SDME é a determinação de silicato em amostras de água via complexo azul de silicomolibdênio [61]. O álcool isoamílico foi usado como solvente de extração. Após agitação e centrifugação, 20 μL da fase orgânica foram depositados em uma membrana filtrante, na qual foi promovida a detecção. A combinação SDME-EDXRF amplia significativamente o escopo de aplicação da XRF em amostras líquidas, além da observação dos princípios da química verde, pois trabalha com volumes reduzidos de reagentes.

Também foi desenvolvido um sistema SDME para a pré-concentração de mercúrio em amostras de água potável com posterior determinação por TXRF [62]. No procedimento, iodeto de potássio, ácido sulfúrico e benzeno foram adicionados à amostra. Após agitação, uma gota suspensa da fase

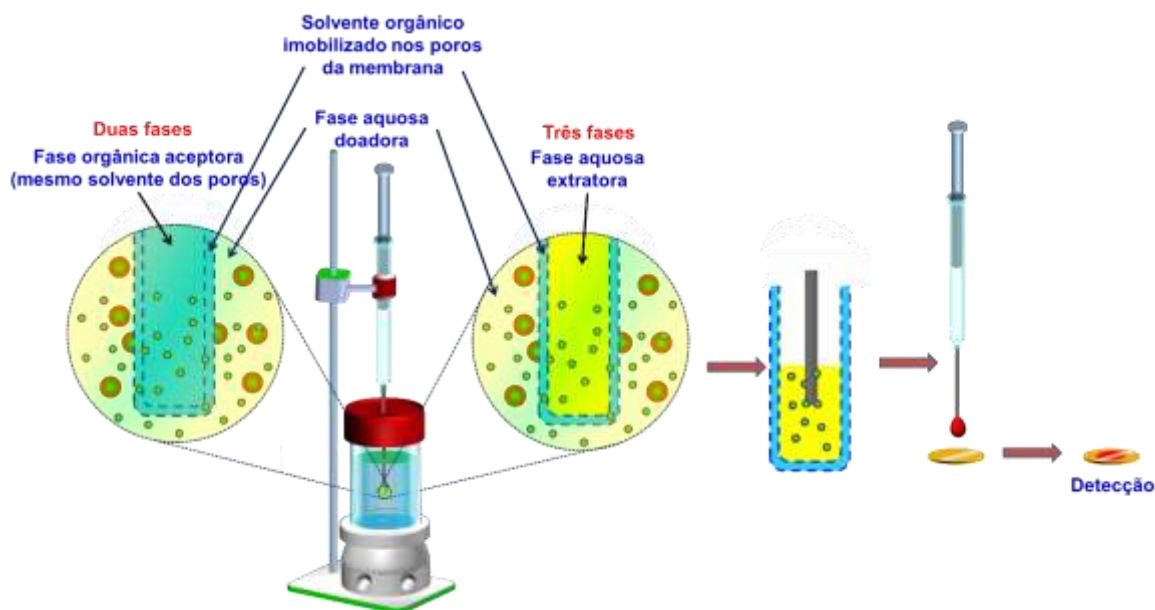
orgânica contendo HgI_2 foi obtida e uma alíquota do concentrado foi aplicada na superfície do refletor de quartzo do TXRF. A associação da SDME com a TXRF resultou em um método sensível para a determinação de Hg em níveis traço.

Poucos estudos envolvendo a combinação de SDME com XRF foram publicados. Esse fato pode estar relacionado às dificuldades inerentes ao SDME, que encontra obstáculos relacionados à manutenção e reprodutibilidade da gota. De qualquer forma, os métodos resultantes da combinação foram bastante sensíveis, o que pode indicar a perspectiva de novos estudos para melhorar o funcionamento da técnica de extração.

1.3.2 Microextração em fase líquida com fibra oca

A microextração em fase líquida com fibra oca envolve o uso de uma membrana capilar para imobilizar a fase doadora com a extração ocorrendo nos poros da membrana de fibra oca [63, 64]. Esta técnica pode ser aplicada com a utilização de duas ou três fases, dependendo do componente extraído. No sistema bifásico, os poros da membrana da fibra são impregnados com um solvente orgânico miscível em meio aquoso (fase aceptora). O analito é, então, extraído da amostra aquosa (fase doadora) para um solvente orgânico presente no interior da fibra. No modo trifásico, a fase aceptora também é uma solução aquosa, e uma fase orgânica imobilizada presente na fibra atua como uma barreira entre as fases aceptora e doadora, impedindo a mistura das duas fases [65, 66]. Um procedimento geral, envolvendo HF-LPME bifásico e trifásico para detecção posterior por XRF, é apresentado na **Figura 3**.

Figura 3. Representação de microextração em fase líquida de fibra oca bifásica e trifásica para posterior detecção por espectrometria de fluorescência de raios-X.



Fonte: Autoria própria.

O uso da DLLME e HF-LPME bifásico combinado com TXRF para determinar níveis de traços de espécies inorgânicas de Sb em amostras de água foi avaliado [67]. Os autores aplicaram os procedimentos de extração e concluíram que ambos foram eficazes, embora apresentassem algumas diferenças nas características analíticas. A exatidão obtida foi menor para o procedimento utilizando HF-LPME, pois apresentou mais manipulação que o DLLME. Adicionalmente, no procedimento envolvendo HF-LPME, o volume da fase doadora introduzida no sistema de detecção foi inferior ao correspondente em DLLME, o que influenciou diretamente na precisão. Com a associação DLLME-TXRF, obteve-se um limite de detecção cerca de dez vezes menor do que com HF-LPME-TXRF. A maior área de contato entre as fases e o maior volume de amostra depositado usando DLLME podem explicar a alta sensibilidade. Os limites de detecção, usando ambos os procedimentos, foram significativamente menores do que os obtidos pela análise direta de TXRF.

Um estudo foi desenvolvido para avaliar um procedimento de HF-LPME de duas fases combinada com TXRF para determinar traços de Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Cd em amostras aquosas [68]. Inicialmente, a fibra foi impregnada e

preenchida com o solvente de extração hexilbenzeno e imersa na fase doadora contendo o reagente complexante APDC, realizando a extração sob agitação magnética por 2 h. Em seguida, a fase enriquecida foi recuperada e depositada no amostrador de quartzo TXRF. O estudo demonstrou que a combinação entre HF-LPME e TXRF melhorou os limites de detecção (até um fator de 100) em comparação com a análise direta. No entanto, observou-se que a precisão pode ser comprometida, o que pode estar relacionado à manipulação da fibra e à volatilidade do solvente utilizado como fase de extração, o que dificultou a análise posterior por TXRF.

Outro estudo investigou as possibilidades de usar HF-LPME bifásico e trifásico combinado com TXRF para determinar espécies inorgânicas de arsênio em amostras de água [69]. O sistema trifásico, combinado com o TXRF, apresentou melhores resultados do que a configuração bifásica, pois proporcionou melhores reprodutibilidade e sensibilidade. A principal razão para melhorar a precisão no sistema trifásico foi a utilização de uma fase aceitadora aquosa para facilitar a deposição e secagem da amostra no refletor de quartzo.

Assim como observado para SDME, a combinação de HF-LPME e XRF tem poucos estudos, com as principais publicações surgindo apenas na última década. Esse fato pode estar relacionado à dificuldade de manipulação de volumes muito pequenos da fase doadora. No entanto, como observado na combinação de SDME e XRF, os métodos propostos apresentam boa sensibilidade, indicando que há um campo de estudos para consolidar a associação de HF-LPME e XRF.

1.3.3 Microextração líquido-líquido dispersiva

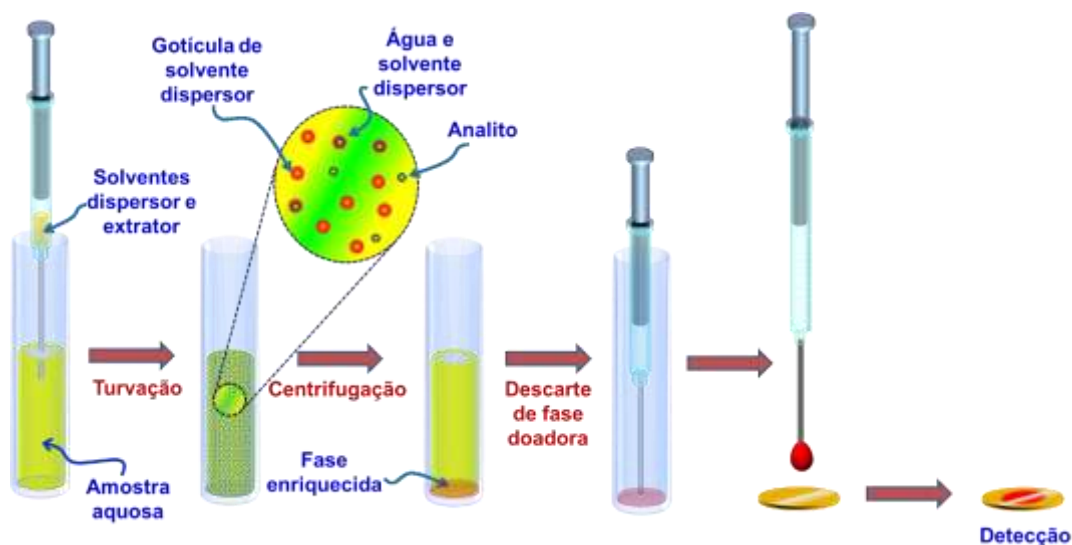
A microextração líquido-líquido dispersiva é uma evolução da LPE e foi relatada pela primeira vez em 2006 [70]. Esta técnica baseia-se na injeção rápida de uma mistura de solventes de extração e dispersivos na solução da amostra. Com a injeção rápida da mistura, a turbidez é imediatamente formada, pois pequenas gotículas do solvente de extração são dispersas no meio. O contato das gotículas com a solução aquosa possibilita a extração do componente ao solvente orgânico. Após uma etapa de centrifugação, a fase

enriquecida é depositada no fundo de um recipiente cônico e então coletada para detecção (**Figura 4**) [71-73].

Fatores como o solvente de extração, o solvente dispersivo, o pH da fase aquosa e as quantidades de solventes são de grande importância na eficiência da extração da DLLME. O solvente de extração deve ser selecionado com base em algumas propriedades, como baixa solubilidade na fase aquosa, baixa volatilidade para evitar perdas de fase orgânica durante o procedimento e solubilidade adequada para o analito. O solvente dispersivo deve ter solubilidade adequada tanto na solução aquosa quanto no solvente orgânico, pois tem a função de dispersar o solvente de extração na fase aquosa [71, 74]. Esta técnica tem a grande vantagem de ser uma técnica de separação e pré-concentração eficiente, rápida e de baixo custo. Além disso, o procedimento pode garantir altos fatores de enriquecimento, pois vai de um volume expressivo de fase doadora para um pequeno volume de fase enriquecida. Mudanças para destacar ainda mais essas vantagens foram propostas com a consolidação da técnica. Os solventes orgânicos tradicionais foram substituídos por líquidos iônicos (IL), resultando em microextração líquido-líquido dispersiva à base de líquido iônico (IL-DLLME) [75, 76]. O uso de solvente dispersivo foi dispensado, adotando-se o ultrassom, em um processo denominado microextração com emulsificação assistida por ultrassom (USAEME) [50, 77]. O ar também tem sido usado como agente dispersivo na microextração líquido-líquido assistida por ar (AALLME) [78, 79].

Em outra abordagem, soluções aquosas têm sido usadas como solventes de extração para amostras orgânicas, invertendo a configuração original do DLLME em uma técnica chamada microextração líquido-líquido em fase reversa (RP-LLME) [80, 81].

Figura 4. Representação de um procedimento geral envolvendo microextração líquido-líquido dispersiva para posterior detecção por espectrometria de fluorescência de raios X.



Fonte: Autoria própria.

A microextração líquido-líquido dispersiva associada a microfluorescência de raios-X (μ -XRF) foi proposta para a determinação simultânea de Fe, Co, Zn, Ga, Se e Pb em amostras de água [82]. Ditiocarbamato de pirrolidina e amônio (agente complexante), tetracloreto de carbono (solvente de extração) e metanol (solvente dispersivo) foram usados no procedimento. Após as etapas de extração e separação de fases, a fase enriquecida foi depositada em um filme de Mylar® e então submetida à detecção. A combinação entre DLLME e μ -XRF garantiu um alto fator de enriquecimento, permitindo alta sensibilidade e baixos limites de detecção. As vantagens associadas do μ -XRF de focalizar um feixe de raios-X de alta intensidade em um ponto pequeno e da DLLME de usar volumes na ordem de microlitros geraram uma estratégia promissora para determinação multielementar em níveis de traço e ultratraço.

Em outro procedimento, NaDDTC e tetracloreto de carbono foram investigados como agente quelante e como solvente de extração, respectivamente, para a determinação simultânea de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Pb em amostras de água [83]. A fase enriquecida foi depositada em uma

membrana de filtro para posterior análise por EDXRF. Altas recuperações e altos fatores de enriquecimento foram alcançados. A combinação da DLLME e EDXRF permitiu análises multielementares com baixos limites de detecção, reduzindo significativamente a quantidade de solventes e resíduos orgânicos tóxicos, custos e tempo total de análise.

A associação da DLLME e XRF também foi aplicada para determinar ultratraços de Cd em águas ambientais por TXRF [84]. O procedimento de extração consistiu na adição de uma mistura contendo o reagente quelante APDC e metanol como solvente dispersivo com injeção rápida do tetracloreto de carbono como solvente de extração à fase doadora. Após uma etapa de centrifugação, a fase orgânica contendo o complexo Cd foi transferida com o auxílio de uma microseringa para o refletor de quartzo para análise de TXRF. O procedimento proposto possibilitou melhorar o limite de detecção em mais de duas ordens de grandeza em relação à análise direta do Cd por TXRF. Assim, a estratégia pode ser considerada uma alternativa para análise de procedimentos que empregam equipamentos mais sensíveis, que geralmente apresentam custos mais elevados.

A microextração líquido-líquido dispersiva também foi usada com sucesso para preparar amostras para determinar traços de Zn e Cu em águas superficiais por EDXRF [85]. O método de extração baseou-se na formação de complexos de Zn e Cu com 2-2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP), os quais foram extraídos com tetracloreto de carbono. O extrator (CCl_4) e os solventes dispersivos (metanol) foram adicionados a um tubo de ensaio contendo a amostra e o reagente complexante. Após as etapas de extração e separação, a fase enriquecida foi depositada na membrana do filtro para posterior detecção por EDXRF. Foi demonstrado que a DLLME, combinada com EDXRF, é uma excelente ferramenta para pré-concentração e determinação de Cu e Zn em amostras aquosas, com as vantagens de ser um sistema miniaturizado, alta sensibilidade e alto fator de enriquecimento.

