

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UNELITON NEVES SILVA

**Dispositivo portátil automatizado com seringa e variação de pressão para uso
em sistemas de microextração em fase líquida**

Jequié-BA

Junho/2024

UNELITON NEVES SILVA

**Dispositivo portátil automatizado com seringa e variação de pressão para uso
em sistemas de microextração em fase líquida**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos.

Coorientador: Prof. Dr. Jeferson Alves Barreto.

Jequié-BA

Junho/2024

S586d Silva, Uneliton Neves.

Dispositivo portátil automatizado com seringa e variação de pressão para uso em sistemas de microextração em fase líquida / Uneliton Neves Silva - Jequié, 2024.

38p.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos e coorientação do Prof. Dr. Jeferson Alves Barreto)

TERMO DE APROVAÇÃO

UNELITON NEVES SILVA

“Dispositivo Portátil Automatizado Com Seringa e Variação de Pressão Para Uso Em Sistema de Microextração Em Fase Líquida”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **VALFREDO AZEVEDO LEMOS**
Data: 19/12/2024 16:38:03-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos
(UFBA, Salvador – BA, 2001)
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **LIZ OLIVEIRA DOS SANTOS**
Data: 20/12/2024 10:57:35-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Liz Oliveira dos Santos
(UFBA, Salvador – BA, 2016)

Documento assinado digitalmente
 **CLARIVALDO SANTOS DE SOUSA**
Data: 23/12/2024 16:15:46-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Clarivaldo Santos de Sousa
(UFBA, Salvador – BA, 2005)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química
em ____/____/____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família que me proporcionaram uma força incondicional.

A minha esposa e filhas, fonte de inspiração e coragem na qual é a base de toda minha persistência em vencer. A todos os professores que fizeram parte da minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por sua imensa graça derramada sobre mim e por ter permitido que eu chegasse até aqui, por não me deixar desistir em momentos difíceis da vida, por me guiar em tudo que faço.

Ao meu orientador Professor Dr. VALFREDO AZEVEDO LEMOS, pelo apoio, amizade, paciência, dedicação, especialmente, pela confiança em mim depositada ao assumir a minha orientação. Agradeço por poder caminhar lado a lado e aprender um pouco do seu grande conhecimento.

A professora Dr. Liz Oliveira dos Santos pela orientação, apoio e paciência, sendo fundamental na minha formação.

À todos os colegas do laboratório de Química Analítica (LQA), que foram fundamental no aprendizado e evolução desse trabalho.

À minha família, esposa LILIANE e filhas FERNANDA, SOFIA, KAMILLY VITÓRIA, que sempre estão a luta, me ajudando a não desistir nos momentos difíceis, obrigado mesmo por tudo que vocês representam na minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais ANTONIA, que sempre está a luta pelos seus, obrigado mesmo por tudo que vocês representam na minha vida. In memoriam “Apolonio”.

Ao PROGRAMA de Pós-graduação em Química. À CAPES pela bolsa concedida, que foi de extrema valia, através do financiamento de bolsa, pude desenvolver o projeto e à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia por proporcionar o ingresso no ensino superior.

À BANCA por ter aceitado avaliar este trabalho, e poder contribuir para que ele fique melhor.

A TODOS que direta ou indiretamente contribuíram por mais esta etapa.

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

PV-IS-DLLME: Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Seringa com Variação de Pressão; do inglês *pressure variation in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction*;

LPME: Microextração em Fase Líquida;

LLME: Microextração Líquido-Líquido;

SLME: Microextração Líquido-Sólido;

SPME: Microextração em Fase Sólida;

SDNSPME: Microextração em Fase Sólida Por Agulha;

D-SPE: Microextração em fase Sólida Dispersiva;

SPME-CE: Microextração por Eletroforese Capilar em Fase Sólida;

DPME: Microextração em Gotícula Pendente;

HFE: Microextração em Fibra Oca;

ME: Microextração em Membrana;

GC: Cromatografia Gasosa;

LC: Cromatografia Líquida;

PTFE: Politetrafluoretileno;

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica;

