

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**PAULO SERGIO DO NASCIMENTO**

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE  
REVERSA PARA PREPARO DE AMOSTRA DE FUMAÇA LÍQUIDA PARA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E SÓDIO.**

**MEDIANEIRA**

**2025**

**PAULO SERGIO DO NASCIMENTO**

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE  
REVERSA PARA PREPARO DE AMOSTRA DE FUMAÇA LÍQUIDA PARA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E SÓDIO**

**USE OF DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION IN REVERSE PHASE  
FOR THE SAMPLE PREPARATION OF LIQUID SMOKE FOR THE  
DETERMINATION OF CADMIUM AND SODIUM**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Éder Lisandro de Moraes Flores

**MEDIANEIRA**

**2025**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**PAULO SERGIO DO NASCIMENTO**

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE  
REVERSA PARA PREPARO DE AMOSTRA DE FUMAÇA LÍQUIDA PARA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E SÓDIO**

Trabalho de conclusão de curso apresentada como  
requisito parcial para conclusão do curso de  
Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná (UTFPR) – Campos Medianeira.

Data de aprovação: 12/fevereiro/2025

---

Éder Lisandro de Moraes Flores  
Professor Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campos Medianeira

---

Marcos André Bechlin  
Professor Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campos Medianeira

---

Odair Donizete Leite  
Professor Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campos Medianeira

**MEDIANEIRA**

**2025**

Dedico este trabalho as minhas  
filhas Allana Júlia do  
Nascimento e Eloah Tonini do  
Nascimento, pelos momentos  
de ausência.

## **AGRADECIMENTOS**

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

Aos meus colegas de sala, André Luis Freitas de Amorim estagiário do laboratório de analítica.

A Secretaria do Curso, pela cooperação.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

Se alguém ama o mundo, o amor do Pai não está nele. Porque tudo que há no mundo, a concupiscência da carne, a concupiscência dos olhos e a soberba da vida, não vem do Pai, mas sim do mundo.

(João 2-15).

## RESUMO

O uso da fumaça líquida como alternativa à fumaça tradicional tem se popularizando pela maior praticidade e controle sobre os processos industriais, especialmente na preservação e aromatização de alimentos, no entanto, a formulação de fumaça líquida a base de óleo levanta preocupações sobre possível contaminação por compostos inorgânicos durante seu processo de produção ou aplicação. Neste estudo, foi desenvolvido um método de preparação de amostras que envolve a técnica de microextração dispersiva líquido-líquido em fase reversa (RP-DLLME). O processo de RP-DLLME compreende as seguintes etapas: aquecimento da amostra, adição rápida de uma mistura contendo dispersor e extrator, agitação para aumentar a eficiência da extração, separação das fases, coleta da fase aquosa e determinação dos analitos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Após a etapa de RP-DLLME, foram recuperados analitos da fase aquosa dos elementos, cádmio e sódio, nas amostras de fumaça líquida a base de óleo. Foram conduzidos testes para determinar as melhores condições de extração dos analitos, avaliou a proporção e volume do solvente n-propanal como dispersor, 800 $\mu$ L (v.v<sup>-1</sup>) e extrator HNO<sub>3</sub>, 200 $\mu$ L (v.v<sup>-1</sup>), concentração 0,5 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> e volume da proporção entre dispersor e extrator 1000 $\mu$ L (v.v<sup>-1</sup>), temperatura de aquecimento do banho Maria 75°C á 15 minutos, tempo de agitação manual, 15 segundos e centrifugação 10 minutos á 5600 rpm. Após a otimização das condições, o método proposto foi aplicado, para determinar cádmio e sódio em partes por milhão para analisar os analitos em amostra de fumaça líquida a base de óleo utilizado em massas.

Palavras-chave: defumação; fumaça líquida a base de óleo; microextração líquido-líquido dispersiva.

## ABSTRACT

The use of liquid smoke as an alternative to traditional smoke has become popular due to its greater practicality and control over industrial processes, especially in the preservation and flavoring of food, however, the formulation of oil-based liquid smoke raises concerns about possible contamination by inorganic compounds during its production process or application. In this study, a sample preparation method will be developed that involves reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME). The RP-DLLME process comprises the following steps: sample heating, rapid addition of a mixture containing disperser and extractor, agitation to increase extraction efficiency, phase separation, aqueous phase collection, and determination of analytes by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). After the RP-DLLME step, the presence of cadmium and sodium in the oil-based liquid smoke samples was analyzed. Tests were conducted to determine the best condition and volume analyte of the solvent n-propranol as disperser used  $800\mu\text{L}$  ( $\text{v.v}^{-1}$ ), and extractor, extractor  $\text{HNO}_3$ ,  $200\mu\text{L}$  ( $\text{v.v}^{-1}$ ), concentration  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$  and volume ratio between dispersant and extractor was  $1000\mu\text{L}(\text{v.v}^{-1})$ , water bath heating temperature  $75^\circ\text{C}$  for 15 minutes manual stirring time, agitation time 15 seconds and centrifugation 10 minutes at 5600 rpm. After the optimization of the conditions, the proposed method was applied, to determine cadmium and sodium in parts per million to analyze the analytes in a liquid smoke sample used in pasta.

Keywords: smoking; oil-based liquid smoke; dispersive liquid-liquid microextraction.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Procedimento geral para DLLME.....20**  
**Figura 2 - Amostra de fumaça líquida em tubos de ensaio após centrifugação...40**

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico1- Ensaio de recuperação para avaliação da proporção de solvente Dispensor.....</b>	<b>34</b>
<b>Gráfico 2- Ensaio de concentração de HNO<sub>3</sub> na fase extratora .....</b>	<b>37</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições instrumentais do equipamento absorção atômica.....	29
Tabela 2 - Parâmetros definidos para RP-DLLME de fumaça líquida para Determinação de Cd e Na.....	41
Tabela 3 - Limites de Detecção e Quantificação do método proposto.....	43
Tabela 4 - Coeficiente de correlação Linear, Equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Cd e Na.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CRM	Material Certificado de referência do inglês, <i>Certified Reference Material</i>
DLLME	Microextrção Líquido-Líquido Dispersiva do inglês, <i>dispersive liquid-liquid microextractio</i>
RSD	Desvio Padrão Relativo
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do Inglês <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
IARC	Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Câncer
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
RDC	Resolução Da Diretoria Colegiada
RP-DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Fase Reversa, do inglês <i>Reversed Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>
RPM	Rotação por Minuto
UTFPR	Universidade Federal Tecnológica do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>14</b>
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
<b>4.1 Defumação.....</b>	<b>16</b>
4.1.1 Fumaça Líquida a base de óleo .....	16
4.1.2 Sódio.....	17
4.1.3 Cádmió .....	17
4.1.4 Resolução da diretoria colegiado (RDC) N° 27.....	18
<b>4.2 Métodos de preparo de amostra (RP- DLLME) .....</b>	<b>18</b>
4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) .....	19
4.2.2 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME).....	20
<b>4.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).....</b>	<b>21</b>
<b>4.4 Química Verde .....</b>	<b>22</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Instrumentação.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2 Reagentes, Materias E Solução De Referência .....</b>	<b>24</b>
<b>5.3 Determinação Dos Parâmetros De Influência Para Rp-Dllme.....</b>	<b>26</b>
5.3.1 Avaliação do solvente dispersor .....	27
5.3.2 Concentração do solvente extrator .....	27
5.3.3 Tempo de agitação .....	27
5.3.4 Temperatura do banho .....	28
5.3.5 Tempo de centrifugação .....	28
<b>5.4 Condições Para Determinação De Cd E Na Por Espectrometria De Absorção Atômica Com Chama (FAAS) .....</b>	<b>29</b>
5.4.1 Calibração do equipamento .....	29
5.4.2 Análise estatística.....	30
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>31</b>

<b>6.1 Parâmetros Estabelecido Para Análise.....</b>	<b>31</b>
<b>6.2 Avaliação Dos Parâmetros De Extração Empregando RP-DLLME .....</b>	<b>31</b>
6.2.1 Determinação do solvente dispersor .....	32
6.2.2 Determinação da proporção do dispersor da fase extratora .....	33
6.2.3 Determinação da concentração do solvente extrator .....	35
6.2.4 Determinação da temperatura da amostra.....	38
6.2.5 Determinação do Tempo de agitação .....	39
6.2.6 Determinação do tempo de centrifugação .....	40
<b>6.3 Condições Para Aplicações De RP-DLLME Em Fumaça Líquida.....</b>	<b>41</b>
<b>7 CONSIDERAÇÃO FINAIS.....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A fumaça líquida é um produto amplamente utilizado na indústria alimentícia como alternativa aos processos tradicionais de defumação. É obtido pela condensação dos vapores liberados pela queima da madeira, que são capturados e dissolvidos em um álcali líquido. As formulações à base de óleo, em especial, têm recebido atenção devido à sua capacidade de serem aplicadas em produtos com maior teor de gordura, permitindo melhor adesão de compostos aromáticos e melhor preservação do sabor (Oliveira, 2018).

A fumaça líquida à base de óleo oferece diversas vantagens em comparação com a versão à base de água, destacando-se pela distribuição mais uniforme de compostos voláteis e maior solubilidade em alimentos ricos em lipídios. Essa formulação tem o potencial de revolucionar o processo de defumação na indústria de carnes, aumentando a eficiência da defumação e minimizando a perda de compostos essenciais que conferem sabor e aroma aos produtos, (Oliveira, 2018). Com o uso de óleo como veículo, os sabores defumados se fixam de maneira mais eficaz, resultando em um produto final de qualidade superior. No entanto, é importante considerar as preocupações relacionadas à possível contaminação por compostos inorgânicos durante as etapas de extração e emulsificação da fumaça. Esses riscos exigem atenção e controle rigoroso nas práticas de produção, a fim de garantir a segurança alimentar e a qualidade dos produtos finais, equilibrando inovação e responsabilidade na indústria.

Neste trabalho, propomos o desenvolvimento de um método analítico que utiliza a técnica de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Fase Reversa (RP-DLLME) em conjunto com a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Essa abordagem analítica é amplamente utilizada para determinar a concentração de elementos inorgânicos em amostras. O foco da pesquisa será a quantificação dos teores de cádmio e sódio em baixas concentrações nas amostras de fumaça líquida à base de óleo. A combinação dessas técnicas permitirá uma análise sensível e eficiente, contribuindo para a segurança e qualidade dos produtos alimentícios que utilizam esse tipo de fumaça.