Um método baseado na associação da DLLME e TXRF também foi proposto para a determinação e pré-concentração de espécies inorgânicas de cromo [86]. O procedimento envolveu a adição de uma mistura contendo o APDC como reagente complexante, e metanol, como reagente dispersivo,

seguido de injeção rápida de tetracloreto de carbono como solvente de extração. A fase contendo o analito foi transferida para o refletor de quartzo e analisada por TXRF. O método DLLME-TXRF foi aplicado na análise de amostras de água, incluindo amostras de efluentes que, geralmente, apresentam dificuldades para serem analisadas.

Um procedimento envolvendo DLLME foi desenvolvido para a pré-concentração de Co, Pb, Br, Cu e Ni em amostras de solo com posterior determinação por EDXRF [87]. O 2-(2-tiazolilazo)-p-cresol (TAC) e o tricloroetileno foram utilizados como reagente complexante e solvente dispersivo, respectivamente. Após a extração, a fase enriquecida foi depositada em um filtro de fibra de vidro montado no porta amostra do equipamento e analisado por EDXRF. A combinação da DLLME e EDXRF proporcionou resultados com baixos limites de detecção e bons fatores de enriquecimento. É fundamental destacar o uso da fibra de vidro como membrana alternativa. O filtro de fibra de vidro é barato e fácil de manusear e permite uma melhor homogeneidade do que outros filtros já estudados para análise EDXRF. A metodologia desenvolvida permitiu estender a aplicação de EDXRF para determinação de traços de metais em amostras de solo, mostrando a possibilidade de aplicação da combinação em uma variedade de matrizes.

Um resumo dos parâmetros analíticos dos procedimentos envolvendo a associação da LPME com técnicas de XRF é apresentado na **Tabela 2**. Conforme observado em estudos envolvendo LPE e XRF, reagentes cromogênicos foram utilizados para complexar os analitos com posterior extração com solvente orgânico quando DLLME foi utilizado. A extração simultânea de várias espécies para determinação de múltiplos elementos por XRF também pode ser explorada. Uma variedade de solventes de extração também pode ser usada. Como visto na tabela 2, deve-se destacar a potencial toxicidade dos solventes de extração, com o incentivo ao uso na ordem de microlitros no caso do DLLME.

Tabela 2- Métodos analíticos envolvendo microextração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Analito	Técnica de extração	Fase extratora			Amostra		EF	LD	Referência
		Técnica de detecção	Tipo	Volume, μL	Tipo	Volume, mL			
SiO ₄	SDME	EDXRF	Álcool isoamilico	250	Água do mar	5,0	140	6,0 ng L ⁻¹	[61]
Hg	SDME	TXRF	Benzeno	50	Água	5,0	68	21 ng L ⁻¹	[62]
Fe								2,8 ng mL ⁻¹	
Co								1,6 ng mL ⁻¹	
Zn	DLLME	μ -XRF	CCl ₄	50	água	5,0	250	2,5 ng mL ⁻¹	[82]
Ga								1,7 ng mL ⁻¹	
Se								2,1 ng mL ⁻¹	
Pb								4,1 ng mL ⁻¹	
Fe								2,9 ng mL ⁻¹	
Co	1,5 ng mL ⁻¹								
Ni								2,0 ng mL ⁻¹	
Cu	DLLME	EDXRF	CCl ₄	30	Água	5,0	250	2,3 ng mL ⁻¹	[83]
Zn								2,5 ng mL ⁻¹	
Se								2,0 ng mL ⁻¹	
Pb								3,9 ng mL ⁻¹	

Continua

Tabela 2- Métodos analíticos envolvendo microextração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Continuação

Analito	Técnica de extração	Fase extratora		Amostra		EF	LD	Referência	
		Técnica de detecção	Tipo	Volume, μL	Tipo				Volume, mL
Cd	DLLME	TXRF	CCl_4	50	Água do mar	5,0	-	$4,0 \times 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$	[84]
Cu Zn	DLLME	EDXRF	CCl_4	30	Água	5,0	250	$1,8 \text{ ng mL}^{-1}$ $1,7 \text{ ng mL}^{-1}$	[85]
Cr	DLLME	TXRF	CCl_4	30	Água	7,5	200	$0,8 \mu\text{g L}^{-1}$	[86]
Co							58	$0,2 \text{ mg kg}^{-1}$	
Cr							158	$0,2 \text{ mg kg}^{-1}$	
Cu Ni Pb	DLLME	EDXRF	Tricloroetileno	60	Solo	5,0	90 69 78	$0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$	[87]
Sb	DLLME HF-LPME	TXRF	CCl_4 1-Octanol	50 90	Água	5,0 25	-	$9,0 \times 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$	[67]

Continua

Tabela 2- Métodos analíticos envolvendo microextração em fase líquida associados a técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Continuação

Analito	Técnica de extração	Fase extratora			Amostra		EF	LD	Referência
		Técnica de detecção	Tipo	Volume, μL	Tipo	Volume, mL			
Cr							1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Ni							2,8 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Cu							2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Zn	HF-LPME	TXRF	Hexilbenzeno	100	Água	25	-	1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	[70]
Pb								0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cd								3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Au	LL-SAEME	TXRF	1,2-dicloroetano	100	Extratos aquosos	10	-	0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$	[88]

SDME: Microextração com gota única; EDXRF: Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia; EF: fator de enriquecimento; LD: Limiar de detecção; TXRF: Espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total; DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva, μ -XRF: Microfluorescência de raios-X; HF-LPME: Microextração em fase líquida com fibra oca; LL-SAEME: Microextração com emulsificação assistida por surfactante sem ligante.

A maioria dos trabalhos que utilizaram a associação da XRF com LPME envolveu a DLLME (**Tabela 2**). Essa preferência pode ser explicada pela maior versatilidade, simplicidade de operação e rapidez da técnica de DLLME. Pode-se observar também que os estudos utilizam pequenos volumes de amostra e solventes, reduzindo a geração de resíduos, contaminação e possíveis interferências. Outra observação é que a maioria dos estudos citados utiliza uma fase sólida (em geral, papel filtro) para dar suporte ao extrato antes da análise de XRF. Os filtros são usados para facilitar as medições por técnicas de XRF.

Em relação às amostras, na maioria dos estudos, a associação entre DLLME e XRF foi aplicada para analisar amostras de água, pois nesse tipo de extração são utilizados solventes orgânicos convencionais em um procedimento de extração convencional e direto. No entanto, é possível observar aplicações para análise de amostras sólidas com uma etapa de tratamento prévia. A combinação de DLLME e XRF foi aplicada, por exemplo, para análise de amostras de solo após digestão ácida [87, 89].

Amostragem em suspensão e LPE, após a digestão da amostra, foram comparados com um procedimento DLLME [89]. Os autores mostraram que tanto a amostragem em suspensão quanto a LPE reduziram os valores do LD em cerca de 35% em comparação com a medição direta de amostras digeridas. No entanto, quando a DLLME foi usada, o LD foi melhorado em mais de uma ordem de grandeza, tornando o método mais adequado para análise de traços.

A associação entre DLLME e XRF também permitiu alcançar altos fatores de enriquecimento, melhorando a sensibilidade do método. Um método usando HF-LPME possibilitou um aumento de 100 vezes nos valores de LD após a etapa de pré-concentração dos analitos usando 100 μL de hexilbenzeno como solvente extrator [68]. Os valores de LD obtidos para Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Cd foram 1,8; 2,8; 2,3; 1,0; 0,5 e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para o procedimento sem a etapa de pré-concentração, os valores de LD foram: 180, 100, 105, 102, 22 e 34 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Cd, respectivamente. Em outro exemplo, a aplicação da DLLME como método de preparação de amostras para determinação de traços de Zn e Cu em águas superficiais por

EDXRF, um fator de enriquecimento de 250 foi alcançado a partir de apenas 5 mL da amostra [85].

1.4 CONCLUSÃO

Procedimentos de separação e pré-concentração são frequentemente usados antes das determinações por XRF para superar a baixa sensibilidade dessas técnicas. As extrações em fase líquida destacam-se como uma das técnicas mais utilizadas nestes procedimentos devido à extração eficiente e simultânea de várias espécies, rapidez, versatilidade e possibilidade de utilização de uma grande variedade de solventes orgânicos. Considerando o uso de grande volume de solventes e amostras, que podem oferecer riscos de toxicidade, uma perspectiva clara é que procedimentos de LPE miniaturizados sejam mais explorados para minimizar desvantagens como alto consumo de reagentes e geração de resíduos. Nesse sentido, o LPME tem sido empregado como alternativa ao LPE convencional com a vantagem de utilizar apenas alguns microlitros de reagentes e amostras.

Embora existam desafios relacionados à melhoria da exatidão e precisão devido à volatilidade dos solventes utilizados nas extrações e dificuldades de manipulação em sistemas miniaturizados, a associação entre as técnicas de LPME e XRF mostrou a eficiência do procedimento para a pré-concentração de espécies inorgânicas, alcançando altos fatores de enriquecimento, alta sensibilidade e concordância com os princípios da química verde.

A utilização de solventes orgânicos em procedimentos analíticos é um problema que tem sido uma preocupação constante, pois algumas dessas substâncias apresentam toxicidade significativa ao homem e ao meio ambiente. Há uma tendência de desenvolver métodos cada vez mais limpos de acordo com os princípios da química verde, nos quais o uso de substâncias tóxicas é reduzido ou eliminado. Nesta perspectiva, RP-LLME é uma aplicação que permite a separação e pré-concentração em matrizes orgânicas a partir de uma fase aquosa de extração no lugar do solvente orgânico. Há também a perspectiva de desenvolver estudos que associem XRF a procedimentos de LPME que empregam solventes verdes ao invés de solventes orgânicos tradicionais. Nessa perspectiva, líquidos iônicos e solventes eutéticos podem

ser utilizados como fase doadora em LPE para associação com técnicas de XRF.

A associação da XRF com procedimentos de separação e pré-concentração tem sido uma tendência, pois essa combinação confere a possibilidade de eliminação de efeitos de matriz e menores limites de detecção. Esses fatores adicionais atrelados às principais vantagens da técnica, que é a versatilidade quanto ao tipo de matriz, capacidade de análise multielementar e não destruição da amostra, fazem da XRF uma técnica relevante para análise de diferentes materiais e uma alternativa promissora a outras técnicas espectrométricas como ET AAS, ICP-MS e ICP OES.

CAPÍTULO 2

**DETERMINAÇÃO DE Cu, Ni, Mn E Pb EM AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL
POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA
ASSISTIDA POR VORTEX ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA**

2.1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível obtido a partir do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos. A composição final do óleo diesel depende da origem do óleo e dos processos de refino, e esta composição inclui a presença de espécies inorgânicas [90]. A presença de íons metálicos indesejáveis em combustíveis automotivos pode ter origem na matéria-prima ou incorporação durante o processo de fabricação, armazenamento e transporte [6, 91]. O monitoramento dessas espécies é muito pertinente, pois a maioria delas é potencialmente tóxica ao meio ambiente e ao homem. Além disso, a presença de espécies metálicas nos combustíveis compromete a eficiência, desempenho e durabilidade do motor dos veículos [92].

A determinação elementar neste tipo de amostra, geralmente, está associada a um problema de baixa sensibilidade, uma vez que os analitos estão em nível de traço. Além disso, a introdução direta de amostras orgânicas é incompatível com diversas técnicas analíticas, exigindo um tratamento prévio da amostra [93-95]. Nesse sentido, diferentes técnicas de extração podem ser aplicadas para a pré-concentração e separação dos analitos, dentre as quais se destaca a extração em fase líquida (LPE) como uma das mais conhecidas.

A extração em fase líquida é uma técnica bastante consolidada com diversas vantagens, como versatilidade, obtenção de altos fatores de enriquecimento e capacidade de extrair vários componentes simultaneamente, uma vez que uma grande variedade de solventes extratores pode ser utilizada. Apesar de eficiente, esta técnica tem a desvantagem de manipular grandes volumes de reagentes [49]. Assim, a LPE evoluiu para diferentes abordagens de microextração em fase líquida (LPME). Embora a LPME apresente o mesmo princípio da técnica tradicional, a redução do volume de amostras, solventes e reagentes é drástica. Essa redução oferece vantagens adicionais, como simplicidade, facilidade de automação e baixo custo, além de altos fatores de enriquecimento [96-98]. No entanto, esta abordagem não é comumente aplicada a métodos envolvendo matrizes orgânicas.

Recentemente, foram propostos procedimentos envolvendo microextração líquido-líquido em fase reversa (RP-LLME) [3, 99-101]. Esses

procedimentos apresentam uma inversão da configuração original LPME, onde uma solução aquosa atua como fase de extração e uma amostra orgânica é a fase doadora [102]. Uma vantagem significativa desses procedimentos é a substituição de solventes orgânicos por uma fase aquosa de extração. A fase rica aquosa representa outra vantagem dos procedimentos de microextração reversa, pois pode ser injetada diretamente em sistemas incompatíveis com solventes orgânicos [103]. A fase de extração é geralmente constituída por um ácido mineral, como HNO_3 , ou água. Um solvente adicional pode ser utilizado como dispersante para permitir o contato entre as fases, promovendo uma microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa (RP-DLLME) [99-102]. Em alguns procedimentos, o solvente dispersivo pode ser substituído por ultrassom, agitação manual ou vortex com a vantagem de evitar o uso do reagente adicional [3, 103, 104].

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) é amplamente utilizada para a análise de elementos metálicos em diversas matrizes [105-108]. Dentre as principais vantagens das determinações por EDXRF, destacam-se a versatilidade quanto ao tipo de matriz, capacidade de análise multielementar, não destruição da amostra e baixo consumo de reagentes. No entanto, uma das dificuldades encontradas no uso dessa técnica é a baixa sensibilidade. Quando a concentração das espécies de interesse está em níveis baixos, a análise direta é complicada. Este inconveniente foi superado com o uso de procedimentos de pré-concentração, incluindo LPME [10, 31, 48]. Aplicações de LPME associadas a EDXRF foram relatadas anteriormente [83, 85, 109]. No entanto, a LPME no modo reverso, ou seja, RP-LLME em combinação com EDXRF, ainda é pouco explorado.