AFS: Espectrometria de Fluorescência Atômica;

MS: Espectrometria de Massa;

Dispositivo portátil automatizado com seringa e variação de pressão para uso em sistemas de Microextração em fase líquida

Autor: Uneliton Neves Silva

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos

Coorientador: Prof. Dr. Jeferson Alves Barreto

RESUMO: Nesta dissertação é apresentado um dispositivo inovador destinado à pré-concentração de analito utilizando seringa com variação de pressão. Desenvolvido com o intuito de atender às necessidades de profissionais e estudantes que buscam rapidez no processo de pré-concentração. Esta ferramenta oferecerá subsídios para aulas em laboratório e campo a profissionais e estudantes que desejam agilidade em processos de preparo de amostra. Este aparelho opera de maneira automatizada e é controlado através de comandos de Arduino, permitindo a extração de soluções líquidas de forma eficiente. Este invento tem como propósito principal simplificar o processo de pré-concentração e extração de soluções/analito, tornando-o acessível para profissionais e estudantes que buscam presteza e versatilidade. Seu uso pode ser observado em diversas situações, incluindo laboratórios de análises de rotina, salas de aula laboratoriais e até mesmo em contextos de campo, com aferições realizadas em diversos equipamentos de acoplamento, bem como em ambientes industriais. O público-alvo abrangente engloba tanto profissionais quanto estudantes em níveis de ensino superior e médio. O dispositivo foi desenvolvido com enfoque de versatilidade e agilidade da pré-concentração de preparos de amostra, considerando no seu desenvolvimento as carências encontradas na literatura base desta pesquisa. O dispositivo é apresentado como uma poderosa ferramenta para auxiliar em preparo de amostra para pré-concentração do analito, a seguir, a determinação dos elementos desejados em diversos equipamentos utilizados em laboratórios.

Palavras-chave: Microextração. Seringa. Dispositivo. Portátil. Química.

Automated portable device with syringe and pressure variation for use in liquid phase microextraction systems

Author: Uneliton Neves Silva

Advisor: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos

Co-Advisor: Prof. Dr. Jeferson Alves Barreto

ABSTRACT: This dissertation presents an innovative device for analyte pre-concentration using a pressure-varying syringe. It was developed to meet the needs of professionals and students seeking speed in the pre-concentration process. This tool will provide support for laboratory and field classes for professionals and students seeking agility in sample preparation processes. This device operates in an automated manner and is controlled by Arduino commands, allowing the efficient extraction of liquid solutions. The main purpose of this invention is to simplify the process of pre-concentration and extraction of solutions/analytes, making it accessible to professionals and students seeking speed and versatility. Its use can be observed in several situations, including routine analysis laboratories, laboratory classrooms and even in field contexts, with measurements performed on various coupling equipment, as well as in industrial environments. The broad target audience includes both professionals and students at the higher and secondary education levels. The device was developed with a focus on versatility and agility in pre-concentration of sample preparations, considering in its development the deficiencies found in the literature base of this research. The device is presented as a powerful tool to assist in sample preparation for pre-concentration of the analyte, followed by the determination of the desired elements in various equipment used in laboratories.

Keywords: Microextraction. Syringe. Device. Portable. Chemistry.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
1.1 Principais tipos de microextração	13
1.2 Microextração em fase líquida com gota única	14
1.3 Microextração em fase líquida por variação de pressão em seringa (pv-is-dlpme)	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 A produção do dispositivo	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5. CONCLUSÃO	27
6. REFERENCIAS	
ANEXO	

1.INTRODUÇÃO

A origem da microextração remonta às décadas de 1980 e 1990, com o desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis e eficientes. Desde então, várias técnicas de microextração foram desenvolvidas e aprimoradas.

A microextração é uma técnica analítica utilizada na separação e pré-concentração de analitos presentes em amostras complexas como: alimentos, água, sangue, entre outros. Essa técnica é especialmente útil quando a quantidade de amostra é limitada ou quando os analitos estão em concentrações muito baixas. O pesquisador Janusz Pawliszyn é conhecido por suas contribuições significativas para o campo da microextração, considerado um dos pioneiros nesse campo de pesquisa. Outros cientistas e pesquisadores em química analítica também desempenharam papéis importantes no desenvolvimento inicial e na disseminação do conhecimento sobre microextração (PAWLISZYN. J, 2003).