Ao adotar esse método, as empresas podem assegurar não apenas a qualidade de seus produtos, mas também a segurança dos consumidores e a preservação do meio ambiente utilizando os princípios da química verde. O

cumprimento rigoroso das normas estabelecidas é essencial para o bom funcionamento dos processos industriais e para a reputação das empresas no mercado.

## **2 JUSTIFICATIVA**

A busca por alternativas aos métodos tradicionais de defumação de alimentos continua se intensificando, principalmente com a crescente demanda por alimentos com características sensoriais diferenciadas (como sabor e aroma) sem comprometer a saúde do consumidor.

Embora amplamente utilizada, a fumaça tradicional gera compostos potencialmente tóxicos, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), associados a riscos à saúde, incluindo câncer. Nesse contexto, a fumaça líquida à base de óleo surge como uma alternativa inovadora e viável para a indústria alimentar. Essa formulação mantém as mesmas propriedades sensoriais da fumaça tradicional, mas produz uma quantidade significativamente menor de compostos prejudiciais à saúde. Além de ser uma opção mais segura, a fumaça líquida permite um controle mais preciso na aplicação em produtos alimentícios, reduzindo desperdícios e garantindo uma distribuição de sabor mais uniforme. Essa característica é particularmente benéfica na produção de carnes e outros alimentos, onde a consistência do sabor é fundamental. Assim, a fumaça líquida à base de óleo não apenas melhora a segurança alimentar, mas também oferece uma solução eficiente para atender às crescentes demandas por produtos mais saudáveis e de qualidade superior.

A determinação da contaminação por sódio (Na) e cádmio (Cd) em matrizes oleosas de fumaça líquida é essencial para garantir a segurança do produto e a sua conformidade com as normas regulatórias da AVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que regulamenta os limites de contaminação para cádmio que é altamente tóxico, o limite permitido para alimentos geralmente varia entre 0,01 a 0,05 mg/kg. Por outro lado, o Sódio não é tóxico em pequenas quantidades, mas sua presença excessiva pode afetar a qualidade sensorial do produto.

Outro fato importante é que a base oleosa da fumaça líquida ajuda a se dissolver melhor em alimentos gordurosos, ampliando assim as possibilidades de seu uso na indústria alimentícia. Além de reduzir o impacto ao meio ambiente em

comparação aos métodos tradicionais de defumação, que consomem grande quantidade de madeira e liberam poluentes na atmosfera, a facilidade de armazenamento e transporte desse tipo de fumaça é um fator que favorece sua adoção nos processos industriais.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Desenvolver e aplicar um método de determinação da concentração de cádmio e sódio em amostras de fumaça líquida a base de óleo, empregando a técnica RP-DLLME e posterior determinação por espectrometria de absorção por chama.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- a) Estudar a massa adequada a ser utilizada da amostra;
- b) Selecionar o solvente dispersor e o volume necessário no processo;
- c) Determinar solvente extrator e a sua concentração;
- d) Apurar o tempo necessário para reações, temperatura da amostra, agitação e centrifugação.
- e) Estabelecer parâmetros operacionais do equipamento e definir padrões de referência para construção da curva de calibração;
- f) Determinar a concentração de cádmio e sódio nas amostras de fumaça líquida a base de óleo.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Defumação

Como afirmado por (Smith *et al.*, 2006), a fumaça líquida é composta por uma combinação intrincada de ácidos orgânicos, fenóis, carbonilas e álcoois, que desempenham um papel no sabor, na cor e nas propriedades antimicrobianas do produto. Esses ingredientes são responsáveis pelo efeito conservante da defumação que os alimentos têm. Os fenóis também têm uma forte atividade antioxidante e antimicrobiana, tornando-os ideais para preservar carnes e produtos cárneos.

Além de suas qualidades sensoriais, a fumaça líquida oferece benefícios tecnológicos ao processo de defumação convencional, incluindo maior controle sobre a intensidade do sabor e menor emissão de poluentes. Isso se deve ao fato de que a fumaça líquida é um produto purificado, livre de compostos tóxicos como alcatrões, que normalmente são produzidos no processo de defumação tradicional. No entanto, (Götz *et al.*, 2010), discutem as vantagens tecnológicas da fumaça líquida em relação ao processo de defumação tradicional, incluindo maior controle sobre a intensidade do sabor e menor emissão de poluentes. Isso ocorre porque a fumaça líquida é um produto purificado, livre de substâncias tóxicas.

#### 4.1.1 Fumaça Líquida a base de óleo

A fumaça líquida à base de óleo é uma mistura de compostos voláteis produzidos pela queima controlada de madeira que são capturados e dissolvidos em uma matriz oleosa. Fenóis, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas são os componentes que criam os aromas, cores e sabores comuns da defumação. A base oleosa, em particular, aumenta a solubilidade desses elementos em alimentos ricos em lipídios e também aumenta a estabilidade e a preservação do produto, (Santos, 2019).

Embora a fumaça líquida à base de óleo seja amplamente utilizada na indústria alimentícia devido à sua capacidade de defumar produtos ricos em gordura, há preocupações sobre seus possíveis efeitos prejudiciais à saúde. A principal preocupação é a presença de compostos tóxicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e outros resíduos potencialmente nocivos produzidos durante o processo de queima da madeira, a emulsificação em óleo pode, em alguns casos,

aumentam a solubilidade de compostos orgânicos e inorgânicos, que não são completamente removidos durante o processo de purificação, o que pode representar um risco à saúde quando consumidos em grandes quantidades, (Lima, 2020).

Além disso, o consumo prolongado de alimentos defumados com esse tipo de fumaça pode causar o acúmulo de substâncias carcinogênicas no corpo. No entanto, estudos mais aprofundados ainda precisam ser feitos para determinar os níveis seguros de consumo, (Lima, 2020).

#### 4.1.2 Sódio

O sódio (Na) é amplamente encontrado em uma variedade de fontes naturais e processadas e é um dos minerais mais comuns em nossas dietas. Na natureza, o sódio ocorre principalmente na forma de cloreto de sódio (sal de cozinha), encontrado na água do mar e em depósitos minerais subterrâneos (Silva, 2016).

O sódio ocorre naturalmente em alimentos como leite, beterraba e aipo, embora em concentrações relativamente baixas. Porém, não há estudo relatos na literatura de trabalhos para monitoramento de sódio nesta matriz oleosa de fumaça líquida, com esse objetivo, a maior parte do sódio consumido hoje provém de alimentos processados, como carnes curadas, queijos, pães e produtos das indústrias alimentícias, pois o sal e outros compostos contendo sódio são adicionados durante processamento (Silva,2016). Mais de 70% da ingestão de sódio da população provém de alimentos industrializados, destacando a necessidade de aumentar a conscientização da indústria alimentícia para reduzir o uso de sódio.

#### 4.1.3 Cádmiio

O cádmio (Cd) é um metal pesado que ocorre naturalmente na crosta terrestre e é liberado no meio ambiente por meio de processos naturais, como erosão e erupções vulcânicas, bem como por atividades humanas, como mineração, fundição de metais e uso de fertilizantes fosfatados. O cádmio é conhecido por sua toxicidade e seu esgotamento ao longo do tempo, apresenta um lento processo de degradação no meio ambiente podendo persistir por anos no solo e na água, sendo absorvido pelas plantas e entrando na cadeia alimentar. É considerado um importante poluente ambiental devido à sua capacidade de acumulação nos organismos (Souza, 2018).

O metal é amplamente encontrado em alimentos como grãos, hortaliças e frutos do mar, principalmente devido à contaminação do solo e da água causada pelas atividades industriais. O cádmio é classificado como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), e a exposição a longo prazo tem sido associada a doenças renais, danos aos ossos e pulmões e à interferência no metabolismo de nutrientes essenciais, como o cálcio e zinco (Costa, 2017).

O cádmio é um dos metais de maior preocupação do ponto de vista ambiental e de saúde pública devido à sua persistência no meio ambiente e à sua capacidade de bioacumulação, tornando a exposição prolongada ao cádmio um risco significativo para a saúde humana (Souza, 2018). O monitoramento de cádmio é essencial para segurança alimentar, pela ampla utilização da fumaça líquida na indústria alimentícia para conferir sabor de defumação, a contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos aceitável pela legislação que pode ser por meio do tipo de madeira utilizada.

#### 4.1.4 Resolução da diretoria colegiada (RDC) Nº 27

Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 27, de 9 de agosto de 2010, da ANVISA, (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que estabelece regulamentos técnicos relativos à classificação, registro, rotulagem e comercialização de aditivos alimentares e auxiliares técnicos permitidos em alimentos.

Em relação à Fumaça Líquida à base de óleo, a RDC nº 27/2010 regulamenta os aditivos alimentares, inclusive aromatizantes, como a fumaça líquida. A fumaça líquida é usada como agente aromatizante para conferir um sabor defumado aos alimentos sem expô-los diretamente ao processo tradicional de defumação. O produto é obtido através da condensação da fumaça produzida pela queima controlada de madeira selecionada e pode ser aplicado em diversos tipos de produtos alimentícios como carnes, queijos e produtos industrializados. Uma variação dessa substância é a fumaça líquida à base de óleo, onde o óleo serve como veículo para dispersar o aroma. No entanto, para garantir a segurança alimentar e a conformidade com os limites estabelecidos pela ANVISA para o uso de substâncias em alimentos, todos os aditivos, incluindo fumaça líquida, devem ser usados de acordo com as regulamentações específicas.

## 4.2 Métodos Preparo de Amostra (RP- DLLME)

Os solventes extrator e dispersante devem ser escolhidos com base na solubilidade do analito de interesse. Assim, o solvente extrator deve ser imiscível com a fase aquosa e ter afinidade com analito. Já o solvente dispersante deve ser miscível com a fase aquosa e imiscível com o solvente extrator (Lourenço *et al.*, 2019), sendo importante considerar a toxicidade e a volatilidade dos solventes.

Amostra deve ser preparada de acordo como tipo de matriz e o analito de interesse, podendo envolver a extração de compostos interferentes (Kalschne *et al.*, 2020) a diluição da amostra ou filtragem e para remover partículas sólidas, para garantir que amostra esteja homogênea antes da extração.

Durante a formação da emulsão, um solvente de extração e dispersante é adicionado a uma amostra aquosa, contendo o analito de interesse, a agitação deve ser vigorosa da mistura até se formar uma emulsão, a agitação pode ser feita manualmente ou auxílio de um agitador magnético, em seguida a separação da fase aquosa é pelo método de centrifugação (Luiz; Maciel; Lanças, 2015) em velocidade e tempo adequados à separação de fases, a centrifugação também auxilia na concentrar os analitos da fase extratora.