Neste capítulo, o desenvolvimento de um novo método para determinação multielementar em amostras de óleo diesel empregando EDXRF, após a aplicação de uma estratégia de microextração é apresentado. O procedimento de separação foi baseado na microextração em fase reversa utilizando agitação com vortex para induzir a dispersão da fase aquosa de extração através de uma amostra oleosa. A microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex proposta (RP-VALLME) foi aplicada para a extração de Cu, Mn, Ni e Pb com posterior determinação usando EDXRF.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método para determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel utilizando a microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex como procedimento de pré-concentração com posterior determinação dos analitos por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

2.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar e otimizar as principais variáveis ligadas ao procedimento de extração e determinação de Cu, Mn, Ni e Pb por EDXRF;
- ✓ Obter figuras de mérito para o procedimento proposto;
- ✓ Aplicar o procedimento na determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras óleo diesel adquiridos em postos de combustível da cidade de Salvador/Bahia.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 Instrumentação

As determinações dos elementos foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (modelo S2 Ranger, Bruker, Billerica, MA, EUA) com as seguintes condições operacionais: atmosfera de vácuo, tempo de irradiação de 120 s, tensão do tubo de 40 KeV, e corrente do tubo de 30 mA. Um disco de cobre (40 mm de diâmetro) foi utilizado para calibrar o equipamento. As linhas analíticas foram: Pb, 10,6 keV ($L\alpha$); Cu, 8,04 keV ($K\alpha$); Mn, 5,90 keV ($K\alpha$); Ni 7,47 KeV ($K\alpha$). O contato entre as fases foi promovido usando um agitador vortex (Biomixer, Araraquara, Brasil). Uma centrífuga (modelo 5500D CIENTEC, São Paulo, Brasil) foi utilizada para acelerar a sedimentação da fase enriquecida.

A determinação de Cu, Mn, Ni e Pb por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi realizada para fins de comparação após a digestão da amostra. As amostras de diesel foram submetidas à digestão ácida em sistema fechado, utilizando forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com rotor 8NXQ80 com oito recipientes de quartzo. As determinações foram feitas usando um espectrômetro com configuração axial (VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com um dispositivo de carga acoplado (CCD), câmara Sturman-Master e um nebulizador V-Groove. As determinações foram realizadas nas condições recomendadas pelo fabricante: potência, 1,3 kW; fluxo de gás de plasma, 15,0 L min⁻¹; fluxo de gás do nebulizador, 0,7 L min⁻¹; e fluxo de gás auxiliar, 1,5 L min⁻¹. As linhas de emissão utilizadas para a determinação dos analitos foram 213,598 nm (Cu), 257,610 nm (Mn), 231,604 nm (Ni) e 220,353 (Pb).

2.3.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Água ultrapura de um sistema de purificação DIRECT-Q 3 UV (Millipore, Bedford, EUA) foi usada para lavar o material e preparar as soluções. Uma

matriz certificada de óleo base (Chlorine Blank STD 01, ASTM-P-0092-BL) da AccuStandard Inc. (New Haven, EUA) foi usada para preparar o branco analítico. Soluções de trabalho de Cu, Mn, Ni e Pb também foram preparadas a partir do óleo base, com a adição de quantidades adequadas de um padrão organometálico contendo $900 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cu, Mn, Ni e Pb (AccuStandard). Ácido nítrico concentrado (65%, Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usado como oxidante para a digestão da amostra. Soluções de ácido nítrico foram usadas como fase de extração no procedimento de pré-concentração. Peróxido de hidrogênio (30%, Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usado como agente oxidante auxiliar no procedimento de decomposição da amostra. Toda a vidraria utilizada foi mantida por 24 h em solução de HNO_3 a 10% ($v v^{-1}$) para descontaminação antes do uso.

O procedimento proposto foi aplicado na análise de seis amostras de óleo diesel. As amostras foram coletadas em postos de combustível em Salvador, Bahia, Brasil, e armazenadas em garrafas escuras de polietileno.

2.3.3 Procedimento de digestão

Uma massa de cada amostra (0,500 g) foi transferida para os recipientes de quartzo do forno de micro-ondas e foram adicionados 7,0 mL de HNO_3 a 65% ($m m^{-1}$). O sistema foi mantido em repouso por 30 min para uma etapa de pré-digestão. Após esse período, adicionou-se 1,0 mL de H_2O_2 a 30% ($m m^{-1}$) e prosseguiu-se a digestão no forno de micro-ondas com o programa de aquecimento em cinco etapas: I) 500 W (5 min); II) 750 W (5 min); III) 1000 W (15 min); IV) 750 W (5 min); V) arrefecimento (15 min). Após a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 25-mL e o volume foi ajustado com água.

2.3.4 Otimização

As variáveis do procedimento proposto foram otimizadas para melhorar a eficiência da extração. O tipo e a concentração da solução extratora, o tempo de agitação e o volume da amostra foram avaliados. O volume de 100 μL da

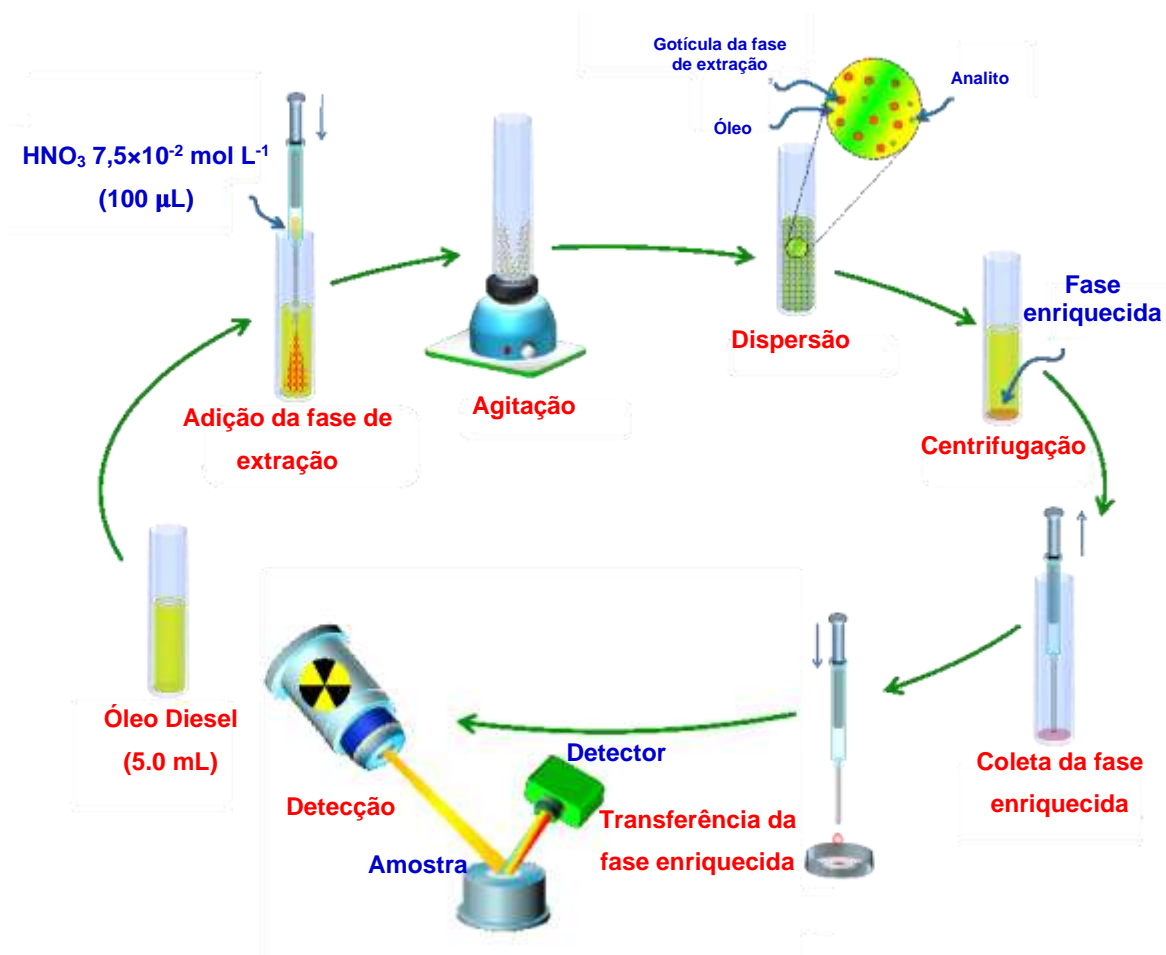
fase de extração foi fixado de acordo com experimentos anteriores com base na quantidade mínima necessária para dispersão da fase de extração. Parâmetros instrumentais para as determinações por EDXRF também foram estudados. Uma amostra de óleo base contendo cobre, manganês, níquel e chumbo a $0,20 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi utilizada nos experimentos de otimização.

Alguns parâmetros instrumentais do espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia foram investigados para melhorar a sensibilidade na determinação dos analitos: condição atmosférica, energia de irradiação e tempo de irradiação.

2.3.5 Procedimento geral para a microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vórtex

No procedimento de extração, 5,0 mL da amostra de óleo diesel (ou solução padrão) foram transferidos para um tubo de centrífuga de 10-mL. Em seguida, foram adicionados 100 μL de HNO_3 $0,075 \text{ mol L}^{-1}$, e o sistema foi submetido a um agitador de vórtex por 45 s. Nesta fase, a mistura tornou-se turva. Posteriormente, a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 4 min para separação das fases. A fase aquosa enriquecida sedimentada no fundo do tubo foi coletada (70 μL) com o auxílio de uma seringa e depositada em um disco de papel filtro (40 mm de diâmetro). As concentrações dos elementos de interesse foram, então, determinadas por EDXRF. O branco analítico foi submetido ao mesmo procedimento, utilizando óleo base. Uma representação esquemática das etapas do procedimento é mostrada na **Figura 5**.

Figura 5. Representação esquemática das etapas RP-VALLME para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em óleo diesel por EDXRF.



Fonte: Autoria própria

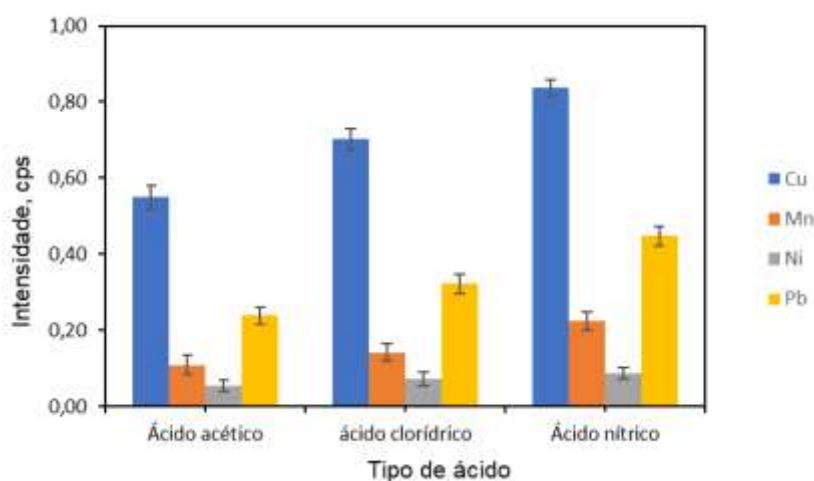
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Fase extratora

Nos procedimentos de LPME, a fase de extração é uma variável crítica, e uma de suas propriedades desejadas é a baixa solubilidade na fase doadora. Assim, três tipos de soluções ácidas foram avaliados como fase extratora: ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido acético, todos a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados demonstraram que as três soluções ácidas podem extrair os analitos

(Figura 6). No entanto, maiores sinais analíticos foram obtidos com o uso de ácido nítrico para todos os elementos. Portanto, nos experimentos subsequentes, uma solução de ácido nítrico foi usada como fase de extração.

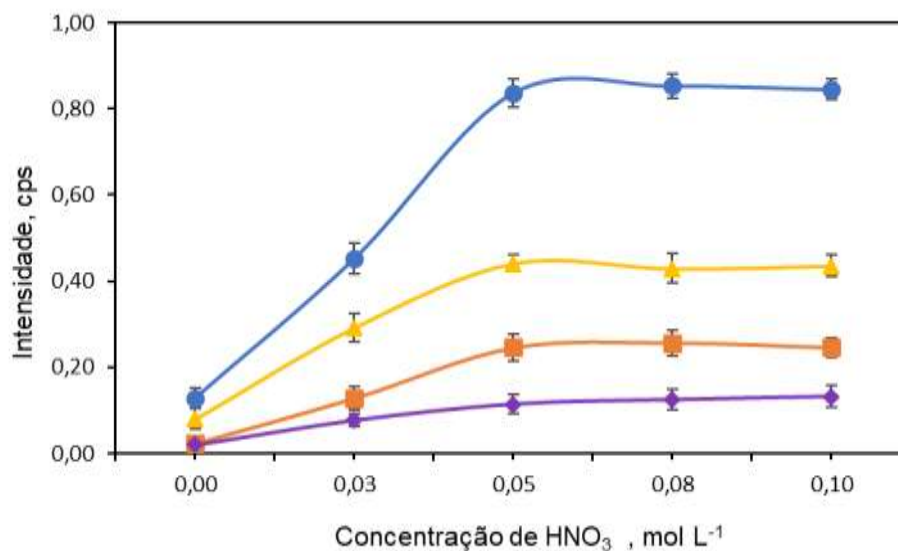
Figura 6. Avaliação do tipo de ácido empregado como fase de extração na RP-VALLME para determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por EDXRF. Concentração da solução extratora, 0,050 mol L⁻¹; tempo de agitação 30 s; volume de amostra, 5,0 mL.



2.4.2 Concentração da solução de ácido nítrico

O efeito da concentração de ácido nítrico na extração foi estudado com soluções até 0,10 mol L⁻¹ (Figura 7). Maiores extrações dos analitos ocorreram quando foram utilizadas concentrações a partir de 0,050 mol L⁻¹. Acima deste valor, não houve variação significativa nos sinais analíticos. Uma solução de HNO₃ 0,075 mol L⁻¹ foi, então, utilizada nos experimentos subsequentes para garantir uma maior extração dos analitos.

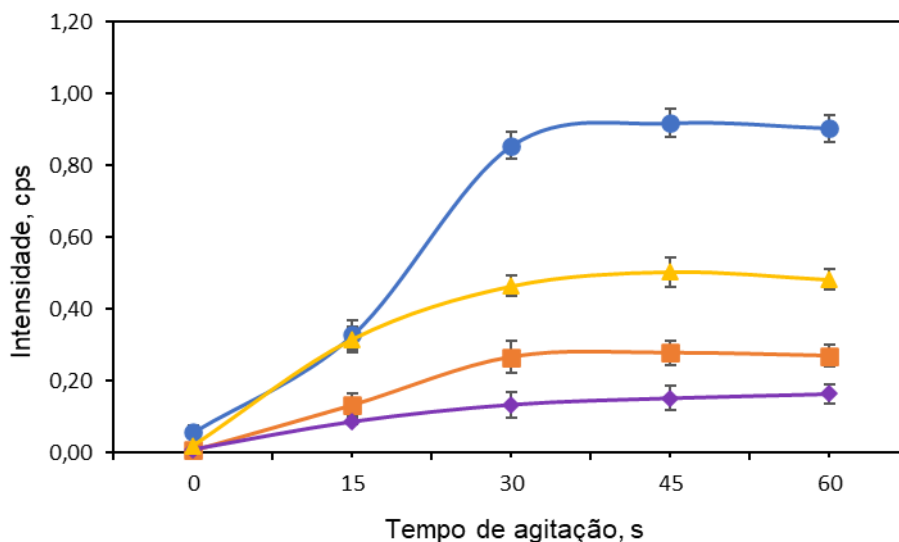
Figura 7. Avaliação da concentração da fase extratora (solução de HNO₃) na RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel EDXRF. Condições experimentais: concentração dos analitos, 0,20 µg mL⁻¹; tempo de agitação 30 s; volume da amostra, 5,0 mL; volume da fase de extração, 100 µL.



2.4.3 Tempo de agitação

O tempo de agitação é um parâmetro importante, pois a agitação tem a função de promover a formação de gotículas e o contato entre as fases, favorecendo a extração dos analitos. A influência do tempo de agitação foi estudada variando os intervalos de agitação entre 0 e 60 s (**Figura 8**). Extrações mais eficazes foram obtidas a partir de 30 s de agitação. Períodos de agitação inferiores a 30 s podem resultar em extração incompleta, devido ao tempo de contato insuficiente entre as fases. Assim, nos experimentos subsequentes, a agitação do meio de extração foi promovida em 45 s.

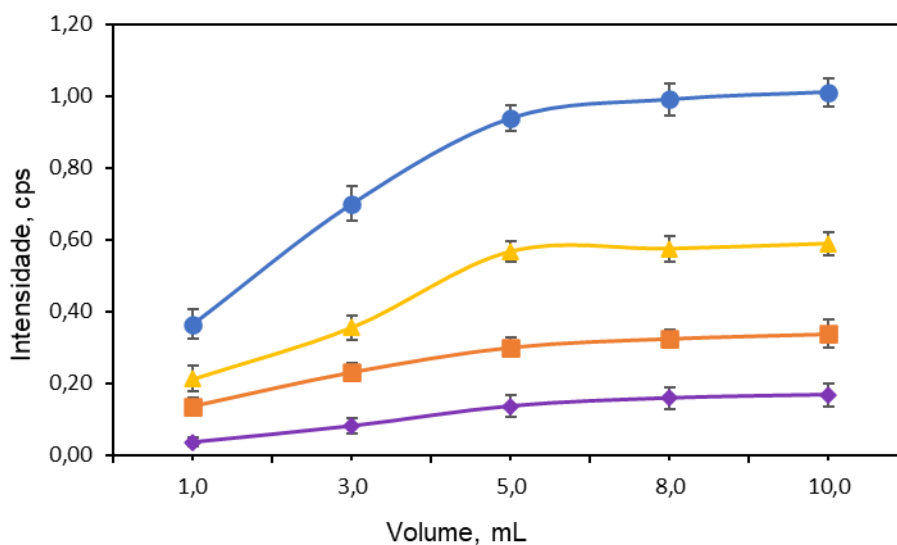
Figura 8. Efeito do tempo de agitação na RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel EDXRF. Condições experimentais: concentração dos analitos, $0,20 \mu\text{g mL}^{-1}$; $100 \mu\text{L}$ de fase extratora, $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$; volume de amostra, $5,0 \text{ mL}$.



2.4.4 Volume da amostra

O efeito do volume da amostra na RP-VALLME foi estudado (**Figura 9**). Foram preparadas soluções à base de óleo com diferentes concentrações dos analitos, mantendo uma massa de $1,00 \mu\text{g}$ de cada analito no meio de extração, seguindo o volume de amostra testado. Assim, foram preparadas soluções com concentrações de analito de $1,0$, $0,33$, $0,20$, $0,13$ e $0,10 \mu\text{g mL}^{-1}$, das quais foram utilizados volumes de $1,00$, $3,00$, $5,00$, $8,00$ e $10,00 \text{ mL}$, respectivamente, nos testes. Observou-se aumento do sinal analítico com o volume até o valor de $5,0 \text{ mL}$. A partir deste volume, não houve diferença significativa nos sinais obtidos. Assim, $5,0 \text{ mL}$ de amostra foram utilizados em todos os estudos subsequentes.

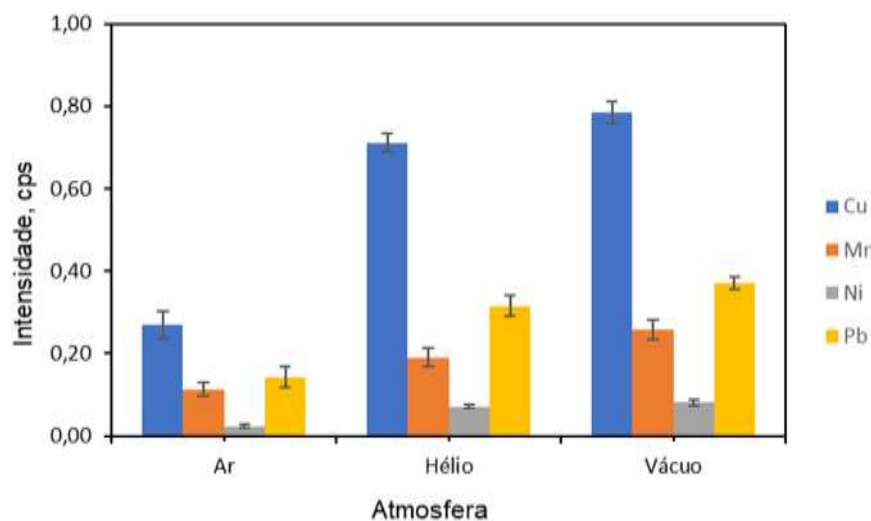
Figura 9. Efeito do volume da RP-VALLME para a determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel por EDXRF. Condições experimentais: a quantidade dos analitos, 1,00 μg ; fase de extração, 100 μL de 0,075 mol L^{-1} HNO_3 ; tempo de agitação 45 s.



2.4.5 Otimização dos parâmetros instrumentais

A condição atmosférica foi avaliada usando vácuo, hélio e ar (**Figura 10**). Melhores intensidades de sinal foram obtidas com atmosfera de vácuo. Dessa forma, a atmosfera de vácuo foi selecionada.

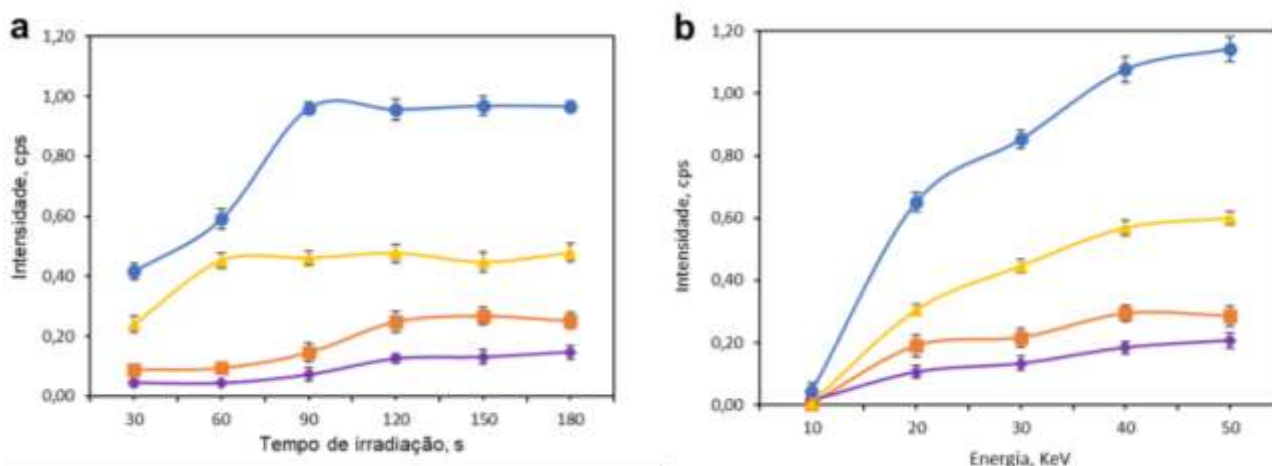
Figura 10. Avaliação das condições atmosféricas para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por EDXRF após procedimento de RP-VALLME.



O efeito do tempo de irradiação foi avaliado na faixa de 30-180 s (**Figura 11a**). A intensidade do sinal analítico aumentou progressivamente até 120 s para todos os elementos. Este tempo de irradiação foi selecionado para outros experimentos para garantir a frequência analítica adequada e preservar o tubo de raios-X.

A energia máxima de irradiação foi estudada entre 10-50 keV (**Figura 11b**). Os sinais de intensidade aumentaram significativamente com o aumento da energia de irradiação até 40 keV. Acima deste valor, não foram observadas diferenças relevantes. Portanto, a energia de irradiação foi fixada em 40 keV para novos experimentos para preservar o tubo de raios-X.

Figura 11. Avaliação de (a) tempo de irradiação e (b) energia de irradiação para determinação de Cu (●), Mn (■), Ni (◆) e Pb (▲) em amostras de óleo diesel por EDXRF após procedimento de RP-VALLME.



2.4.6 Figuras de mérito e aplicação

Após a otimização do método, as características analíticas foram determinadas. Curvas de calibração obtidas pelo procedimento de pré-concentração proposto foram construídas para todos os elementos. Da mesma forma, também foram construídas curvas analíticas correspondentes à determinação direta dos elementos por EDXRF. As soluções utilizadas em todas as curvas analíticas foram construídas a partir do óleo base e do padrão organometálico de Cu, Mn, Ni e Pb. O fator de enriquecimento (FE) é um

critério utilizado para avaliar o desempenho de um sistema de pré-concentração, ou seja, quantas vezes o sistema de pré-concentração pode aumentar o sinal analítico. O FE foi calculado pela razão das inclinações das curvas analíticas com pré-concentração e medida direta [110], e variou de 34 para Cu até 64 para Pb.

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) do método foram calculados como três e dez vezes o desvio padrão de dez medições do branco, respectivamente, divididos pela inclinação da curva de calibração. Os LD foram 14, 8, 10 e 7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, Mn, Ni e Pb, respectivamente. A precisão, expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD), foi avaliada utilizando dez repetições do experimento sob condições otimizadas em dois níveis de concentração (200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$) de cada metal e variaram entre 2,1 e 6,4%. Na Tabela 3, são apresentadas as características analíticas do método proposto.

Tabela 3-Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Mn, Ni e Pb.

Parametros	Cu	Mn	Ni	Pb
Curva de calibração	$I = 5,6708x + 0,0286$	$I = 1,6614x - 0,0015$	$I = 0,9091x + 0,0029$	$I = 3,3667x - 0,0116$
Curva de calibração direta	$I = 0,1689x + 0,0125$	$I = 0,0269x - 0,0003$	$I = 0,0155x + 0,0004$	$I = 0,0524x + 0,0032$
Coeficiente de correlação	0,9991	0,9982	0,9953	0,9978
Limite de detecção, $\mu\text{g L}^{-1}$	14	8	10	7
Limite de quantificação, $\mu\text{g L}^{-1}$	47	26	34	23
RSD, % 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=10)	6,4	4,2	5,6	4,8
RSD, % 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=10)	3,4	3,6	2,1	3,2
FE	34	62	59	64

I: sinal analítico; x: concentração do elemento, em $\mu\text{g mL}^{-1}$; RSD: desvio padrão analítico; FE: fator de enriquecimento.

O método foi aplicado na determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em diferentes amostras de óleo diesel. Os analitos ($150 \mu\text{g L}^{-1}$) foram adicionados a todas as amostras para verificar o desempenho do método e a recuperação (R) foi calculada usando a Equação 1:

$$R (\%) = \frac{C_m - C_o}{m} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde C_m é a concentração encontrada para o analito na amostra enriquecida, C_o é a concentração encontrada para o analito na amostra sem adição e m é a concentração adicionada. Os resultados de recuperação foram obtidos como média de três repetições de cada amostra e variaram de 87 a 112% (Tabela 2). Além disso, os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os obtidos pelo método comparativo utilizando ICP OES após a digestão das amostras. Os resultados obtidos não mostraram diferença significativa ($p > 0,05$ pelo teste *t* pareado) entre os métodos proposto e comparativo. Os resultados demonstram a aplicabilidade do método para análise de amostras de óleo diesel.

Tabela 4-Determinação de Cu, Ni, Mn e Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de óleo diesel pelo método proposto e comparativo.

	Amostra					
	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Amostra sem adição de cobre	61 ± 2	85 ± 4	55 ± 3	36 ± 2	81 ± 2	93 ± 5
Amostra com adição de cobre	219 ± 8	224 ± 7	208 ± 4	182 ± 3	233 ± 8	246 ± 9
Recuperação, %	105	93	102	97	101	102
Método comparativo	62 ± 2	83 ± 3	53 ± 2	37 ± 3	81 ± 2	93 ± 2
Amostra sem adição de manganês	< 26	< 26	34 ± 2	54 ± 2	< 26	37 ± 2
Amostra com adição de manganês	149 ± 3	156 ± 2	178 ± 6	209 ± 5	154 ± 3	171 ± 5
Recuperação, %	99	104	96	103	103	89
Método comparativo	< 13	< 13	34 ± 2	52 ± 1	< 13	39 ± 2
Amostra sem adição de níquel	< 34	< 34	< 34	< 34	53 ± 2	< 34
Amostra com adição de níquel	149 ± 5	151 ± 7	162 ± 4	131 ± 2	200 ± 10	163 ± 8
Recuperação, %	99	101	108	87	98	109
Método comparativo	< 17	< 17	< 17	< 17	53 ± 2	< 17
Amostra sem adição de chumbo	89 ± 5	85 ± 3	64 ± 3	55 ± 3	72 ± 3	98 ± 5
Amostra adição de chumbo	243 ± 3	253 ± 3	194 ± 7	221 ± 11	205 ± 7	237 ± 4
Recuperação, %	103	112	87	111	89	93
Método comparativo	88 ± 2	87 ± 3	67 ± 2	55 ± 2	75 ± 2	97 ± 2

2.5 CONCLUSÃO

A microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vortex provou ser um procedimento simples e eficiente para pré-concentração de Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de óleo diesel, garantindo bons fatores de enriquecimento. A combinação do procedimento de extração proposto com o EDXRF permitiu quantificar os analitos com boa exatidão e precisão. A técnica desenvolvida é promissora para determinação multielementar em matrizes oleosas, com redução significativa na quantidade de amostra, reagentes e, conseqüentemente, nos resíduos gerados. Outra vantagem é que não há necessidade de um procedimento de digestão da amostra, evitando o pré-tratamento drástico da amostra com o uso de ácido inorgânico concentrado e aquecimento.