A fase extratora, contendo o analito, é transferida para um recipiente adequado para remover o solvente dispersor. A evaporação pode ser realizada por meio de banho-maria rotativo ou por outros métodos de evaporação (Kalschne *et al.*, 2020).

É importante ressaltar que as condições experimentais, como a proporção dos solventes, extrator e dispersante, pH da amostra, tempo de agitação e a velocidade de centrifugação, devem ser otimizadas para cada sistema analítico específico. Além disso, é necessário validar essas condições para garantir a precisão e exatidão dos resultados obtidos (Martins *et al.*, 2012).

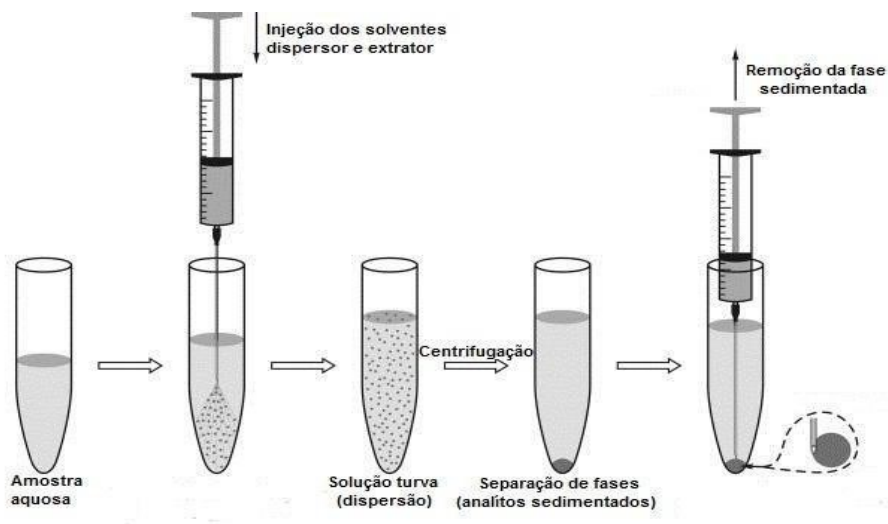
### 4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

Microextração dispersiva líquido-líquido (DLLME, do inglês Dispersive Liquid-Liquid Microextraction) é uma técnica de preparação de amostras introduzida em 2006 por Rezaee *et al.*, com o objetivo de concentrar analitos orgânicos a partir de matrizes aquosas. Este método supera muitos procedimentos de extração, sendo de baixo custo, rápido e com potencial direto para extração em campo. Visa melhorar a

sensibilidade e remover eficientemente matrizes de interferência das amostras (Takashima, 2017).

DLLME é um procedimento eficiente de preparação de amostras, conforme mostrado na Figura 1. O procedimento é feito em um tubo de ensaio, com água bidestilada, solvente dispersor, solvente extrator e a amostra. Esta mistura é agitada, até formando uma solução turva, logo após a solução é centrifugada para separação das fases. A fase sedimentada contendo os analitos é extraída por uma micro-seringa e pode ser submetida à determinação (Rezaee *et al.*, 2006). Esse método pode extrair uma ampla gama de amostras de analitos de diferentes matrizes em concentrações muito baixas. A metodologia requer uma quantidade menor de solvente e é altamente eficiente e econômica. (Martins *et al.*, 2012a). A diferença entre RP-DLLME (*Reversed Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) e DLLME (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) está relacionada principalmente ao modo como os solventes são utilizados e à fase de extração, geralmente é orgânica e imiscível com a fase aquosa, e os analitos se distribuem entre as duas fases.

**Figura 1 - Procedimento geral para DLLME.**



**Fonte: Adaptado de Zgola-Grześkowiak e Grześkowiak (2011).**

#### 4.2.2 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)

A utilização da RP-DLLME é um método simples e eficiente, pois reduz de maneira significativa o uso de solvente, gerando menos resíduos. Este método

permite a pré-concentração eficiente de compostos em amostras complexas (Lourenço *et al.*, 2019). Isso possibilita a análise de compostos em concentrações muito baixas, sendo possível encontrar na literatura estudos sobre diferentes matrizes em amostras como alimentos, águas residuais, amostras biológicas, biodiesel, pesticidas, produtos farmacêuticos, metais pesados e outros poluentes orgânicos e inorgânicos (Martins *et al.*, 2012).

A microextração em fase reversa RP-DLLME pode ser realizada com solventes polares e apolares. A escolha do solvente extrator depende do tipo de analito a ser extraído e da matriz da amostra. Se o analito for mais polar, solventes polares como acetonitrila, metanol ou etanol podem ser usados como fases extratoras, pois têm maior afinidade com solutos polares, facilitando a extração desses analitos da matriz aquosa.

Por outro lado, se o analito for mais apolar, solventes apolares como clorofórmio, diclorometano, clorobenzeno, tetracloreto de carbono e tetracloroetileno podem ser empregados como fases extratoras (Lin *et al.*, 2011). Esses solventes apresentam maior afinidade por solutos apolares, tornando-se mais eficientes para extrair analitos menos polares. Independentemente do solvente extrator escolhido, a técnica DLLME em fase reversa envolve a formação de uma emulsão com a amostra aquosa por meio do agente de dispersão, seguida pela centrifugação para separar as fases.

### **4.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS)**

A espectrometria de absorção atômica (AAS do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*) é um método analítico amplamente utilizado para determinar elementos em diversas matrizes (Thomas, 1999). Nesta técnica, a radiação eletromagnética é absorvida por átomos específicos em diferentes estados de energia. A quantidade de radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração do elemento presente na amostra. Segundo Welz e Sperling (1999), a tecnologia FAAS apresenta as vantagens de alta seletividade e sensibilidade na análise de metais em concentrações traço. O processo de atomização ocorre em chama, geralmente ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno, onde uma amostra líquida é introduzida e convertida em vapor atômico. A radiação emitida por uma lâmpada de cátodo oco para cada elemento,

passa pela chama e é parcialmente absorvida pelos átomos presentes. Desta forma a intensidade da radiação será reduzida e correlacionada com a concentração do elemento da amostra.

Também amplamente utilizada em análises de rotina em diversas áreas, incluindo biológicas, ambientais, geológicas, tecnológicas e alimentícias. A precisão dos resultados obtidos por essa técnica é essencial para garantir a qualidade e segurança de diversos produtos.

Os dois tipos de atomizadores mais utilizados em AAS são o de chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) é a técnica mais amplamente utilizada para análise elementar em níveis de mg/L, enquanto a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) é empregada para determinações em baixas concentrações de µg/L (Krug *et al.*, 2004). Além disso, oferece a possibilidade de análises mais rápidas e eficientes, permitindo a quantificação simultânea de vários elementos em uma amostra. Isso pode ser especialmente útil em indústrias que precisam processar um grande número de amostras em um curto período de tempo.

A técnica baseia na medida da absorção de intensidade da radiação eletromagnética por átomos gasosos, no estado fundamental. O elemento de interesse absorve a radiação incidente, proveniente de uma fonte de radiação primária que pode ser uma lâmpada de cátodo oco, ou uma lâmpada de descarga sem eletrodo, num comprimento de onda específico, que é selecionado por um monocromador, (Welz; Sperling, 1999).

#### **4.4 Química Verde**

O conceito de química verde foi proposto por Paul Anastas e John Warner na década de 1990 e, desde então, tem sido amplamente adotado pela comunidade científica. Anastas e Warner (1998) enfatizaram que a química verde visa prevenir a formação de resíduos e a produção de substâncias tóxicas durante a síntese química. Os autores acreditam que a química verde deve priorizar o uso de matérias-primas renováveis, minimizar o consumo de energia e utilizar solventes mais seguros e menos poluentes.

A química verde, também conhecida como química sustentável, é uma abordagem filosófica e científica que visa desenvolver processos químicos mais seguros, adotando uma abordagem integrada que abrange todas as etapas dos processos químicos. Do design molecular à produção em escala industrial, são necessárias tecnologias e ferramentas como a síntese catalítica, o uso de solventes alternativos (Dupont, 2000), o uso de energias renováveis e a reciclagem de resíduos químicos.

Essa abordagem visa reduzir ou eliminar a formação de resíduos perigosos e minimizar os riscos associados ao uso de substâncias químicas (Prado, 2003). Além disso, a química verde se esforça para otimizar o uso de recursos como água e energia renovável. Diversas empresas comprometeram-se a adotar os princípios da química verde em suas operações, visando reduzir o impacto ambiental de seus produtos e processos.

A microextração, como a RP-DLLME (microextração dispersiva líquido-líquido de fase reversa) é um método que segue os princípios da química verde, pois visa reduzir o uso de solventes orgânicos e minimiza o desperdício durante a extração dos analitos. Esse método apresenta diversas vantagens, como a redução do volume de reagentes e, assim, a redução do impacto ambiental e da exposição a substâncias tóxicas. Métodos que utilizam microextração, como RP-DLLME, são considerados consistentes com os princípios da química verde porque utilizam quantidades reduzidas de contaminantes na preparação da amostra. (MOREANO et al., 2016). Lourenço (2016), utilizou dos princípios da química verde em seu estudo aplicando a RP-DLLME na recuperação de Na, K, Ca e Mg em amostra de biodiesel, explorando no contexto de química verde, mostrando como a miniaturização de processo e a redução de reagentes tóxicos são essências para o desenvolvimento sustentável de métodos analíticos.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Instrumentação

A pesagem das amostras foi realizada em uma balança de precisão (Marte, modelo AW 220, Brasil), com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g. O aquecimento das amostras foi conduzido em um banho maria (Nova Instruments, modelo NI 1215), com capacidade de 3 L e ajuste de temperatura variável (7 a 100 °C).

A separação de fases foi realizada em uma centrífuga Cientec, modelo CT5000R, que possui capacidade para 12 tubos de 15 ml e atinge uma velocidade máxima de 5600 rpm. Essa centrifugação é crucial para a separação eficiente dos analitos desejados, como sódio e cádmio, garantindo que os compostos sejam devidamente concentrados na fase aquosa. A determinação desses elementos foi feita utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama, Varian modelo AA 240-FS. Este equipamento opera com base no princípio da absorção de radiação e permite uma taxa de aspiração contínua de 4,0 ml min<sup>-1</sup>, otimizando a análise. Foram empregadas lâmpadas de cátodo oco, com as correntes ajustadas conforme as recomendações do fabricante, assegurando resultados precisos e confiáveis. A combinação dessas técnicas e equipamentos proporciona um método robusto para a análise de traços de analitos em amostras, refletindo uma abordagem rigorosa e bem estruturada.