CAPÍTULO 3

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FASE REVERSA
DINÂMICA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Mn e Ni
EM ÓLEOS VEGETAIS POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE
ENERGIA**

3.1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais de diversas origens, como soja, milho, girassol, canola e algodão, são amplamente utilizados em diversas aplicações, principalmente nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, e como matéria-prima na produção de biodiesel [111, 112]. Entre os parâmetros para avaliação da qualidade desses óleos está a concentração de espécies inorgânicas. A presença de algumas espécies inorgânicas, como Cd, Cr, Mn e Ni, podem afetar a qualidade do óleo, pois podem atuar como catalisadores de oxidação causando a degradação do óleo e alterações em suas características como sabor e odor. Além disso, esses elementos podem ter efeitos potencialmente tóxicos dependendo de sua concentração, o que representa um risco à saúde [4, 81]. A presença de metais em óleos vegetais pode vir de diferentes fontes de contaminação, como o cultivo da planta de origem, solo contaminado, uso de fertilizantes para processar a matéria-prima para obtenção do produto, transporte e armazenamento [113-115]. Portanto, o monitoramento dessas espécies em amostras de óleos vegetais tem se tornado cada vez mais frequente [116].

Diferentes técnicas analíticas são empregadas para determinar metais em óleos vegetais, como espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), e espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) [4, 7, 117, 118]. Geralmente, uma etapa de tratamento prévio é necessária devido à alta complexidade da matriz e às baixas concentrações dos componentes. Os procedimentos convencionais para a preparação de amostras oleosas incluem extração ácida [112], digestão ácida assistida por micro-ondas [119] e formação de emulsão [118]. Apesar eficientes, esses procedimentos apresentam desvantagens, como o aumento do limite de detecção devido aos elevados fatores de diluição, perda de analito por volatilização ou projeções e alto consumo de reagentes.

Atualmente, há uma tendência em desenvolver procedimentos sustentáveis e miniaturizados, utilizando reagentes de menor toxicidade e volumes mínimos de reagentes e amostras [120, 121]. Nesse contexto,

destaca-se a microextração líquido-líquido em fase reversa (RP-LLME), onde a amostra é uma matriz orgânica e o solvente de extração é uma solução aquosa [99, 100]. Esse tipo de microextração apresenta diversas vantagens, como simplicidade, economia, reagentes de baixa toxicidade e maior sensibilidade analítica. Além disso, este pré-tratamento de amostra pode ser facilmente associado a determinações por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) [122].

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia é uma técnica de análise multielementar não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, pulverizadas ou comprimidas sem tratamento complicado [21]. No entanto, uma etapa de pré-concentração é essencial para a determinação de elementos em níveis de traços, pois esta técnica não possui sensibilidade adequada para análise de traços [123]. A associação entre uma estratégia RP-LLME e EDXRF foi descrita anteriormente para determinar espécies inorgânicas em óleo diesel [122]. No entanto, a análise de amostras de óleo vegetal explorando a combinação de RP-LLME com EDXRF ainda não foi relatada.

Nesta etapa do trabalho, um procedimento para extração e pré-concentração de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais utilizando RP-LLME dinâmica para posterior determinação por EDXRF é apresentado. A separação proposta foi baseada em um sistema dinâmico em que a amostra fluía através da fase aceitadora em uma câmara de extração. Após a extração, a fase rica foi depositada em papel filtro e submetida à determinação dos analitos por EDXRF.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 *Objetivo geral*

Desenvolver um procedimento de microextração líquido-líquido em fase reversa dinâmica para extração e pré-concentração de cádmio, cromo,

manganês e níquel em amostras de óleos vegetais para posterior determinação por EDXRF.

3.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar e estabelecer as condições ótimas para a separação e pré-concentração de cádmio, cromo, manganês e níquel empregando a RP-LLME dinâmica.
- ✓ Obter figuras de mérito para o procedimento proposto;
- ✓ Aplicar o procedimento na determinação de cromo, cádmio, manganês e níquel em diferentes amostras de óleos vegetais.
- ✓ Comparar o método proposto com métodos já estabelecidos;

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Instrumentação

As determinações dos elementos foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (modelo S2 Ranger, Bruker, Billerica, MA, EUA) com as seguintes condições operacionais: atmosfera de vácuo, tempo de irradiação de 120 s, tensão do tubo de 40 kV e corrente do tubo de 30 mA. Um disco de cobre (40 mm de diâmetro) foi utilizado para calibrar o equipamento. As linhas analíticas foram: Cd, 23,1 keV ($K\alpha$); Cr, 5,40 keV ($K\alpha$); Mn, 5,90 keV ($K\alpha$); Ni 7,47 KeV ($K\alpha$). O contato entre as fases foi promovido usando uma bomba peristáltica de quatro canais (Modelo 204 Milão, Colombo, Brasil).

Para fins comparativos, após a digestão das amostras, foi realizada a determinação de Cd, Cr, Mn e Ni por ICP OES. Os óleos vegetais foram submetidos à digestão ácida em sistema fechado utilizando forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com rotor

8NXQ80 com oito recipientes de quartzo. As determinações foram feitas usando um espectrômetro axial (VISTA PRO Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com um dispositivo de carga acoplado (CCD), câmera Sturman-Master e um nebulizador V-Groove. As determinações foram feitas nas condições recomendadas pelo fabricante: potência, 1,3 kW; fluxo de gás de plasma, 15,0 L min⁻¹; fluxo de gás do nebulizador, 0,7 L min⁻¹; e fluxo de gás auxiliar, 1,5 L min⁻¹. As linhas de emissão utilizadas para determinar os elementos foram 214,439 nm (Cd), 267,716 (Cr), 257,610 nm (Mn) e 231,604 nm (Ni).

3.3.2 Reagentes

Água ultrapura de um sistema de purificação DIRECT-Q 3 UV (Millipore, Bedford, EUA) foi usada para lavar o material e preparar as soluções. Uma matriz de óleo base certificada (Chlorine Blank STD 01, ASTM-P-0092-BL) da AccuStandard Inc. (New Haven, EUA) foi usada para preparar o branco analítico. Soluções de trabalho de Cd, Cr, Mn e Ni também foram preparadas a partir do óleo base, com adição de diferentes volumes de uma solução organometálica contendo 500 µg g⁻¹ de Cd, Cr, Mn e Ni (AccuStandard). Ácido nítrico concentrado (65%, m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usado como oxidante para a digestão da amostra. Soluções de ácido nítrico foram usadas como fase de extração no procedimento de pré-concentração. Peróxido de hidrogênio (30%, m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usado com um agente oxidante auxiliar no procedimento de decomposição da amostra. Todo o material foi mantido por 24 h em solução de HNO₃ a 10% (m m⁻¹) para descontaminação.

O procedimento proposto foi aplicado a amostras de óleo de soja, milho girassol e canola adquiridas em supermercados de Salvador, Bahia, Brasil. As amostras foram armazenadas sob proteção da luz e em temperatura ambiente até a análise.

3.3.3 Digestão de amostra para determinações por ICP OES

As amostras de óleos vegetais foram digeridas de acordo com um procedimento prévio de digestão assistida por micro-ondas [119]. As amostras (0,500 g) foram transferidas para os recipientes de quartzo do forno de micro-ondas e foram adicionados 6,0 mL de HNO₃ concentrado e 1,0 mL de H₂O₂. A digestão no forno de micro-ondas foi realizada com o programa de aquecimento em cinco etapas: I) 250 W (5 min); II) 400 W (5 min); III) 600 W (5 min); IV) 750 W (5 min); IV) arrefecimento (15 min). Após a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos e diluídas (25 mL) com água ultrapura.

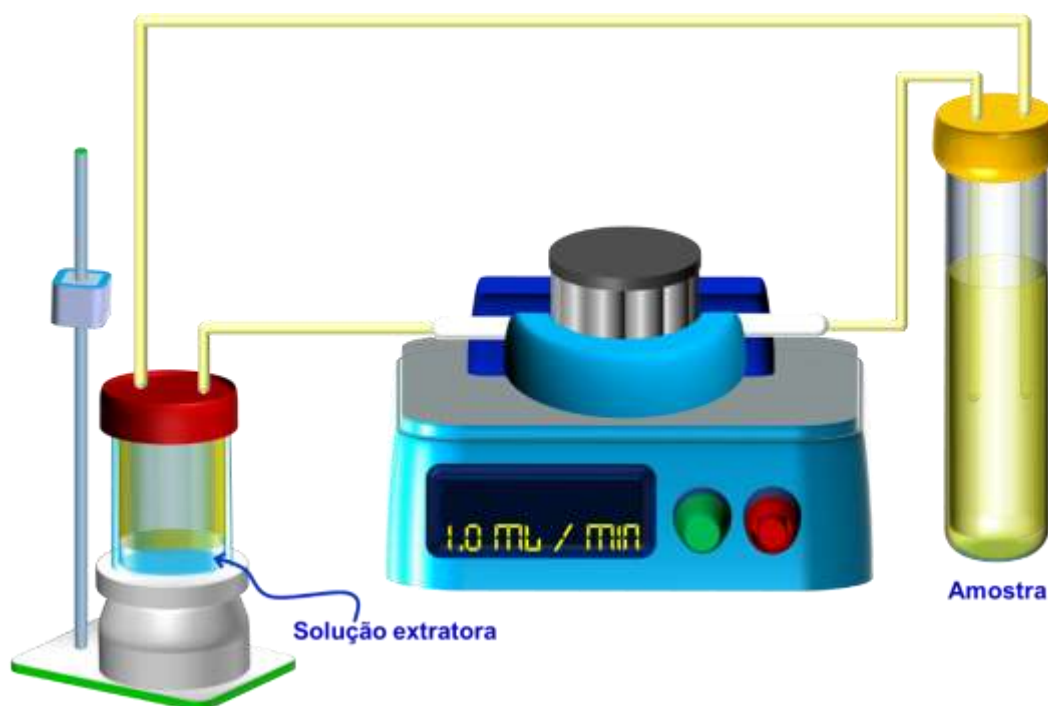
3.3.4 Otimização

Os fatores que influenciam a extração foram estudados para melhorar a eficiência do método. O tipo e a concentração da fase de extração, a vazão da amostra e o tempo de extração foram investigados. Esses experimentos foram realizados com uma amostra de óleo vegetal enriquecida com 0,20 µg g⁻¹ de Cd, Cr, Mn e Ni.

3.3.5 Procedimento para RP-LLME dinâmica

A câmara de extração consistiu em um frasco de 1,50 mL. Neste recipiente, foram adicionados 100 µL da fase de extração. Em seguida, o frasco foi tampado, conforme **Figura 12**. Dois tubos capilares foram inseridos (entrada e saída) e 5,0 mL da solução da amostra foram colocados em contato com a fase de extração através do tubo capilar de entrada. Uma bomba peristáltica foi usada para impulsionar a solução de amostra através da câmara de extração a uma taxa de fluxo constante. Após a extração, a fase enriquecida foi coletada e depositada em um disco de papel filtro quantitativo faixa preta para posterior análise de EDXRF [124].

Figura 12. Representação esquemática da utilizando RP-LLME dinâmica para extração e pré-concentração de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais.



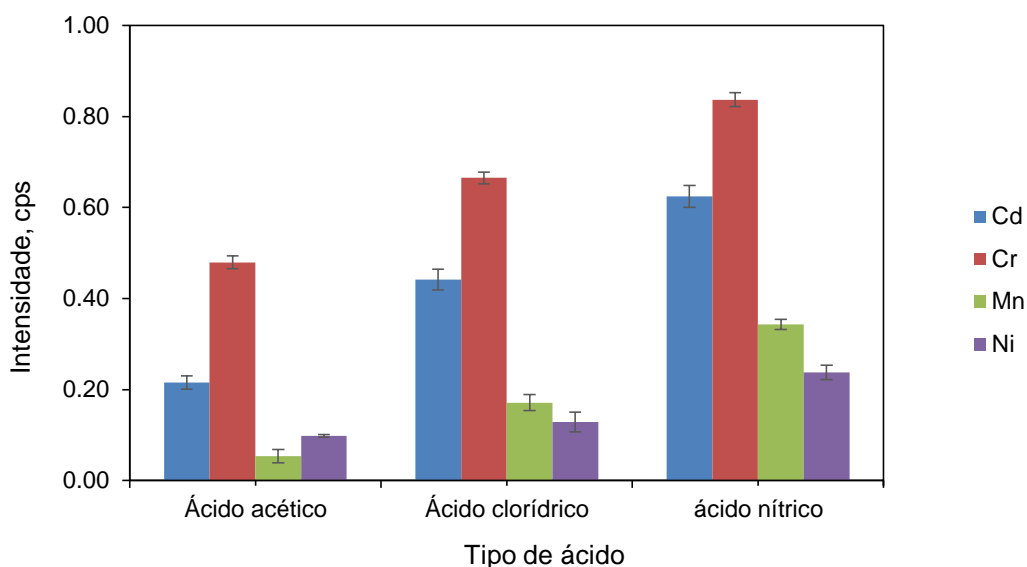
Fonte: Autoria própria.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Fase extratora

Ácidos acético, nítrico e clorídrico ($100 \mu\text{L}$ de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram investigados como fases de extração usando uma vazão da amostra de $10,0 \text{ mL min}^{-1}$ e um tempo de extração de 10 min. Os resultados mostraram que os três ácidos possuem potencial para extração dos analitos; entretanto, os melhores sinais analíticos foram obtidos com ácido nítrico (Figura 13). Estudos anteriores também mostraram o ácido nítrico como o melhor solvente de extração para espécies inorgânicas em amostras de óleo [6, 100, 122]. Assim, uma solução de ácido nítrico foi selecionada como fase de extração para os experimentos subsequentes.