### 5.2 Reagentes, Materiais E Soluções De Referência

Para os procedimentos de preparo de soluções e lavagem de vidrarias, foi utilizada água ultrapura (Gehaka, Brasil) com resistividade inferior a 18,2  $\Omega$  cm<sup>1</sup>, acoplado com um equipamento de sistema de osmose reversa (modelo OS 10 LX, Gehaka, Brasil). No procedimento de RP-DLLME e para o preparo das soluções foi utilizadas micropipetas automáticas (Kasvi, modelo Basic K1-1000B), com volumes variáveis entre 100-1000  $\mu$ L.

Durante as etapas de preparo da amostra, que incluem pesagem, aquecimento em banho-maria, adição de solventes e centrifugação, foi utilizados tubos de polipropileno de 15 ml da marca Sarstedt. Esses tubos possuem fundo

cônico, o que facilita a coleta e separação dos líquidos, além de serem equipados com tampa de rosca, garantindo um fechamento seguro durante as manipulações. A escolha desses tubos é fundamental para a integridade do processo, pois são projetados para suportar as condições de centrifugação, evitando contaminações e perdas de amostra. Essa padronização contribui para a eficácia e confiabilidade das análises realizadas.

A calibração do espectrômetro de absorção atômica utilizará soluções de referência aquosa individuais com  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de sódio (Na) da marca Specsol® (Brasil). Para construir a curva de calibração, foram preparadas soluções com concentrações variando de  $0,5$  a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para cada analito, utilizando diluições sucessivas a partir de uma solução mista de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Essa abordagem permite obter pontos precisos na curva, essencial para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos. O controle rigoroso das concentrações é fundamental para a validação dos métodos analíticos e para a precisão das medições realizadas no espectrômetro.

Todos os materiais empregados no experimento passarão por um rigoroso processo de lavagem e descontaminação, utilizando uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 10% ( $v/v^{-1}$ ), preparada a partir de  $\text{HNO}_3$  P.A. (65%, Neon, Brasil). Essa etapa é crucial para eliminar qualquer contaminação que possa interferir nos resultados analíticos. Após a descontaminação, os materiais serão secos em temperatura ambiente, garantindo que não haja resquícios da solução ácida. Este procedimento assegura a integridade e a precisão dos dados obtidos, contribuindo para a confiabilidade dos resultados do experimento. A preparação cuidadosa dos materiais é um passo essencial na análise química.

No método de RP-DLLME, foi utilizado ácido  $\text{HNO}_3$  P.A. (65%,  $d = 1,39 \text{ g mL}^{-1}$ , Sigma-Aldrich) como solvente extrator, fundamentais para a eficácia do processo de extração. Para a dispersão dos solventes, foi empregado o n-propanol P.A. (99%, Sigma-Aldrich) em diferentes proporções, permitindo otimizar a interação entre as fases. A escolha cuidadosa dos solventes é crucial para a eficiência da extração, garantindo melhores resultados analíticos e uma separação eficaz dos compostos de interesse na amostra analisada.

Os ensaios de recuperação foram conduzidos por meio da fortificação da matriz com soluções de referência mono-elementares, especificamente em fumaça líquida à base de óleo (SpecSol, Brasil), na concentração de  $100 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os

elementos analisados foi sódio e cádmio, cuja adição à matriz é essencial para avaliar a eficiência do método analítico utilizado. Esse procedimento permitirá verificar a precisão e a exatidão dos resultados obtidos, além de identificar possíveis perdas durante as etapas de análise. A fortificação da matriz é um passo fundamental para garantir a confiabilidade e a robustez das análises realizadas.

Para garantir a veracidade dos resultados foi utilizado, em todas as análises, o material certificado de referência (CRM, do Inglês, *Certified Reference Material*) de água modelo “EnviroMAT EP-H-3” (SCP Science, Canadá).

### 5.3 Determinação Dos Parâmetros De Influência Para RP-DLLME

Os principais parâmetros de influência na etapa de preparo de amostra empregando RP-DLLME foi estudado e ajustado de forma a obter extrações quantitativas e com boa precisão dos analitos cádmio, e sódio. Para cada um dos parâmetros estudados, foram realizados ensaios de recuperação devido à baixa concentração dos analitos nas amostras. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata, totalizando 3 amostras de fumaça líquida com adição de padrão Specsol® a uma concentração final de 1,000 µg g<sup>-1</sup> de cada um dos analitos, e 2 amostras de fumaça líquida sem adição de analitos para cada uma das condições testadas. Os resultados dos ensaios foram calculados de acordo com a equação 1, e os resultados dos testes foram expressos em % de recuperação.

$$\text{Recuperação em \%} = \frac{C1-C2}{C3} \times 100$$

Em que:

C1 é a concentração final da amostra com adição do analito,

C2 é a concentração pré-existente na amostra antes da adição do analito, C3 é o valor de analito adicionado na amostra.

Como procedimento inicial foi estabelecidas as seguintes condições, com base em trabalhos anteriores: uso de 10 g da amostra, 15 min de aquecimento (75 ± °C), adição de 1000 µL de mistura dispersor/extrator contendo 300 µL de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>

como extrator e 700  $\mu\text{L}$  n-propanol como solvente dispersor, agitação manual 15 s e centrifugação por 10 min a 5600 rpm.

### 5.3.1 Avaliação do solvente dispersor

Nesta avaliação, foi utilizado n-propanol como agente dispersor na etapa de RP-DLLME. A proporção desse dispersor em relação ao solvente extrator foi ajustada para otimizar a eficiência da extração. As misturas dos solventes foram testadas em diferentes proporções, especificamente 60:40, 70:30 e 80:20 (v:v<sup>-1</sup>), permitindo uma análise comparativa do desempenho em cada condição. Essa abordagem é essencial para identificar a combinação ideal que maximize a recuperação dos analitos desejados. A avaliação das diferentes proporções ajudará a entender melhor o impacto dos solventes na eficácia do método de extração, garantindo resultados mais confiáveis.

### 5.3.2 Concentração do solvente extrator

Foi avaliado o uso de  $\text{HNO}_3$  como extrator, visando ajustar as melhores condições para a extração dos analitos, com base nos resultados dos ensaios de recuperação. Foram realizados estudos experimentais com concentrações de 0; 0,5; 1,0; e 1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de extrator. Além disso, os volumes da mistura de extrator e dispersor foram testados em variações de 60:40; 70:30 e 80:20. Essa abordagem permitirá identificar a combinação ideal que maximize a extração, proporcionando dados valiosos para otimizar o método analítico. A análise detalhada dessas variáveis é fundamental para garantir a eficácia do processo de extração.

### 5.3.3 Tempo de agitação

Neste estudo, foi avaliado o tempo de agitação de 15 segundos, utilizando métodos manual sem necessidade de utilização da agitação mecânica. Essa análise ajudará na eficácia de cada método na extração dos analitos, favorecendo melhor a otimização do processo. Os resultados contribuirão para aprimorar a metodologia de extração adotada.

Os resultados dos ensaios de recuperação foram fundamentais para selecionar a condição ideal que maximize a eficiência da extração dos analitos. A agitação manual, oferecerá uma visão abrangente sobre as melhores práticas para otimizar o processo. Esse ajuste garantirá que a recuperação de analitos, como cádmio e sódio, seja maximizada, contribuindo significativamente para a melhoria das técnicas analíticas aplicadas nas amostras de fumaça líquida. A obtenção de resultados confiáveis é crucial para assegurar a precisão das análises e a qualidade dos dados gerados.

#### 5.3.4 Temperatura da amostra

O experimento a temperaturas foi de 75°C no banho de água. Essa temperatura foi selecionada com base no ponto de ebulição do solvente dispersor utilizado, e 97 °C para o n-propanol.

A escolha das temperaturas de, 75 °C tem como objetivo otimizar a eficiência da microextração, assegurando que os solventes permaneçam em fase líquida durante o processo. Essa variação de temperaturas é crucial, o aquecimento do sistema pode reduzir a viscosidade dos solventes envolvidos, favorece a dispersão da fase extratora na fase aquosa, que permitirá avaliar seu impacto na extração dos compostos-alvo. Com isso, foi possível identificar a temperatura ideal que maximiza a recuperação dos analitos, como cádmio e sódio, presentes na amostra de fumaça líquida. Esse estudo é fundamental para aprimorar as metodologias analíticas, resultando em melhores práticas de extração e na obtenção de resultados mais precisos e confiáveis.

#### 5.3.5 Tempo de centrifugação

Foi ajustado o tempo de centrifugação de, 10 minutos para avaliar sua eficácia na recuperação de analitos. Além disso, as amostras não centrifugadas foram analisadas para permitir uma comparação direta, proporcionando insights sobre a necessidade e a eficiência do processo de centrifugação na extração dos compostos-alvo.

Essa abordagem permitirá compreender melhor o impacto da centrifugação na separação dos analitos desejados e na eficiência do processo de extração. O

tempo ideal que maximiza a recuperação de compostos, como cádmio e sódio, nas amostras de fumaça líquida. Os dados obtidos não só esclarecerão a eficácia da centrifugação, mas também auxiliarão na otimização dos procedimentos analíticos utilizados. Essa avaliação é essencial para aprimorar as técnicas de extração e garantir resultados mais precisos, contribuindo significativamente para a qualidade das análises em pesquisas futuras.

#### 5.4 Condições Para Determinação De Cd E Na Por Espectrometria De Absorção Atômica Com Chama (FAAS)

Para a determinação dos metais Cd e Na utilizou-se as condições recomendadas pelo fabricante do FAAS (Varion), sendo realizado alguns ajustes para melhores condições de medição. O método de absorção atômica foi utilizado para a realização das determinações de cádmio com a utilização da lâmpada, já para sódio o método é feito por emissão atômica sem a utilização da lâmpada de cátodo oco, sendo assim utilizou-se como combustível o gás acetileno (White Martins), pureza 99,8%) e como oxidante o ar comprimido. As condições e parâmetros instrumentais a serem seguidos, podem ser conferidos na tabela 1 demonstrado abaixo.

**Tabela 1 - Condições instrumentais do equipamento absorção atômica**

<b>Parâmetros</b>	<b>Cd</b>	<b>Na</b>
Comprimento de onda (nm)	228,0	589,6
Fenda espectral (nm)	0,5	0,5
Corrente da Lâmpada (mA)	6,0	—
Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	10	10
Vazão de Acetileno (L.min <sup>-1</sup> )	2,2	2,2

**Fonte: Autoria própria (2025)**

##### 5.4.1 Calibração do equipamento

Para calibrar o equipamento no estudo de determinação de cádmio (Cd) e sódio (Na) utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, foram empregadas soluções preparadas. Essas soluções foram diluídas a partir de padrões de referência com adição de de ácido nítrico 0,5% (HNO<sub>3</sub>) concentrado, o que é uma prática comum para estabilizar os metais em solução e melhorar a

precisão dos resultados por minimizar interferências químicas e matriz. As concentrações escolhidas para a curva de calibração abrangeram uma faixa adequada de 0,5 a 2,0 mg/L tanto para cádmio quanto para sódio, permitindo assim a criação de uma relação linear entre a concentração e a intensidade do sinal detectado pelo equipamento. Esta estratégia permite uma avaliação precisa da concentração dos metais nas amostras de fumaça líquida. A precisão no preparo das soluções de calibração é fundamental para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos, assegurando assim que as medições reflitam as concentrações reais das amostras.

#### 5.4.2 Análise estatística

Os dados do estudo foram organizados e acessíveis por meio do Microsoft Excel®, versão 365. Para garantir a robustez dos resultados, um nível de confiança de 95% foi estabelecido para todos os testes. Essa abordagem assegura a validade das análises e a confiabilidade das conclusões obtidas.

As análises estatísticas deste estudo foram realizadas com o software GraphPad InStat®, versão 3, proporcionando uma interpretação precisa dos dados coletados. Para comparar dois tratamentos, foi utilizado o teste t de Student, enquanto a análise de variância (ANOVA) foi aplicada para situações com três ou mais tratamentos. Para identificar diferenças significativas entre os grupos analisados, o teste de Tukey-Kramer complementar a ANOVA. Essa combinação de métodos estatísticos não apenas enriquece a análise, mas também assegura que as conclusões sejam mais confiáveis e robustas, permitindo uma melhor compreensão dos efeitos dos tratamentos sobre os analitos em estudo.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.1 Parâmetros Estabelecido Para Análise**

Os resultados obtidos para análise da fumaça líquida, SBR-2000 para massa, adquirido via mercado livre contendo como ingredientes, óleo de soja, extrato de fumaça e aroma. Os ensaios foram realizados pelo método RP-DLLME, utilizando os parâmetros já mencionado para fornecer melhores condições para extração e recuperação dos analitos, com base nos resultados obtidos pelo método de preparação da amostra.

Para testes iniciais foram pesados 10 g em três tubos de ensaios, logo após adicionado 1000µL de solvente extrator HNO<sub>3</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e dispersor n-propanol em seguida banho Maria 75°C, uma leve agitação manual e centrifugação 5600 rpm por 10 minutos após esses procedimentos foram realizados a separação das fases aferido a 5ml de água ultrapura e verificado por (F AAS) a presença de cádmio e sódio, nas análises nenhuma alteração foi encontrada. Em seguida foram pesadas 90 g de fumaça em recipiente, logo após foi adicionado o padrão Specsol® 1g sódio e cádmio e agitado manual, depois a massa da amostra foram divididas em 10 g em tubos de ensaio e os resultados dos testes foi e triplicata.

### **6.2 Avaliação dos Parâmetros De Extração Empregando RP-DLLME**

O desenvolvimento de métodos de extração eficientes são fundamentais para garantir resultados de alta qualidade na determinação de analitos em amostras complexas. No trabalho mencionado, procurou-se explorar diversos parâmetros que influenciam o processo de extração, com o objetivo de otimizar e melhorar a performance do método.

Vários parâmetros são fundamentais para o sucesso de um método de extração, e no caso específico da RP-DLLME, foram adotados como referência aqueles já estabelecidos na literatura científica. Dentre esses parâmetros, destaca-se o tipo de solvente extrator e dispersor, essenciais para a solubilização adequada do analito e para a eficiência na dispersão do solvente na matriz. A escolha do solvente extrator, com alta capacidade de solubilizar os analitos de interesse, e o solvente

dispersor, que facilita a distribuição uniforme do extrator, são cruciais para o sucesso da extração.

Além disso, o volume total do solvente dispersor e a concentração do solvente influenciam diretamente na eficiência do processo. A proporção correta entre o solvente de extração e o dispersor, assim como o volume utilizado de cada um, deve ser otimizada, já que um desequilíbrio pode levar a uma extração incompleta ou até a interferências. O tempo de agitação, o tempo de banho-maria e o tempo de centrifugação também são variáveis importantes a serem controladas, pois influenciam diretamente na separação das fases e na transferência dos analitos para a fase extratora.

### 6.2.1 Determinação do solvente dispersor

O método RP-DLLME tem se consolidado como uma ferramenta altamente eficaz para a extração de analitos de matrizes complexas. Um dos elementos-chave para o sucesso dessa técnica é a escolha do solvente dispersor, responsável por facilitar a dispersão do solvente de extração e, conseqüentemente, a extração eficiente dos analitos. Nesse contexto, com base na literatura o n-propanol foi utilizado devido à sua polaridade adequada, que permite a formação de emulsões estáveis e favorece a transferência de analitos da fase orgânica para a fase aquosa.

Estudos recentes, como os de Picoloto *et al.* (2022), confirmam que o uso de n-propanol em RP-DLLME melhora significativamente a seletividade e a recuperação dos analitos, especialmente em amostras complexas, como aquelas provenientes de ambientes ou alimentos. O n-propanol facilita a interação entre a amostra e o extrator, resultando em uma extração mais eficiente de compostos orgânicos e metais traço, elementos de grande importância tanto em análises ambientais quanto alimentícias. A boa recuperação dos analitos observada nas investigações de Picoloto *et al.* (2022) é um indicativo de que esse solvente é eficaz para melhorar a sensibilidade do método, aumentando a confiabilidade dos resultados obtidos.

A análise detalhada do solvente dispersor revela que a proporção do n-propanol diluído pode otimizar ainda mais o processo de extração. A principal função do dispersor é promover uma interação rápida e eficiente entre o extrator e a amostra, formando uma emulsão que favorece a transferência de analitos para a fase extratora. Essa interação é fundamental para garantir uma extração eficiente e, portanto, bons

resultados de recuperação. A escolha do n-propanol para essa tarefa baseia-se não apenas em suas propriedades físicas, como a temperatura de ebulição e a miscibilidade com amostras orgânicas e solventes extratores, mas também em sua capacidade de formar emulsões eficazes que permitem uma boa separação das fases.

Os testes realizados, incluindo a utilização do n-propanol como solvente dispersor em amostras de fumaça líquida, demonstraram a eficácia do método. A formação imediata de uma solução turva, seguida pela criação de microgotas, foi um indicativo claro de que o dispersor estava funcionando corretamente, promovendo a formação de uma emulsão estável e eficiente. Em particular, a opção que combinou n-propanol com ácido nítrico diluído obteve uma recuperação quase total dos analitos, com resultados próximos a 100%, o que atesta a eficiência do processo.

#### 6.2.2 Determinação da proporção do dispersor na fase extratora

A análise das proporções entre o solvente dispersor e o solvente extrator é um aspecto essencial no desenvolvimento de métodos analíticos eficientes, especialmente em técnicas como RP-DLLME. Neste estudo, foram investigadas diferentes proporções de n-propanol (como solvente dispersor) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , como extrator) em amostras de fumaça líquida para avaliar sua eficácia na extração de metais como cádmio, sódio e outros analitos. A escolha dessas proporções visa otimizar a interação entre o dispersor e o extrator, garantindo uma extração eficiente e reproduzível dos analitos da fase aquosa para a fase orgânica.

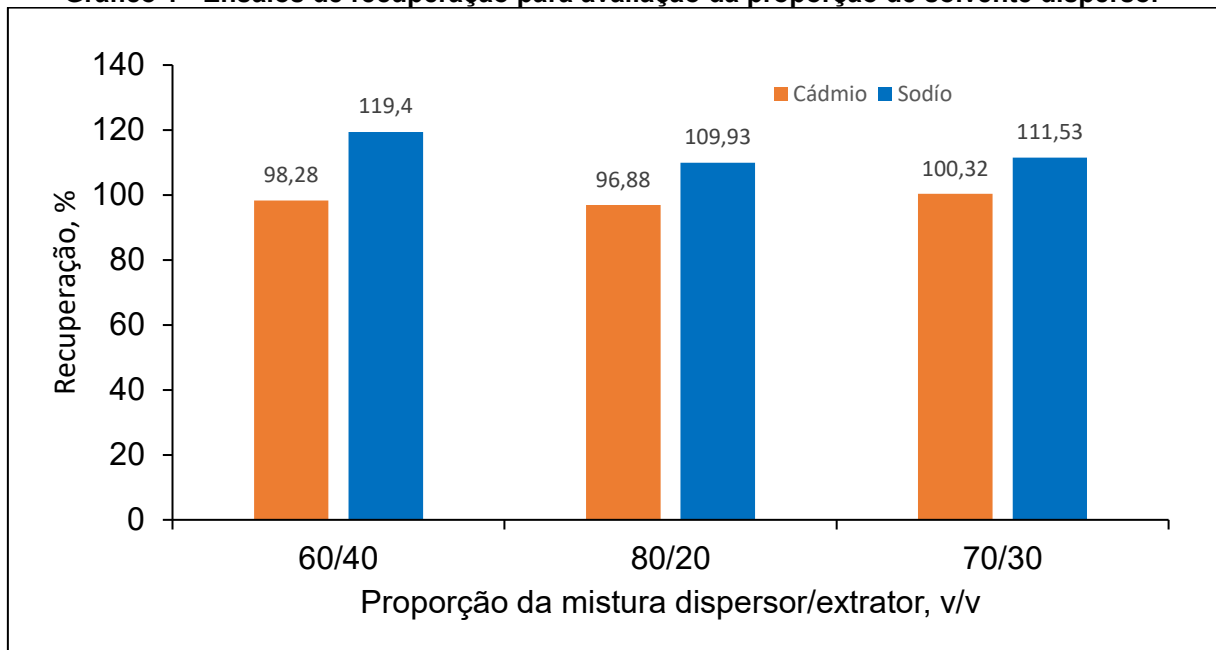
A aplicação de solventes dispersores adequados é crucial para a formação de emulsões estáveis, que permitem a dispersão eficiente do solvente extrator na amostra, facilitando a extração dos analitos. O n-propanol, devido à sua polaridade, desempenha um papel importante nesse processo, e as diferentes proporções de mistura com  $\text{HNO}_3$  foram testadas para verificar qual combinação proporcionava os melhores resultados. O estudo considerou três proporções específicas: 60:40, 70:30 e 80:20 ( $v:v^{-1}$ ) de n-propanol:  $\text{HNO}_3$ , aplicadas em triplicata em amostras de fumaça líquida aquecidas a  $75^\circ\text{C}$  por 10 min. Após a injeção da solução dispersora e extratora, os experimentos seguiram com agitação manual e centrifugação, garantindo a separação eficaz das fases e permitindo a quantificação dos analitos.