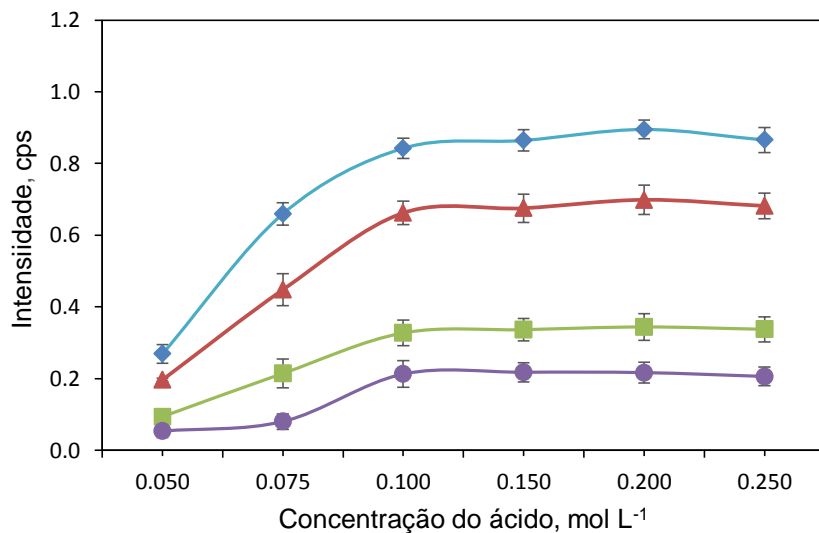
Figura 13. Avaliação do tipo de fase de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: vazão da amostra, 10,0 mL min⁻¹; tempo de extração, 10 min; volume da fase de extração, 100 µL; volume da amostra, 5,0 mL.



3.4.2 Concentração da fase de extração

O estudo da concentração da fase de extração consistiu na utilização de soluções de ácido nítrico com concentrações variando entre 0,05 e 0,25 mol L⁻¹. A vazão da amostra foi fixada em 10,0 mL min⁻¹ e o tempo de extração de 10 min. Houve melhora na extração utilizando soluções de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹. Para concentrações maiores, não houve diferenças significativas nos valores de intensidade (**Figura 14**). Assim, soluções 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ foram selecionadas para uso nos experimentos subsequentes.

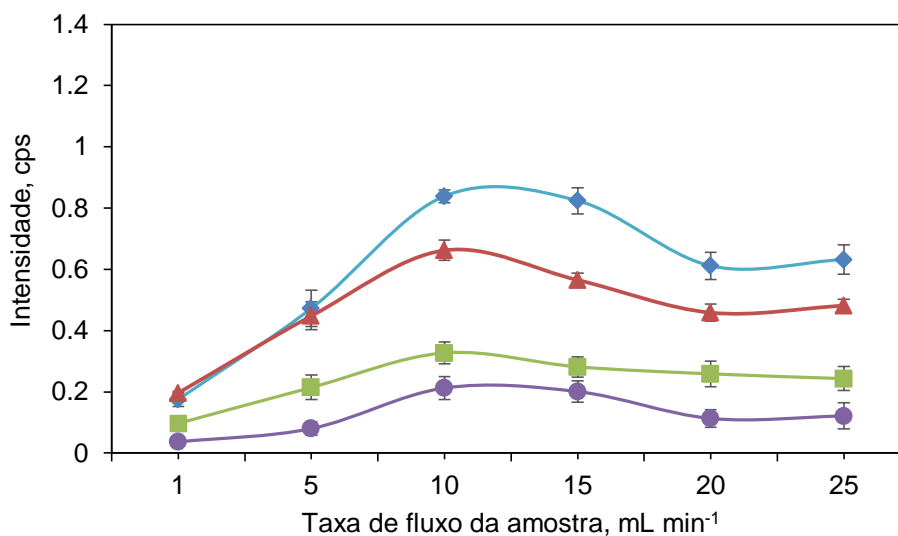
Figura 14. Estudo da concentração da fase de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd (\blacktriangle), Cr (\blacklozenge), Mn (\blacksquare) e Ni (\bullet) em óleos vegetais EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 μL de HNO_3 ; vazão da amostra, 10,0 mL min^{-1} ; tempo de extração, 10 min; volume da amostra, 5,0 mL.



3.4.3 Vazão da amostra

A influência do fluxo amostral no procedimento proposto foi investigada. Um volume fixo de amostra foi passado pelo sistema de extração em vazões, variando de 1,0 a 25,0 mL min^{-1} e melhores extrações ocorreram com vazões entre 10 e 15 mL min^{-1} (**Figura 15**). Uma diminuição do sinal analítico foi observada para vazões acima de 20,0 mL min^{-1} . Uma dispersão da solução ácida no óleo da amostra pode causar uma variação no volume da fase rica, prejudicando o sinal. Abaixo de 10,0 mL min^{-1} , o sinal analítico também diminuiu devido ao contato insuficiente entre as fases, o que causa uma diminuição na quantidade de analitos extraídos. Assim, uma vazão de amostra de 10,0 mL min^{-1} foi escolhida para os experimentos posteriores.

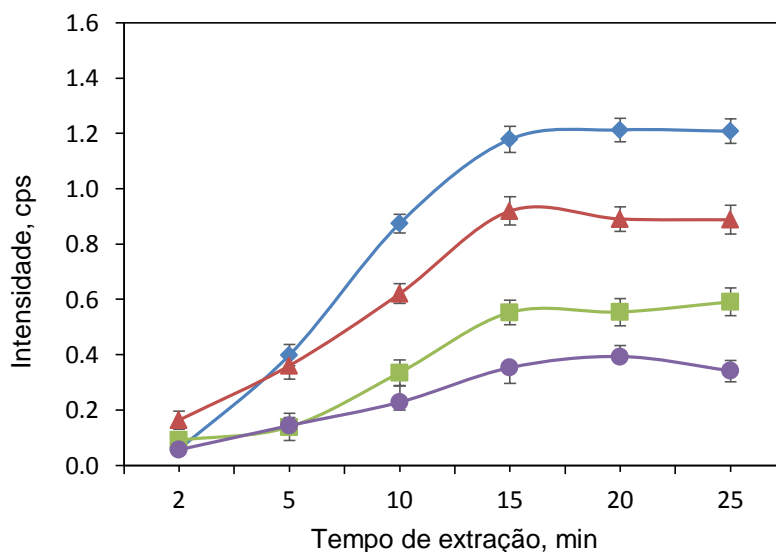
Figura 15. Efeito da vazão da amostra na utilizando RP-LLME dinâmica para a determinação de Cd (\blacktriangle), Cr (\blacklozenge), Mn (\blacksquare) e Ni (\bullet) em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 μL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; tempo de extração 10 min, volume da amostra: 5,00 mL.



3.4.4 Tempo de extração

A extração dos analitos em um sistema dinâmico é um processo dependente do tempo. O tempo necessário para transferir os componentes da amostra para a fase aquosa foi estudado de 2 a 25 min. Os resultados são apresentados na **Figura 16**. Melhores respostas analíticas foram obtidas em um tempo de extração de 15 min. Após esse período, não foram observadas variações significativas. Tempos inferiores a 15 min podem ter sido insuficientes para transferir os analitos da amostra para a fase de extração.

Figura 16. Efeito do tempo de extração na utilizando RP-LLME dinâmica para determinação de Cd (\blacktriangle), Cr (\blacklozenge), Mn (\blacksquare) e Ni (\bullet) em óleos vegetais por EDXRF. Condições experimentais: fase de extração, 100 μL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; vazão da amostra, 10 mL min^{-1} , volume da amostra, 5,0 mL .



3.4.5 Características analíticas e aplicação

Sob condições otimizadas, utilizando HNO_3 0,1 mol L^{-1} , vazão de amostra de 10 mL min^{-1} e tempo de extração de 15 min, os parâmetros analíticos para RP-LLME dinâmica foram obtidos para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais por EDXRF (**Tabela 5**). Foram construídas curvas de calibração para o procedimento de pré-concentração e determinação direta de todos os elementos por EDXRF. As soluções utilizadas em todas as curvas analíticas foram construídas a partir do óleo base e do padrão organometálico de Cd, Cr, Mn e Ni.

A precisão do método proposto foi avaliada realizando dez medições consecutivas em uma amostra em dois níveis de concentração (200 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$) para cada analito, expressando o resultado na forma de desvio padrão relativo (RSD). O método apresentou RSD entre 3,8 e 8,1% (**Tabela 5**). O fator de enriquecimento (EF) é um fator que representa a eficiência do método de pré-concentração, ou seja, a magnitude que o sistema aumenta o sinal

analítico referente à medição direta. Os fatores de enriquecimento foram calculados dividindo-se as inclinações das curvas de calibração obtidas empregando o procedimento de pré-concentração e sem pré-concentração [110]. Os valores de EF obtidos foram: 100, 65, 83 e 74 para Cd, Cr, Mn e Ni, respectivamente.

Os limites de detecção (LD) foram calculados utilizando o desvio padrão de onze medidas independentes do branco analítico (s) e o coeficiente angular (a) da curva de calibração obtida, utilizando a fórmula $LD = \frac{3s}{a}$. Da mesma forma, foram calculados os limites de quantificação (LQ): $LQ = \frac{10s}{a}$.

Tabela 5. Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em óleos vegetais por espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva após RP-LLME dinâmica.

Parâmetro	Cd	Cr	Mn	Ni
Curva de calibração	$I = 4,5542x + 0,0035$	$I = 9,0797x + 0,0013$	$I = 3,0275x - 0,0087$	$I = 1,6374x + 0,0098$
Curva de calibração (medida direta)	$I = 0,0457x + 0,0015$	$I = 0,1399x - 0,0221$	$I = 0,0367x + 0,0063$	$I = 0,022x + 0,0059$
Coefficiente de correlação	0,9974	0,9991	0,9967	0,9969
Limite de detecção, $\mu\text{g kg}^{-1}$	2	2	3	3
Limite de quantificação, $\mu\text{g kg}^{-1}$	6	7	8	11
RSD, % 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n=10)	7,0	6,2	5,8	8,1
RSD, % 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n=10)	5,3	3,8	3,6	5,8
FE	100	65	82	74

I: sinal analítico, cps; x: concentração do elemento, em $\mu\text{g g}^{-1}$; RSD: desvio padrão relativo; FE: fator de enriquecimento

Cádmio, Cr, Mn e Ni foram determinados em diferentes amostras de óleos vegetais adquiridos em supermercados locais. As amostras de óleo também foram analisadas por método comparativo utilizando ICP OES para verificar o desempenho do método proposto. Os resultados foram obtidos como a média de três repetições de cada amostra. Quantidades conhecidas dos elementos foram adicionadas às amostras para o cálculo das recuperações. Conforme mostrado na **Tabela 6**, as recuperações variaram de 90 a 111%. O teste t mostrou uma boa concordância entre os resultados obtidos pelo método proposto e o método comparativo dentro de um intervalo de confiança de 95%.

O procedimento proposto foi comparado com alguns métodos descritos na literatura (**Tabela 7**). Os limites de detecção obtidos são comparáveis aos dos métodos existentes, e os teores dos elementos encontrados nas amostras de óleo comestível concordam com os resultados descritos por outros autores.

Tabela 6. Determinação de Cd, Cr, Ni e Mn ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras de óleos vegetais pelo método proposto e comparativo.

	Amostra			
	Óleo de soja	Óleo de milho	Óleo de girassol	Óleo de canola
Amostra sem adição de cádmio	<6	6,7 \pm 0,1	<6	<6
Amostra com adição de cádmio	157 \pm 1	156 \pm 2	147 \pm 4	155 \pm 3
Recuperação, %	101	99	95	100
Método comparativo	<5,5	7,2 \pm 0,4	<5,5	<5,5
Amostra sem adição de cromo	<7	< 7	< 7	< 7
Amostra com adição de cromo	149 \pm 3	156 \pm 2	148 \pm 4	159 \pm 5
Recuperação, %	98	104	97	106
Método comparativo	< 4,6	< 4,6	< 4,6	< 4,6
Amostra sem adição de níquel	17,0 \pm 2	< 11	13,2 \pm 0,8	< 11
Amostra com adição de níquel	166 \pm 5	159 \pm 3	148 \pm 2	153 \pm 2
Recuperação, %	99	101	90	102
Método comparativo	15,8 \pm 1	< 8,0	14,0 \pm 1	< 8,0
Amostra sem adição de manganês	< 8	< 8	< 8	9,8 \pm 0,7
Amostra com adição de manganês	171 \pm 3	143 \pm 3	152 \pm 7	157 \pm 8
Recuperação, %	111	93	98	98
Método comparativo	< 6,7	< 6,7	< 6,7	9,5 \pm 0,4

Tabela 7. Características de métodos empregando técnicas de espectrometria atômica para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em amostras de óleo vegetal.


Amostra de óleo	Preparo da amostra	Analito	LD, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Conteúdo, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Técnica de detecção	Referência
Girassol, azeitona e avelã	DSPE	Cd	0.14-0.38	< LD	ICP OES	[125]
Palma bruta	EIEB	Cd	0.052	1.5–2.5	GF AAS	[126]
Azeitona, milho, soja e girassol	HLLME	Cd	3.8	20-29	F AAS	[116]
Girassol resíduos de fritura	DES-LPME	Ni	7.5*	< LD	F AAS	[127]
		Mn	1.0*	< LD		
Soja, girassol e canola	LLE	Ni	63	0.24-0.32**	HR-CS FAAS	[112]
Girassol, milho, azeitona e avelã	Emulsão	Cr	24.9	< LD-32.2	GF AAS	[13]
		Ni	6.2	< LD-9.1		
		Cd	4.2	9.4-18.0		
	Microemulsão	Cr	25.6	< LD-33.0		
		Ni	9.1	< LD-13.2		
		Cd	6.2	9.5-19.6		
Canola, milho, avelã, azeitona e girassol	EIEB	Cd	1.55*	2.09-2.44	FI-F AAS	[128]
Soja, milho, girassol e canola	RP-LLME	Cd	2.0	< LD-6.7	EDXRF	Este trabalho
		Cr	2.0	< LD		
		Mn	3.0	< LD-17.0		
		Ni	3.0	< LD-9.8		

*mg L⁻¹; **mg g⁻¹. LD: limite de detecção; DSPE: extração em fase sólida dispersiva; ICP OES: espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente; EIEB: extração induzida por quebra de emulsão; GF AAS: espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; HLLME: microextração líquido-líquido homogêneo; FAAS: espectrometria de absorção atômica com chama; DES-LLME: microextração líquido-líquido com solvente eutético profundo;

LLE: extração líquido-líquido; HR-CS F AAS: espectrometria de absorção atômica de chama de fonte contínua de alta resolução; FI-FAAS: Espectrometria de absorção atômica com chama com injeção em fluxo ; RP-LLME: Microextração líquido-líquido dinâmica de fase reversa; EDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

3.5 CONCLUSÃO

O procedimento de RP-LLME dinâmica mostrou-se uma estratégia de preparo de amostras eficiente, simples e segura para a determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em amostras de óleos vegetais por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. O método reduziu o consumo de reagentes e amostras, e conseqüentemente, uma menor quantidade de resíduos foi gerada. Altos fatores de enriquecimento foram obtidos, indicando que o procedimento de RP-LLME dinâmica é uma alternativa para a determinação de espécies metálicas por EDXRF. Os parâmetros analíticos obtidos do RP-LLME dinâmico com EDXRF, como LD, LQ e RSD, estimularam essa aplicação em estudos futuros para outras amostras orgânicas, como gorduras e biodiesel.