Os resultados, conforme apresentado no gráfico 1, indicaram que a proporção de 70:30 (n-propanol:  $\text{HNO}_3$ ) foi a mais eficiente para a extração de cádmio,

alcançando uma recuperação significativa. Essa proporção demonstrou a eficácia do sistema na extração deste metal específico, sugerindo que a combinação de 70% de n-propanol com 30% de HNO<sub>3</sub> favorece a solubilização e transferência do cádmio para a fase orgânica. Por outro lado, para o sódio, a proporção de 80:20 (n-propanol: HNO<sub>3</sub>) mostrou-se a mais eficaz, obtendo melhores percentuais de recuperação. Isso pode ser atribuído à interação específica entre o sódio e os componentes do sistema de extração, favorecendo a extração do analito sob essas condições.

Um ponto importante a ser destacado é que a proporção de 80:20 (v:v<sup>-1</sup>) se aproximou de 100% de recuperação para ambos os elementos, cádmio e sódio, o que indica que essa combinação foi a mais eficaz para as amostras testadas. A alta recuperação observada sugere que a utilização dessa proporção pode ser uma estratégia ideal para maximizar a eficiência da extração de analitos em amostras complexas, como a fumaça líquida.

**Gráfico 1 - Ensaio de recuperação para avaliação da proporção de solvente dispersor**



**Fonte: Autoria própria (2025)**

Condições: massa da Amostra: 10 g; dispersor: n-Propanol; Proporção com variação; Concentração de HNO<sub>3</sub>: 1 mol. L<sup>-1</sup>; Volume de Solução: 1 mL; Temperatura banho Maria: 75 °C por 10 min; Agitação manual: 15 seg; Centrifugação: 10 min.

O gráfico apresenta os resultados da determinação de cádmio (Cd) e sódio (Na) em diferentes proporções de uma solução utilizada no método de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa. As barras representam as concentrações

de cada metal detectadas sob as condições experimentais variadas, especificamente nas proporções de solvente para o dispersante (60/40, 80/20, 70/30).

Observou-se que todas as proporções de solventes dispersor e solvente extrator aplicadas resultaram em uma recuperação satisfatória. Dessa forma, as três proporções estudadas podem ser utilizadas nas recuperações de Cd e Na em amostra de fumaça líquida. No entanto, a proporção de 80/20 obteve os resultados mais próximos de 100% tanto para o Cd (96% com RSD de 7,0%), quanto para o Na, (109%, com RSD de 9,2%). Portanto, embora todas as proporções tenham mostrado resultados para recuperação dos analitos acima dos 95% para cádmio e 105 para sódio, a condição de 80% solvente dispersor, n-propanol e 20% de solvente extrator  $\text{HNO}_3$  a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi selecionado para ensaios subsequentes, pois foi nessas condições que os resultados mais se aproximaram do ideal.

A análise estatística (teste T-Student, com nível de confiança de 95%), mostrou diferença significativa entre as proporções de solventes dispersor para recuperação dos analitos. Além disso, indicam semelhança com a proporção 80/20, entre as proporções de 70/30 de n-propanol, para sódio 111,5%, com RSD 5,0%, e 60/40 de n-propanol para cádmio, 98,2%, com RSD 12,9%, em relação a solução de  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A proporção 60/40 mostrou os resultados mais altos para o sódio 119,4%, RSD 7,2%, indicando que essa pode ser a proporção mais efetiva para a sua extração nesse contexto específico. Interessante notar que, apesar de variações nas proporções de solvente/dispersante, os resultados para o cádmio permanecem relativamente estáveis, o que pode indicar uma menor sensibilidade deste metal às variações nas condições de extração em comparação ao sódio. Essas observações podem direcionar ajustes futuros na metodologia para otimizar a recuperação de cádmio, talvez explorando outras proporções ou ajustando outros parâmetros de processo

Este estudo e o gráfico apresentado são fundamentais para aprimorar a compreensão das capacidades e limitações do método de microextração utilizado, contribuindo para futuras aplicações em análises de metais em amostras complexas como a fumaça líquida.

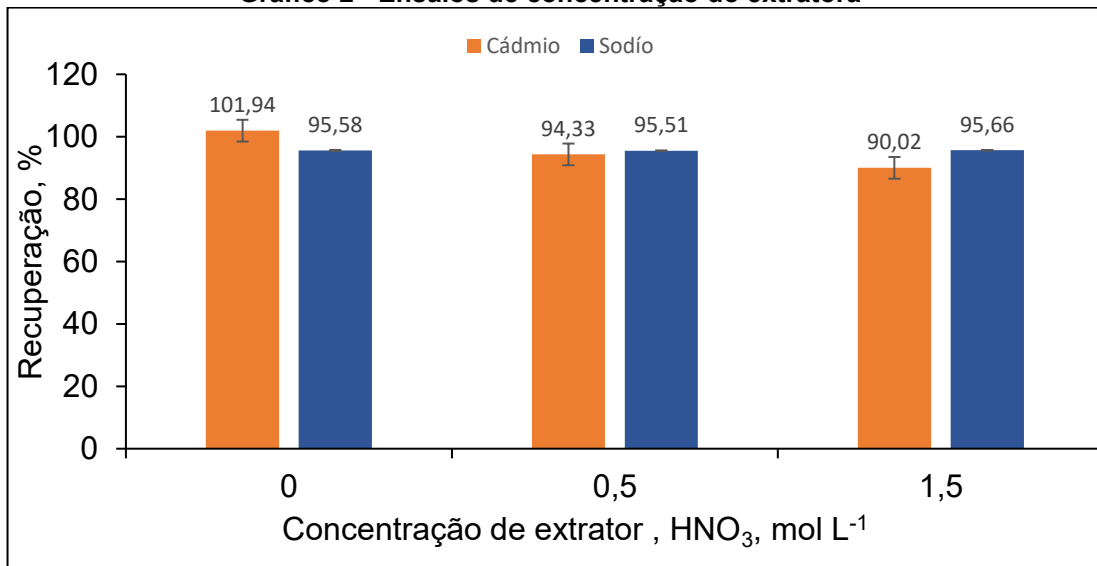
### 6.2.3 Determinação da concentração do solvente extrator

O solvente de extração no RP-DLLME é responsável por capturar os analitos presentes na fase aquosa e transferir para a fase concentrada. A concentração destes solventes de extração afeta diretamente a eficiência da extração, uma quantidade suficiente de solvente é crítica para maximizar a recuperação dos analitos sem introduzir interferências, uma concentração insuficiente de solvente diluirá os analitos e reduzirá a capacidade de pré-concentração, a distribuição de equilíbrio a concentração do solvente precisa que as fases estejam em equilíbrio para garantir a máxima transferência de analitos.

No método RP-DLLME, o condicionamento de amostra com ácido nítrico desempenha um papel importante, especialmente em matrizes complexas, é frequentemente usado para acidificar e ajustar o valor do pH das amostras para promover a protonação de compostos polares, aumentando assim a sua solubilidade na fase aquosa e facilitando a subsequente extração seletiva de analitos, a utilização é vantajosa porque atua como agente oxidante, eliminando interferências orgânicas que possam competir com os analitos na etapa de extração, (SAJID; PLOTKA-WASYLKA, 2018).

Em matrizes aquosas contaminadas, a adição de ácido nítrico facilita a quebra de complexos orgânicos que poderiam dificultar a recuperação de certos analitos, como íons metálicos e composto organometálicos, (REZAEI *et al.*, 2006). Dessa forma, a técnica combinada de acidificação e RP-DLLME tem sido empregada com sucesso na detecção de poluentes, oferecendo precisão e confiabilidade em condições analíticas rigorosas.

Para o ensaio de concentração de  $\text{HNO}_3$  nas amostras de fumaça líquida com adição de analitos Cd e Na foram pesadas e aquecidas a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  e submetida a injeção rápida de 1ml da mistura contendo  $\text{HNO}_3$  a 0; 0,5 e 1,5 mol.  $\text{L}^{-1}$  (20%, (v.v<sup>-1</sup>)) e dispersor (n-propanol (80%, (v.v<sup>-1</sup>))), em seguida foram submetidos a 15 segundos de agitação manual e 10 min de centrifugação. Os dados obtidos estão representados no gráfico 2.

**Gráfico 2 - Ensaio de concentração do extrator**

**Fonte: Autoria própria (2025)**

Onde o eixo horizontal é a concentração de Ácido nítrico (mol L<sup>-1</sup>) e o eixo vertical a recuperação dos analitos (%). Condições: massa da Amostra: 10 g; dispersor: n-Propanol; Proporção: 80:20 variando a concentração de HNO<sub>3</sub>; Volume de Solução: 1 mL; Temperatura banho Maria: 75 °C 10 minut; Agitação manual: 15 seg; Centrifugação: 10 minutos

O gráfico apresenta as concentrações detectadas de cádmio (Cd) e sódio (Na) utilizando a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa com variações na concentração de ácido (0%, 0,5 mol e 1,5 mol. L<sup>-1</sup> de ácido). Este experimento visa avaliar o impacto da acidez na eficácia da extração desses metais em amostras de fumaça líquida.

Os testes de comparação de médias, utilizando o teste de Tukey com nível de confiança de 95%, indicaram diferentes estatísticas significativas para recuperação dos analitos nos diferentes ensaios. As melhores recuperação para o cádmio (Cd) foram obtidos nos ensaios realizados com concentração de 0% de ácido e 0,5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Esses ensaios apresentaram diferenças estatísticas significativa quando comparados entre si para analitos sódio (Na) e Cd. A melhor recuperação para o Cd manteve nos ensaios de 0,5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. No procedimento de extração utilizando apenas água como extrator, observou-se que a recuperação do cádmio foi eficaz em 101,9% com um desvio padrão relativo (RSD) de 8,3% na concentração de 0% de ácido. Para a concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> a recuperação dos analitos foi de 94% com RSD de 4,82%, e para 1,5 HNO<sub>3</sub> mol L<sup>-1</sup>, a recuperação foi de 90% com RSD de 6,1%.

Em relação ao sódio (Na), a recuperação dos analitos foi considerada eficaz nas 3 concentrações, onde 95,5% com RSD de 0,2% na concentração de 0% ácido,

e 95,5 com RSD 0,09% na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e 95,6% com RSD de 0,1% na concentração de 1,5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Observou que ambos os elementos, as concentrações de 0,5 mol L<sup>-1</sup> mostraram mais eficientes nas recuperações, sendo consideradas as melhores concentrações para extração de Na e Cd. Esses resultados indicam que a utilização de água como extrator, e na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, proporciona recuperações eficazes e consistentes para os analitos estudados.

O gráfico mostra que as concentrações de ambos os metais permanecem relativamente estáveis independentemente das variações na concentração de ácido. Isso sugere que a presença de ácido, até um limite de 1,5 mol, não influencia significativamente a extração de cádmio e sódio sob as condições experimentais estabelecidas. Tal estabilidade nas concentrações detectadas pode indicar que a matriz da fumaça líquida e a natureza química dos metais permitem uma eficiente extração sem necessidade de modificação do pH.

A resistência das concentrações de cádmio e sódio às variações de acidez é uma observação valiosa, pois indica que o método de preparo de amostra pode ser robusto em face de variações na acidez da matriz. Esta característica é benéfica para aplicações analíticas onde a padronização e a simplicidade do preparo de amostras são desejáveis. Adicionalmente, a estabilidade observada pode facilitar a implementação do método em larga escala, reduzindo a necessidade de ajustes finos de pH para diferentes lotes de amostras.

#### 6.2.4 Determinação da temperatura da amostra

Normalmente, a temperatura do banho-maria no RP-DLLME está entre 30°C e 70°C. O aquecimento controlado do banho-maria ajuda a manter uma temperatura estável durante a etapa de extração, o que é benéfico para a dispersão do solvente de extração na amostra, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução, promove uma melhor interação entre o analito e o solvente e aumenta a solubilidade de mais compostos apolares. Este efeito é particularmente vantajoso em matrizes contendo compostos de alto peso molecular ou lipofílicos, pois o calor promove sua mobilidade e interação com o solvente de extração (REZAEI *et al.*, 2006).

Em estudo para identificar compostos orgânicos voláteis, Rezaei *et al.* (2006) utilizaram banho-maria como parte do método RP-DLLME e observaram um aumento significativo na recuperação do analito. O banho-maria permite que o sistema atinja

rapidamente um equilíbrio dinâmico entre solvente e analito, proporcionando extrações mais eficiente mesmo em concentrações vestigiais. Utilizaram temperatura de 60°C por 10 minutos para promover emulsificação eficiente e evitar perda de composto orgânicos voláteis. Ahmadi-Jouibari e Shemiram (2014) recomendaram tratar amostras de água contaminada a 50°C por 15 minutos, pois este tempo permite uma boa transferência de massa sem causar evaporação do solvente de extração.

Com base aos estudos mencionados, o tempo de banho Mario foi de 10 minutos a uma temperatura de 75°C, onde os resulta contribuíram para melhores recuperações dos analitos.

#### 6.2.5 Determinação do tempo de agitação

O tempo de agitação na técnica de (RP-DLLME) é fundamental para eficiência da extração do analito. Estudos demonstraram que tempos de agitação entre 30 segundos e 5 minutos podem ser eficazes, dependendo da natureza da amostra e dos analitos de interesse. Por exemplo, Ferreira (2021) avaliou tempos de agitação de 0 a 60 s durante a extração de metais do óleo diesel e observou que 30 s de agitação resultaram em uma extração mais eficiente.

Em outro estudo, Wendt (2021) desenvolveu um método de preparo de amostra para extração e pré concentração de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante utilizando RP-DLLME, estabelecendo um tempo de agitação de 5 minutos para padrões metálicos. Portanto, a escolha do tempo de agitação deve ser otimizada com base nas características específicas da amostra e dos analitos para maximizar a eficiência da amostra.

Em busca da melhor eficiência de recuperação os resultados de agitação da amostra foram de 15 segundos manualmente, para ambos os elementos apresentaram resultados próximos entre si, com recuperação de 94,3% para Cádmiio e 95,5% para sódio, sendo esta condição adotada para análises posteriores por estarem próximas de 100% e satisfazerem ambos os elementos.

#### 6.2.6 Determinação do tempo de centrifugação

A velocidade de centrifugação para RP-DLLME é normalmente de 3.000 a 6.000 rpm, e esses parâmetros de centrifugação são ajustados dependendo do

solvente e das propriedades da amostra. Em muitos casos, a fase de extração após a centrifugação deve ser cuidadosamente removida para evitar a contaminação da fase aquosa. A combinação certa de rotação e temporização garante extração e preparação eficiente, Rezaee *et al.* (2006). Neste estudo pioneiro RP-DLLME, amostra de água foram centrifugadas 3.500 rpm por 5 minutos, isto foi suficiente para sedimentar a fase extratora e coletar a camada orgânica.

Em outro método utilizaram velocidade de 5.000 rpm por 10 minutos em amostras contendo metais pesados e compostos orgânicos persistente, obtendo recuperações otimizadas dos analitos com boa reprodutividade por longos períodos de tempo (7-10 minutos), para solventes com densidades semelhantes pode ser necessário em amostras com alto teor ou sólidos. Um tempo maior garante separação completa da fase dispersa e obtém uma camada orgânica mais pura, (AHMADI-JOUBARI; SHEMIRANI, 2014). Para analisarmos as melhores condições de tempo para centrifugação da fumaça líquida foram utilizados 10 minutos a 5600 rpm onde obtemos as melhores condições de recuperação dos ensaios onde as separações das fases conforme a figura 2.

**Figura 2 – Amostra da fumaça líquida em tudos de ensaio após centrifugação**



Separação das fases pelo método RP-DLLME  
fase orgânica superior; fase aquosa inferior

**Fonte: Aatoria própria (2025)**

Ao analisar os resultados obtidos com um tempo de extração de 10 minutos, observa-se que a recuperação dos analitos cádmio (Cd) e sódio (Na) foi satisfatória. Este período de extração provou ser eficiente para a determinação desses metais, evidenciando que pode ser empregado de forma eficaz em futuras análises. A escolha desse tempo de 10 minutos como critério foi baseada na boa recuperação dos analitos, indicando uma otimização no processo de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa. A eficiência na recuperação desses metais durante o intervalo testado sugere que as condições aplicadas são adequadas para este tipo de análise, permitindo uma implementação prática e rápida na rotina laboratorial. Portanto, este tempo de extração pode ser considerado ideal para obter resultados precisos e confiáveis na quantificação de Cd e Na em amostras diversas.

### 6.3 Condições Para Aplicações De RP-DLLME Em Fumaça Líquida

Tendo em conta todos os testes realizados, a condições que são consideradas e definidas para aplicação do método RP-DLLME para amostras de fumaça líquida para posterior determinação de Cd e Na, entre os parâmetros estudados neste presente trabalho, as melhores condições demonstradas na tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros definidos para RP- DLLME de fumaça líquida para Determinação de Cd e Na**

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Massa da amostra	10 g
Proporção de Dispensor/Extrator	80:20 (v.v <sup>-1</sup> )
Dispensor	n-propanol 800 µL
Extrator	HNO <sub>3</sub> 0,5 mol. L <sup>-1</sup> 200 µL
Temperatura da amostra	75°C
Tempo agitação manual	15 segundos
Centrifugação	10 minutos

**Fonte: Aatoria própria (2025)**

A Tabela 2 detalha os parâmetros operacionais definidos para a técnica de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Fase Reversa (RP-DLLME), aplicada na análise de fumaça líquida para a determinação de cádmio (Cd) e sódio (Na). Esta tabela é crucial para entender a configuração experimental que facilita a extração eficaz dos analitos de interesse a partir de complexas matrizes de amostra.

Os limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) instrumentais discriminados na tabela 3 levaram em consideração a média dos brancos das amostras nas análise dos dois metais (n=10) conforme o INMETRO,2025. Para

preparação dos brancos, foi utilizada 1mL de solução extratora e aferido a 5mL com água ultrapura, seguindo os mesmos procedimentos utilizados nas amostras. A frequência analítica para o método é de 12 amostras por hora desde sua pesagem até a sua análise, uma vez que a centrifuga utilizada apenas de 12 tubos de 15 mL e isso acaba prolongando o tempo de preparo.

O procedimento inicia com a utilização de uma massa de amostra considerável, 10 g, que permite uma análise robusta mesmo em presença de concentrações baixas de metais. A proporção de dispersor para extrator é definida como 80:20 (v.v<sup>-1</sup>), utilizando 800 µL de n-propanol como dispersor e 200 µL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,5 mol. L<sup>-1</sup> como extrator. O n-propanol é escolhido pela sua eficácia em dispersar a amostra na solução, enquanto o HNO<sub>3</sub> ajuda na subsequente fase de extração dos metais. A agitação manual por 15 segundos é suficiente para garantir uma mistura homogênea, crucial para a eficiência da extração, seguida de centrifugação por 10 minutos para separar as fases e facilitar a recuperação dos analitos.

Estes parâmetros foram cuidadosamente selecionados para otimizar a recuperação dos metais, demonstrando uma abordagem metódica e eficiente para o preparo de amostras em estudos que requerem precisão e replicabilidade. Essa configuração assegura que a técnica RP-DLLME seja aplicável em contextos analíticos onde a precisão e a sensibilidade são essenciais, como na monitorização ambiental e análise de contaminação de alimentos.

**Tabela 3 - Limites de Detecção e Quantificação do método proposto**

<b>Metais</b>	<b>LD (µg. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (µg. g<sup>-1</sup>)</b>
Cd	0,01	0,03
Na	0,02	0,06

**Fonte: Autoria própria (2025)**

A Tabela 3 oferece informações vitais sobre os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os metais cádmio (Cd) e sódio (Na), essenciais para avaliar a sensibilidade do método analítico utilizado no estudo. Os valores apresentados são indicativos da capacidade do instrumento de detectar quantidades mínimas desses metais em amostras, uma informação crucial para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados analíticos em contextos de baixas concentrações.

Para o cádmio, o limite de detecção é especificado como 0,01 µg.g<sup>-1</sup>. Esse valor baixo é significativo, pois o cádmio é um metal pesado tóxico e a capacidade de

detectar pequenas quantidades é fundamental para a saúde pública e a segurança ambiental. No entanto, a tabela não fornece um valor para o limite de quantificação (LQ) do cádmio, que seria útil para entender a menor concentração que pode ser quantificada com precisão e confiabilidade pelo método. Similarmente, para o sódio, o LD é de  $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , destacando também a alta sensibilidade do instrumento para este elemento. Valor de LQ para cádmio  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e sódio  $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  que pode ser relevante dependendo do contexto da análise.

A precisão desses limites mostra que o método e o instrumento são altamente eficazes para detectar baixas concentrações de metais, algo essencial em análises ambientais, toxicológicas e de segurança alimentar. Idealmente, completar a tabela com os valores de LQ fortaleceria a utilidade dos dados, proporcionando uma compreensão mais completa da performance do método em termos de precisão e confiabilidade na quantificação dos metais analisados.