CAPÍTULO 4
CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de metais em combustíveis pode comprometer a qualidade dos mesmos, além de representar um risco para o meio ambiente. Tendo em vista a importância do monitoramento de espécies metálicas nesse tipo de matriz, o capítulo 2, apresentou o desenvolvimento de um método para determinação de Cu, Mn, Ni e Pb em óleo diesel, após procedimento de microextração líquido-líquido em fase reversa assistida por vórtex. A RP-VALLME foi explorada associada a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. Os resultados demonstraram que o procedimento de microextração foi bastante eficaz se mostrando uma ótima alternativa para extração e pré-concentração em amostras de óleo diesel para posterior determinação.

Os óleos vegetais estão presentes na dieta da maioria da população e também são utilizados em larga escala para produção de biodieséis. A presença de metais compromete a qualidade dos óleos e muitos tem elevada toxicidade sendo um risco a saúde humana. Assim, se faz necessário o monitoramento. Dessas espécies. Nessa perspectiva, no capítulo 3, foi explorada a associação da microextração líquido-líquido dinâmica em fase reversa com a EDXRF para determinação de Cd, Cr, Mn e Ni em diferentes amostras de óleos vegetais. O procedimento de RP-LLME dinâmica desenvolvido forneceu elevados fatores de enriquecimento permitindo superar a baixa sensibilidade da EDXRF.

Os métodos desenvolvidos podem ser considerados alternativos para determinação de espécies metálicas em amostras de óleo diesel e de óleos vegetais, de modo que apresentam vantagens como sensibilidade, baixo limite de detecção, menor volume de reagentes químicos e baixo custo quando comparado a outros métodos. A combinação das estratégias de microextração líquido-líquido em fase reversa com a espectrometria de fluorescência de raios-X mostrou-se uma ferramenta promissora para determinação de metais em amostras orgânicas, podendo ser considerada sua aplicação em demais combustíveis derivados do petróleo, biocombustíveis, óleos lubrificantes e gorduras.

A utilização de solventes orgânicos em procedimentos analíticos é um problema que tem sido uma preocupação constante, pois algumas dessas substâncias apresentam toxicidade significativa ao homem e ao meio ambiente. Há uma tendência de desenvolver métodos cada vez mais limpos de acordo com os princípios da química verde, nos quais o uso de substâncias tóxicas é reduzido ou eliminado. Nesta perspectiva, RP-LLME é uma aplicação que permite a separação e pré-concentração em matrizes orgânicas a partir de uma fase aquosa de extração no lugar do solvente orgânico. Há também a perspectiva de desenvolver estudos que associem XRF a procedimentos de LPME que empregam solventes verdes ao invés de solventes orgânicos tradicionais. Nessa perspectiva, líquidos iônicos e solventes eutéticos podem ser utilizados como fase doadora em LPME para associação com técnicas de XRF.

O capítulo 1 desta tese resultou um artigo de revisão intitulado *Liquid-phase extraction combined with X-ray fluorescence spectrometry for the elemental determination*, publicado no periódico *Applied Spectroscopy Reviews*. O capítulo 2 originou o artigo *Determination of Cu, Ni, Mn, and Pb in diesel oil samples using reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction associated with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry* publicado na *Talanta*. Já o capítulo 3 resultou no artigo *Dynamic reversed-phase liquid-liquid microextraction for the determination of Cd, Cr, Mn, and Ni in vegetable oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*, publicado no *Journal of Food Composition and Analysis*.

REFERÊNCIAS

- [1] F.M. Dalla Nora, S.M. Cruz, C.K. Giesbrecht, G. Knapp, H. Wiltsche, C.A. Bizzi, J.S. Barin, E.M.M. Flores, A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (2017) 408-414.
- [2] D.S.S. Santos, M.G.A. Korn, M.A.B. Guida, G.L. dos Santos, V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, Determination of Copper, Iron, Lead and Zinc in Gasoline by Sequential Multi-Element Flame Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (2011) 552-557.
- [3] M. Mohebbi, R. Heydari, M. Ramezani, Determination of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn in Edible Oils Using Reversed-Phase Ultrasonic Assisted Liquid-Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry*, 73 (2018) 30-35.
- [4] L.S. Nunes, J.T.P. Barbosa, A.P. Fernandes, V.A. Lemos, W.N.L. dos Santos, M.G.A. Korn, L.S.G. Teixeira, Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation, *Food Chemistry*, 127 (2011) 780-783.
- [5] L.M.S. da Silva, D.S.D. Viegas, E.P. Marques, L.C.M. de Azevedo, A.L.B. Marques, Analytical procedures for determining metals in gasoline after pre-treatment acid, *Periodico Tche Quimica*, 15 (2018) 480-488.
- [6] 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.
- [7] F.G. Lepri, E.S. Chaves, M.A. Vieira, A.S. Ribeiro, A.J. Curtius, L.C.C. De Oliveira, R.C. De Campos, Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques-A Review, *Applied spectroscopy reviews*, 46 (2011) 175-206.
- [8] L.S.G. Teixeira, J.C. Souza, H.C. dos Santos, L.A.M. Pontes, P.R.B. Guimaraes, E.V. Sobrinho, R.F. Vianna, The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 73-76.
- [9] E. Kouassi, A. Hachem, A. Morsad, Y. Bokra, Determination of the chloride and fluoride contents in the Ebrie Lagoon and the underground waters in Ivory

Coast by means of X-ray fluorescence analysis and potentiometric method, *Journal of radioanalytical nuclear chemistry*, 158 (1992) 91-105.

[10] E. Margui, R. Van Grieken, C. Fontas, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques, *Applied Spectroscopy Reviews*, 45 (2010) 179-205.

[11] S. Sadeghi, M. Jahani, Selective solid-phase extraction using molecular imprinted polymer sorbent for the analysis of Florfenicol in food samples, *Food Chemistry*, 141 (2013) 1242-1251.

[12] A.A. Gouda, A new coprecipitation method without carrier element for separation and preconcentration of some metal ions at trace levels in water and food samples, *Talanta*, 146 (2016) 435-441.

[13] S. Gunduz, S. Akman, Investigation of trace element contents in edible oils sold in Turkey using microemulsion and emulsion procedures by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, *Lwt-Food Science and Technology*, 64 (2015) 1329-1333.

[14] V.A. Lemos, E.V.D. Vieira, E.D. Silva, L.O. dos Santos, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Preconcentration and Determination of Nickel in Water, *Clean-Soil Air Water*, 40 (2012) 268-271.

[15] A. Karasakal, Determination of Trace and Major Elements in Vegan Milk and Oils by ICP-OES After Microwave Digestion, *Biological Trace Element Research*, 197 (2020) 683-693.

[16] V.A. Lemos, U.S. Vieira, Single-drop microextraction for the determination of manganese in seafood and water samples, *Microchimica Acta*, 180 (2013) 501-507.

[17] M.F. Gazulla, M. Rodrigo, M.J. Ventura, M. Orduna, C. Andreu, Development and validation of a WD-XRF method for quantitative trace analysis: Application in the food industry, *X-Ray Spectrometry*, 50 (2021) 197-209.

[18] M. Lagerstrom, E. Ytreberg, Quantification of Cu and Zn in antifouling paint films by XRF, *Talanta*, 223 (2021) 1-11.

[19] R. Lopez-Nunez, F. Ajmal-Poley, P. Burgos-Domenech, Prediction of As, Cd, Cr, Hg, Ni, and Se Concentrations in Organic Amendments Using Portable X-ray Fluorescence and Multivariate Modeling, *Applied Sciences-Basel*, 10 (2020) 1-17.

- [20] B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, Springer Science & Business Media 2007.
- [21] L. Perring, D. Andrey, Multi-elemental ED-XRF Determination in Dehydrated Bouillon and Sauce Base Products, Food Analytical Methods, 11 (2018) 148-160.
- [22] B. Kot, R. Baranowski, A. Rybak, Analysis of mine waters using X-ray fluorescence spectrometry, Polish journal of environmental studies, 9 (2000) 429-432.
- [23] P. Suwanathada, T. DeVol, Quantification of mercury, lead, and cadmium in aqueous solutions by energy K x-ray fluorescence spectroscopy, Advances in X-ray Analysis, 45 (2002) 505-510.
- [24] R. Van Grieken, Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques, Analytica Chimica Acta, 143 (1982) 3-34.
- [25] E. Marguí, R. Van Grieken, C. Fontas, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques, Applied spectroscopy reviews, 45 (2010) 179-205.
- [26] M. Moradi, Y. Yamini, J. Kakehnam, K. Ahmadi, A review in the sample preparation of aqueous solutions combined with X-ray fluorescence detection, Journal of the Iranian Chemical Society, 12 (2015) 831-838.
- [27] E. Margui, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 53 (2014) 73-83.
- [28] M.d.G. Pereira, M.A.Z. Arruda, Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, Microchimica Acta, 141 (2003) 115-131.
- [29] T.T. Gan, N.J. Zhao, G.F. Yin, X. Xiao, Y.J. Zhang, W. Zhang, J.G. Liu, W.G. Liu, Study on Simultaneous and Rapid Analysis Method of X-Ray Fluorescence Spectrum for Determination of Chromium, Cadmium and Lead in Water, Spectroscopy and Spectral Analysis, 37 (2017) 1912-1918.
- [30] B. Zawisza, R. Sitko, Micro-electrodeposition in the presence of ionic liquid for the preconcentration of trace amounts of Fe, Co, Ni and Zn from aqueous samples, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 82 (2013) 60-64.

- [31] L.S.G. Teixeira, E.S. Santos, L.S. Nunes, Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper, *Analytica chimica acta*, 722 (2012) 29-33.
- [32] B. Hołyńska, B. Ostachowicz, D. Węgrzynek, Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51 (1996) 769-773.
- [33] C. Strelis, Recent advances in TXRF, *Applied spectroscopy reviews*, 41 (2006) 473-489.
- [34] A.C.M. Costa, M.J. Anjos, R.T. Lopes, C.A. Perez, C.R.F. Castro, Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by total reflection x-ray fluorescence spectrometry using synchrotron radiation, *X-Ray Spectrometry*, 34 (2005) 183-188.
- [35] L.A. Meira, J.S. Almeida, F.D. Dias, L.S.G. Teixeira, Combination of extraction induced by microemulsion-breaking and pre-concentration using magnetic nanoparticles for multi-element determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Microchemical Journal*, 147 (2019) 660-665.
- [36] E. Margui, I. Queralt, M. Guerra, N. Kallithrakas-Kontos, Mercury determination at trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 149 (2018) 84-90.
- [37] T. Kato, Y. Nagashima, A. Manaka, C. Nakamura, S. Oshite, S. Igarashi, Rapid Determination of Sub-ppm Heavy Metals in the Solution State via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Homogeneous Liquid-Liquid Extraction in a Ternary Component System, *Analytical Sciences*, 35 (2019) 939-942.
- [38] F.F. Cantwell, M. Losier, Liquid—liquid extraction, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier2002, pp. 297-340.
- [39] Z. Marczenko, M. Balcerzak, Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis, Elsevier, Amsterdam2000.
- [40] R. Karosi, K. Boruzs, A. Beni, J. Posta, J. Balogh, V. Andruch, Using dimethyl indocarbocyanide (DIC) as ion-pair agent for chromium speciation and its application in GFAAS analysis of water, *Analytical Methods*, 4 (2012) 2361-2364.

- [41] E.K. Varbanova, P.A. Angelov, V.M. Stefanova, Study of 3-Ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide as a new ligand for preconcentration of lanthanides from aqueous media by liquid-liquid extraction prior to ICP-MS analysis, *Talanta*, 160 (2016) 389-399.
- [42] F.A.C. Amorim, S.L.C. Ferreira, Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 65 (2005) 960-964.
- [43] V.A. Lemos, R.V. Oliveira, W.N.L. dos Santos, R.M. Menezes, L.B. Santos, S.L.C. Ferreira, Liquid phase microextraction associated with flow injection systems for the spectrometric determination of trace elements, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110 (2019) 357-366.
- [44] H. Yamaguchi, S. Itoh, S. Igarashi, K. Naitoh, R. Hasegawa, Determination of trace impurities in graphite and silicon carbide by total reflection X-ray fluorescence spectrometry after homogeneous liquid-liquid extraction, *ISIJ international*, 40 (2000) 779-782.
- [45] A. Takahashi, S. Igarashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid-liquid extraction, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 368 (2000) 607-610.
- [46] Y.N. Makarovskaya, L. Ehsperiandova, A. Blank, Solvent extraction-X-ray fluorescence determination of selenium and arsenic in drinking water, *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*, 54 (1999) 1167-1169.
- [47] B. Zawisza, R. Sitko, Preconcentration of Trace Amounts of Zinc and Copper from Water Samples onto Polystyrene Foils Prior to Determination by Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, *Applied spectroscopy reviews*, 66 (2012) 1082-1086.
- [48] T. Rathod, M. Tiwari, S. Maity, S. Sahu, G. Pandit, Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique, *Applied Radiation Isotopes*, 135 (2018) 57-60.
- [49] N. Cabaleiro, I. De La Calle, C. Bendicho, I. Lavilla, Current trends in liquid-liquid and solid-liquid extraction for cosmetic analysis: a review, *Analytical Methods*, 5 (2013) 323-340.
- [50] V.A. Lemos, V.J. Ferreira, J.A. Barreto, L.A. Meira, Development of a method using ultrasound-assisted emulsification microextraction for the

determination of nickel in water samples, *Water, Air, Soil Pollution*, 226 (2015) 141.

[51] V.A. Lemos, E.V. dos Santos Vieira, Method for the determination of cadmium, lead, nickel, cobalt and copper in seafood after dispersive liquid-liquid micro-extraction, *Food Additives Contaminants: Part A*, 31 (2014) 1872-1878.

[52] P. Viñas, N. Campillo, I. López-García, M. Hernández-Córdoba, Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review, *Analytical bioanalytical chemistry*, 406 (2014) 2067-2099.