Para avaliar a calibração e a faixa linear, a calibração foi feita de maneira externa com a utilização de solução padrão com concentração variadas. As soluções padrões foram preparadas com 50 mL de água ultrapura, com  $\text{HNO}_3$  0,5% v.v<sup>-1</sup>. Todos os valores da faixa linear foram detectados no equipamento por sinal de absorbância e relacionados com a concentração dos analito e por fim criando a curva de calibração e representada pelo coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), conforme tabela 4.

**Tabela 4 - Coeficiente de correlação linear, equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Cd e Na**

Analito	Equação da reta	$R^2$	Faixa linear, mg. L <sup>-1</sup>
Cd	$y = 0,00466 + 0,0012x$	0,9993	0,25 – 2,0
Na	$y = 0,191 + 0,0086x$	0,996	0,25 – 2,0

**Fonte: Autoria própria (2025)**

A Tabela 4 apresenta os coeficientes de correlação linear, as equações das retas e as faixas lineares para a determinação de cádmio (Cd) e sódio (Na) utilizando a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa, conforme adaptada para a análise em amostras de fumaça líquida. As equações das retas para cada analito, juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), indicam a qualidade do ajuste linear entre as concentrações dos analitos e a resposta do detector.

Para o cádmio, a equação da reta é  $y=0,00466x+0,0012$   $y = 0,00466x + 0,0012$  com um  $R^2$  de 0,9993, o que demonstra uma correlação quase perfeita. Isso sugere que o método é altamente preciso e confiável para a determinação de Cd na faixa de 0,25 a 2,0 mg/L. Similarmente, para o sódio, a equação  $y=0,191x+0,0086$   $y = 0,191x + 0,0086$  com um  $R^2$  de 0,996 também reflete uma excelente correlação linear, apesar de ligeiramente inferior à do cádmio, mas ainda assim indicativa de uma boa precisão analítica na mesma faixa de concentração.

A uniformidade das faixas lineares para ambos os analitos (0,25 – 2,0 mg/L<sup>-1</sup>) facilita a aplicação prática do método em um laboratório analítico, permitindo a comparação direta de concentrações dentro de um espectro limitado, mas significativo, para análises ambientais e de segurança alimentar. Portanto, os dados fornecidos na tabela confirmam a adequação do método proposto para a análise precisa e eficaz de cádmio e sódio em amostras complexas.

## 7 CONSIDERAÇÃO FINAIS

Com o ajuste das melhores condições para a extração dos analitos utilizando RP-DLLME, foi possível propor e validar um método eficaz para a determinação de cádmio e sódio em amostras de fumaça líquida. Essa validação garantirá resultados precisos e confiáveis.

O método proposto é notável por sua capacidade de processar grandes massas de amostra, até 10 g, o que é particularmente vantajoso para a análise de compostos presentes em concentrações muito baixas. Durante o processo de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa, analitos como cádmio e sódio são eficientemente extraídos para a fase aquosa. Esta transferência para uma fase aquosa é crucial para a pré-concentração dos metais, facilitando significativamente a detecção de níveis traço, isto é, concentrações inferiores a 1 mg kg<sup>-1</sup>. A utilização da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) nesse contexto permite uma detecção altamente sensível e precisa desses elementos. Assim, o método demonstra ser extremamente útil para análises que requerem precisão em baixas concentrações, oferecendo resultados confiáveis e eficazes em um contexto analítico desafiador.

O método de preparo de amostra por Reverse Phase-Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (RP-DLLME) foi otimizado com sucesso, utilizando-se 10 g de amostra. O processo inclui aquecimento em banho-maria a 75 °C por 10 minutos e injeção de uma solução extratora composta por 80% de n-propanol como agente dispersor e 20% de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> como agente extrator. Após a adição da solução, segue-se uma agitação manual breve de 15 segundos e centrifugação por 10 minutos. Este método demonstrou ser eficiente na recuperação de cádmio (Cd) e sódio (Na) em amostras de fumaça líquida, apresentando resultados satisfatórios. Além da eficácia, o RP-DLLME é notável pelo seu baixo custo de implementação, o que o torna particularmente atrativo para laboratórios operando com orçamentos restritos. Portanto, essa técnica representa uma abordagem valiosa e econômica para a análise precisa de metais em matrizes complexas.

A técnica discutida oferece uma acessibilidade notável, permitindo que instituições de diversos portes adotem o método sem comprometer significativamente seus recursos financeiros. Esta vantagem é crucial, especialmente para laboratórios com orçamentos limitados, pois possibilita a realização de análises sofisticadas sem

a necessidade de grandes investimentos em equipamentos ou consumíveis. Além disso, um dos principais benefícios deste método é o consumo reduzido de reagentes. A técnica utiliza quantidades mínimas de solventes, o que não só minimiza os custos associados à compra de reagentes químicos, mas também reduz consideravelmente o desperdício de materiais.

Nessa perspectiva, tal economia de recursos não apenas alivia o impacto ambiental associado ao descarte de solventes, mas também melhora a eficiência geral do processo analítico. Portanto, essa abordagem não só é economicamente viável, mas também ambientalmente responsável, favorecendo uma prática laboratorial mais sustentável.

## REFERÊNCIAS

- ANVISA (Agência Nacional De Vigilância Sanitária). **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 27, de 9 de agosto de 2010**. Dispõe sobre os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em alimentos. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/rdc0027\\_09\\_08\\_2010.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/rdc0027_09_08_2010.html). Acesso em: 10 set. 2024.
- AHMADI-JOUIBARI, T.; SHEMIRANI, F. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for separation and preconcentration of trace amounts of analytes in complex matrices. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 55-61, 2014.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: theory and practice**. New York: Oxford University Press, 1998.
- COSTA, R. A. **Toxicologia ambiental: o impacto dos metais pesados na saúde pública**. Rio de Janeiro: Editora Saúde e Ambiente, 2017.
- DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, vol. 23, nº6, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/jS4Wh7XLP9HzVR5fsRkMRLp/>. Acesso em: 7 nov. 2023.
- FERREIRA, V. S. **Desenvolvimento de método para extração e pré-concentração de metais em óleo diesel utilizando RP-DLLME**. 2021. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- GÖTZ, J.; HERRMANN, A.; SCHNEIDER, K. Technological aspects of liquid smoke in food production. **Food Technology and Biotechnology**, v. 48, n. 2, p. 267-274, 2010. Disponível em: <https://api.taylorfrancis.com/content/books/mono/download?identifierName=doi&identifierValue=10.1201/b15085&type=googlepdf>. Acesso em: 27 out. 2024.
- KALSCHNE, D. L. *et al.* 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**, v. 208, 1 fev. 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31816787/>. Acesso em: 7 nov. 2023.
- KLAASSEN, Curtis D. **Metais pesados e seus antagonistas**. In: GILMAN, A. Goodman *et al.* As bases farmacológicas da terapêutica. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991. p.1061- 1065.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica - parte 1: fundamentos e atomização com chama**. apostila, São Paulo, 2004. 40 p.

LIMA, T. R. **Fumaça líquida e segurança alimentar**: uma revisão dos riscos à saúde. Rio de Janeiro: Editora Saúde e Alimentos, 2020.

LIN, X. *et al.* Dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography–diode array detection for the determination of N-methyl carbamate pesticides in vegetables. **Journal of Separation Science**, v. 34, n. 2, p. 202–209, 2011. ISSN 1615-9314. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21246726/>. Acesso em: 7 nov. 2023.

LOURENÇO, E. C. *et al.* A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel. **Talanta**, v.199, p. 1-7, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914019301912>. Acesso em: 7 nov. 2023.

LUIZ, A. L.; MACIEL, E. V. S.; LANÇAS, F. M. Uma abordagem conceitual das técnicas miniaturizadas de preparo de amostra e suas aplicações na análise de resíduos e contaminantes em matrizes alimentares. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 3, p. 157–182, 2015. Disponível em: <https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v7n3a01.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2023.

MARTINS, M. L. *et al.* Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 29–45, 2012b. Disponível em: <https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v4n1a4.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2023.

MOREANO, J. *et al.* **Microextração e química verde**: técnicas e aplicações. Revista brasileira de química verde, 29(4), 123-135, 2016.

OLIVEIRA, J. M. **Tecnologias modernas de defumação**: fumaça líquida e suas aplicações. Porto Alegre: editora alimentos sustentáveis, 2018.

PICOLOTO, R. S. *et al.* Efficient use of n-propanol in RP-DLLME for trace metal determination in complex matrices. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 37, n. 9, p. 1799-1805, 2022.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, vol. 26, nº5, p. 738 – 744, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Lr7DQT8pwNDfDPYJ53DwH6J/>. Acesso em: 7 nov. 2023.

REZAEI, M. *et al.*, ASSADI, Y., HOSSEINI, M. M, AGHAEI, E., AHMADI, F., BERIJANI, S., Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–

liquid microextraction., **Jpn Chromatography A**, v.1116, p.1–9, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122744>. Acesso em: 7 nov. 2023.

SAJID, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J. Dispersive liquid-liquid microextraction: a comprehensive review on advanced and recent applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 965, p. 1-20, 2018.

SANTOS, A. P. **Processos de defumação e fumaça líquida: avanços tecnológicos na indústria alimentícia**. São Paulo: Editora Técnica Alimentos, 2019.

SILVA, R. A. **Técnicas de defumação de alimentos: uma revisão crítica**. São Paulo: Editora Alimentar, 2015.

SMITH, J.; BROWN, R.; WANG, L. Smoke flavorings: chemical composition and applications in food processing. **Journal of food science**, v. 71, n. 3, p. 102-110, 2006. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41538-020-00075-y>. Acesso em: 27 out. 2024.

SOUZA, M. F. **Alternativas seguras para a defumação na indústria alimentícia**. Rio de Janeiro: Editora Ciência e Saúde, 2020.

TAKASHIMA, G. M. S. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para a determinação de cobre, cromo e níquel em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. 2017. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/190884>. Acesso em: 7 nov. 2023.

THOMAS, R. **Principles and practice of atomic absorption spectroscopy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1999. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527613984>. Acesso em: 7 nov. 2023.

WENDT, L. T. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostra e determinação de metais em óleos isolantes minerais por RP-DLLME e espectrometria de absorção atômica**. 2021. Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <https://bdt.d.ibict.br>. Acesso em: 20 jan. 2025.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3.ed., complete revised edition, Wiley – VCH, Weinheim, 1999. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0151>. Acesso em: 7 nov. 2023.