[53] M. Saraji, S. Javadian, Single-drop microextraction combined with gas chromatography-electron capture detection for the determination of acrylamide in food samples, *Food Chemistry*, 274 (2019) 55-60.

[54] M. Ghambarian, Y. Yamini, A. Esrafil, Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications, *Microchimica Acta*, 177 (2012) 271-294.

[55] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, T.A. Msagati, B. Moodley, Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination, *Microchemical Journal*, 114 (2014) 141-147.

[56] M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Solvent microextraction into a single drop, *Analytical chemistry*, 68 (1996) 2236-2240.

[57] L. Xu, C. Basheer, H.K. Lee, Developments in single-drop microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1152 (2007) 184-192.

[58] A. N Anthemidis, C. Mitani, Advances in liquid phase micro-extraction techniques for metal, metalloid and organometallic species determination, *Current Analytical Chemistry*, 9 (2013) 250-278.

[59] A.A. Rincón, V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso, Headspace-single drop microextraction (HS-SDME) in combination with high-performance liquid chromatography (HPLC) to evaluate the content of alkyl- and methoxy-phenolic compounds in biomass smoke, *Talanta*, 85 (2011) 1265-1273.

[60] M.R. Moghadam, S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, Speciation and determination of ultra trace amounts of chromium by solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of hazardous materials*, 186 (2011) 169-174.

- [61] K. Pytlakowska, Energy-dispersive X-ray spectrometry combined with directly suspended droplet microextraction for determination of dissolved silicate in surface water via silicomolybdenum blue complex, *Talanta*, 128 (2014) 480-485.
- [62] K.V. Oskolok, O.V. Monogarova, N.V. Alov, Determination of Mercury (II) in Drinking Water by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Liquid-Liquid Microextraction, *Analytical Letters*, (2018) 2457-2467.
- [63] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, Liquid- liquid- liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis, *Analytical chemistry*, 71 (1999) 2650-2656.
- [64] A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, Liquid-phase microextraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (2010) 1-14.
- [65] M.Á. Bello-López, M. Ramos-Payán, J.A. Ocaña-González, R. Fernández-Torres, M. Callejón-Mochón, Analytical applications of hollow fiber liquid phase microextraction (HF-LPME): a review, *Analytical Letters*, 45 (2012) 804-830.
- [66] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, J.Å. Jönsson, Liquid-Phase Microextraction (LPME) Utilizing Porous Hollow Fibers, *Handbook of sample preparation*, (2010) 125-148.
- [67] E. Marguá, M. Sagué, I. Queralt, M. Hidalgo, Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters, *Analytica chimica acta*, 786 (2013) 8-15.
- [68] E. Margui, M. Hidalgo, Analytical capabilities of two-phase hollow-fiber liquid phase microextraction for trace multielement determination in aqueous samples by means of portable total reflection X-ray instrumentation, *Turkish Journal of Chemistry*, 40 (2016) 1002-1011.
- [69] S. Majumder, E. Margui, G. Roman-Ross, D. Chatterjee, M. Hidalgo, Hollow fiber liquid phase microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace level inorganic arsenic species in waters, *Talanta*, 217 (2020) 1-8.
- [70] 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.

[71] M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji, Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2342-2357.

[72] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 1-15.

[73] W. Ahmad, A. Al-Sibaai, A. Bashammakh, H. Alwael, M. El-Shahawi, Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 72 (2015) 181-192.

[74] M. Saraji, M.K. Boroujeni, Recent developments in dispersive liquid–liquid microextraction, *Analytical bioanalytical chemistry*, 406 (2014) 2027-2066.

[75] R. Wang, X. Qi, L. Zhao, S. Liu, S. Gao, X. Ma, Y. Deng, Ionic-liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the forensic determination of methamphetamine in human urine, *Journal of separation science*, 39 (2016) 2444-2450.

[76] I. Rykowska, J. Ziemblińska, I. Nowak, Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 259 (2018) 319-339.

[77] T. Sahraeian, H. Sereshti, A. Rohanifar, Simultaneous Determination of Bismuth, Lead, and Iron in Water Samples by Optimization of USAEME and ICP–OES via Experimental Design, *Journal of Analysis Testing*, (2018) 1-8.

[78] 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.

[79] R.A. Zounr, M. Tuzen, M.Y. Khuhawar, A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Molecular Liquids*, 259 (2018) 220-226.

[80] E. Fernández Martínez, L. Vidal, A. Canals, Rapid determination of hydrophilic phenols in olive oil by vortex-assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and screen-printed carbon electrodes, *Talanta*, 181 (2018) 44-51.

- [81] I. Lopez-Garcia, Y. Vicente-Martinez, M. Hernandez-Cordoba, Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction, *Talanta*, 124 (2014) 106-110.
- [82] R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, B. Feist, K. Pytlakowska, Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of simultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1979-1985.
- [83] K. Kocot, B. Zawisza, R. Sitko, Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 73 (2012) 79-83.
- [84] E. Marguí, I. Queralt, M. Hidalgo, Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (2013) 266-273.
- [85] K. Pytlakowska, R. Sitko, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of zinc and copper in water samples, *Analytical Methods*, 5 (2013) 6192-6199.
- [86] Z. Bahadir, V. Bulut, M. Hidalgo, M. Soylak, E. Marguí, Cr speciation in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 115 (2016) 46-51.
- [87] O.N. de Almeida, F.H.M. Luzardo, F.A.C. Amorim, F.G. Velasco, L.N. González, Use of fiberglass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 150 (2018) 92-98.
- [88] Z. Bahadir, M. Yazar, E. Margui, Ligandless Surfactant-Assisted Emulsification Microextraction and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis for Ionic Gold Traces Quantification in Aqueous Samples and Extracts Containing Gold Nanoparticles, *Analytical chemistry*, 90 (2018) 14081-14087.
- [89] E. Margui, G.H. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Roman-Ross, C. Strelí, I. Queralt, Analytical Possibilities of Total Reflection X-ray Spectrometry

(TXRF) for Trace Selenium Determination in Soils, *Analytical chemistry*, 82 (2010) 7744-7751.

[90] M.D.A. Korn, D.S.S. dos Santos, B. Welz, M.G.R. Vale, A.P. Teixeira, D.D. Lima, S.L.C. Ferreira, Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review, *Talanta*, 73 (2007) 1-11.

[91] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 98 (2014) 54-59.

[92] M.S. Luz, A.N. Nascimento, P.V. Oliveira, Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 115 (2013) 409-413.

[93] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, Alumina-titania (Al₂O₃-TiO₂) hollow fiber sorptive microextraction coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace elements in diesel and gasoline samples, *RSC Advances*, 5 (2015) 72500-72507.

[94] L.C. Lima, T. Paixao, C.S. Nomura, I. Gaubeur, Combination of Dispersive Liquid Liquid Microextraction and Emulsion Breaking for the Determination of Cu(II) and Pb(II) in Biodiesel and Oil Samples, *Energy & Fuels*, 31 (2017) 9491-9497.

[95] H. Ebrahimzadeh, M. Kasaeian, A. Khalilzadeh, E. Moazzen, New magnetic polymeric nanoparticles for extraction of trace cadmium ions and the determination of cadmium content in diesel oil samples, *Analytical Methods*, 6 (2014) 4617-4624.

[96] F. Shemirani, S.M. Behgozin, Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for simultaneous preconcentration and determination of manganese and nickel in water and food samples, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (2018) 1907-1912.

[97] Z. Bahadir, V.N. Bulut, A. Mermer, N. Demirbas, C. Duran, M. Soylak, The separation-preconcentration and determination of ultra-trace gold in water and solid samples by dispersive liquid-liquid microextraction using 4-ethyl-1(2-(4-(4-nitrophenyl)piperazin-1-yl)acetyl)thiosemicarbazide) as chelating agent and flame atomic absorption spectrometry, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (2018) 1347-1354.

- [98] A.M.G. Lobo, I.R.S. Magalhaes, Determination of tafenoquine in human plasma by dispersive liquid-liquid microextraction, *Separation Science Plus*, 3 (2020) 44-50.
- [99] D.L. Kalschne, C. Canan, J.S. Barin, R.S. Picoloto, O.D. Leite, E.L.M. Flores, Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (RP-DLLME) as a Green Sample Preparation Method for Multielement Determination in Fish Oil by ICP-OES, *Food Analytical Methods*, 13 (2020) 230-237.
- [100] E.C. Lourenco, E. Eyng, P.R.S. Bittencourt, F.A. Duarte, R.S. Picoloto, E.L.M. Flores, A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel, *Talanta*, 199 (2019) 1-7.
- [101] D.L. Kalschne, C. Canan, M.O. Beato, O.D. Leite, E.L.M. Flores, A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Nickel in hydrogenated vegetable fat, *Talanta*, 208 (2020) 6.
- [102] 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.
- [103] Y.F. Wang, H.Y. Li, Z. Yang, W.J. Zhang, J. Hua, Simultaneous determination of furfural and its degradation products, furoic acid and maleic acid, in transformer oil by the reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography, *Journal of Separation Science*, 40 (2017) 4805-4812.
- [104] M. Hosseini, R. Heydari, M. Alimoradi, Reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction: A new sample preparation method for the determination of amygdalin in oil and kernel samples, *Journal of Separation Science*, 38 (2015) 663-669.
- [105] K. Daly, A. Fenelon, Application of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry to the Determination of Copper, Manganese, Zinc, and Sulfur in Grass (*Lolium perenne*) in Grazed Agricultural Systems, *Applied Spectroscopy*, 72 (2018) 1661-1673.
- [106] S.F. Wang, N. Luo, P. Han, Application of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry to the Determination of As, Zn, Pb and Cr in Soil, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38 (2018) 1648-1654.

- [107] L.A. Meira, J.S. Almeida, F.D. Dias, P.P. Pedra, A.L.C. Pereira, L.S.G. Teixeira, Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr, and Mn in ethanol fuel samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic solid phase microextraction using CoFe₂O₄ nanoparticles, *Microchemical Journal*, 142 (2018) 144-151.
- [108] K. Pytlakowska, M. Pilch, B. Hachula, J.E. Nycz, K. Kornaus, W.A. Pisarski, Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of copper, zinc, lead and chromium species after preconcentration on graphene oxide chemically modified with mercapto-groups, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34 (2019) 1416-1425.
- [109] O.N. de Almeida, F.H.M. Luzardo, F.A.C. Amorim, F.G. Velasco, L.N. Gonzalez, Use of fiberglass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 150 (2018) 92-98.
- [110] Z.L. Fang, L.P. Dong, S.K. 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.
- [111] G. Dugo, L. La Pera, G.L. La Torre, D. Giuffrida, Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis, *Food Chemistry*, 87 (2004) 639-645.
- [112] A.S.N. Trindade, A.F. Dantas, D.C. Lima, S.L.C. Ferreira, L.S.G. Teixeira, Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, 185 (2015) 145-150.
- [113] R. Ansari, T.G. Kazi, M.K. Jamali, M.B. Arain, M.D. Wagan, N. Jalbani, H.I. Afridi, A.Q. Shah, Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique, *Food Chemistry*, 115 (2009) 318-323.
- [114] Y. Sahan, F. Basoglu, S. Gucer, ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey, *Food Chemistry*, 105 (2007) 395-399.
- [115] E.J. Llorent-Martinez, P. Ortega-Barrales, M.L. Fernandez-de Cordova, A. Dominguez-Vidal, A. Ruiz-Medina, Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain, *Food Chemistry*, 127 (2011) 1257-1262.

[116] S.M. Sorouraddin, M.A. Farajzadeh, T. Okhravi, Development of a new method for extraction and preconcentration of cadmium and zinc ions in edible oils based on heat-induced homogeneous liquid-liquid microextraction, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16 (2019) 1537-1543.

[117] U. Reus, Determination of trace-elements in oils and greases with total reflection x-ray-fluorescence - sample preparation methods, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 46 (1991) 1403-1411.

[118] A.F. Carneiro, C.N. Carneiro, L.D. Pires, L.S.G. Teixeira, S.M. Azcarate, F.D. Dias, D-optimal mixture design for the optimization of extraction induced by emulsion breaking for multielemental determination in edible vegetable oils by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Talanta*, 219 (2020) 8.

[119] K. Bakkali, E. Ballesteros, B. Souhail, N.R. Martos, Determination of metal traces in vegetable oils from Spain and Morocco by graphite chamber atomic absorption spectroscopy following microwave digestion, *Grasas Y Aceites*, 60 (2009) 490-497.

[120] B.K. Devi, S. Naraparaju, C. Soujanya, S.D. Gupta, Green Chemistry and Green Solvents: An Overview, *Current Green Chemistry*, 7 (2020) 314-325.

[121] J.M. Kokosa, A guide to recent trends in green applications of liquid phase microextraction for bioanalytical sample preparations, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22 (2021) 14.

[122] V.D. Ferreira, J.S. Almeida, V.A. Lemos, O.M.C. de Oliveira, K.S. Garcia, L.S.G. Teixeira, Determination of Cu, Ni, Mn, and Pb in diesel oil samples using reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction associated with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta*, 222 (2021) 1-7.

[123] L.S.G. Teixeira, R.B.S. Rocha, E.V. Sobrinho, P.R.B. Guimaraes, L.A.M. Pontes, J.S.R. Teixeira, Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper, *Talanta*, 72 (2007) 1073-1076.

[124] M.S. PINELLI, Estratégias para determinação de espécies inorgânicas em óleos lubrificantes de veículos automotivos por técnicas espectrométricas, Tese de doutorado-Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017, pp. 140.

[125] M. Oner, S. Bodur, C. Demir, E. Yazici, S. Erarpat, S. Bakirdere, An effective and rapid magnetic nanoparticle based dispersive solid phase

extraction method for the extraction and preconcentration of cadmium from edible oil samples before ICP OES measurement, *Journal of Food Composition and Analysis*, 101 (2021) 9.

[126] G.S. Valasques, A.M.P. dos Santos, V.S. de Souza, L.S.G. Teixeira, J.P.S. Alves, M.D. Santos, W.P.C. dos Santos, M.A. Bezerra, Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking, *Microchemical Journal*, 153 (2020) 8.

[127] M. Soylak, M. Koksak, Deep eutectic solvent microextraction of lead(II), cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) ions for the separation and preconcentration in some oil samples from Turkey prior to their microsampling flame atomic absorption spectrometric determination, *Microchemical Journal*, 147 (2019) 832-837.

[128] D. Bakircioglu, N. Topraksever, Y.B. Kurtulus, Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Food Analytical Methods*, 8 (2015) 2178-2184.