A ideia principal da microextração é a utilização de uma pequena quantidade de fase extratora para extrair seletivamente os analitos de interesse da matriz da amostra. A fase extratora pode ser líquida (como gotas de solvente ou fibras revestidas) ou sólida (como sorventes adsorventes ou membranas porosas).

Atualmente, existem vários tipos de microextração amplamente utilizados em análises químicas de amostras complexas, as mais comuns são: Microextração em Fase Líquida (LPME), Microextração Líquido-Líquido (LLME), Microextração Líquido-Sólido (SLME), Microextração em Fase Sólida (SPME), Microextração em Fase Sólida Por Agulha (SDNSPME), Microextração em fase Sólida Dispersiva (D-SPE), Microextração por Eletroforese Capilar em Fase Sólida (SPME-CE), Microextração em Gotícula Pendente (DPME), Microextração em Fibra Oca (HFE) e Microextração em Membrana (ME).

Neste trabalho abordaremos como técnica principal a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Seringa com Variação de Pressão (PV-IS-DLLME). É uma técnica relativamente recente que combina os princípios da microextração líquido-líquido (LLME) e da microextração em fase sólida dispersiva (D-SPE)

A origem da PV-IS-DLLME pode ser traçada ao desejo de superar algumas limitações encontradas em técnicas convencionais de extração. A microextração líquido-líquido (LLME), por exemplo, frequentemente requer grandes volumes de

solvente extrator e tem um processo de extração demorado. Por outro lado, a microextração em fase sólida dispersiva (D-SPE) pode exigir várias etapas de preparação da amostra e, às vezes, apresenta uma baixa eficiência de extração. Dessa forma, a PV-IS-DLLME foi desenvolvida para combinar as vantagens dessas duas técnicas, proporcionando uma extração mais eficiente e rápida.

Na PV-IS-DLLME, uma seringa é usada como dispositivo de extração, onde a fase extratora líquida é dispersa em pequenas gotículas em um fluxo contínuo de amostra. O conceito básico da PV-IS-DLLME envolve os seguintes passos: Uma seringa é preenchida com um solvente extrator imiscível com a amostra, formando uma pequena bolha no fundo da seringa, a amostra contendo os analitos de interesse é aspirada para dentro da seringa. Uma variação de pressão é aplicada à seringa, causando a dispersão da fase extratora líquida em pequenas gotículas na matriz da amostra, a seguir os analitos são extraídos seletivamente na fase extratora dispersa. A fase extratora é então coletada para análise, geralmente por meio de uma agulha de seringa.

Essa técnica exemplifica o constante desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de extração para atender às demandas analíticas, buscando sempre melhorar a sensibilidade, seletividade e eficiência das análises químicas.

1.1 Principais tipos de microextração

Existem diferentes tipos de técnicas de Microextração. Os tópicos seguintes abordam de maneira resumida algumas das principais técnicas que são mais usadas:

- 1.1.1 Microextração em fase líquida (LPME): Nesta técnica, uma pequena quantidade de solvente é usada para extrair os analitos da amostra. Exemplos incluem a microextração líquido-líquido (LLME) e microextração líquido-sólido (SLME).

- 1.1.2 Microextração em fase sólida (SPME): Aqui, uma fibra revestida com um adsorvente é usada para extrair os analitos da amostra. A fibra é então introduzida em um sistema de análise para a eluição dos analitos. SPME pode ser direta ou headspace, dependendo de onde a amostra é coletada.
- 1.1.3 Microextração em fase sólida dispersiva (D-SPE): Esta técnica utiliza uma mistura de sorventes adsorventes dispersos na matriz da amostra para extrair os analitos. Após a extração, os analitos são eluídos e analisados.
- 1.1.4 Microextração por gota pendente (DPME): Neste método, uma gota de solvente é suspensa em uma agulha oca e entra em contato com a amostra. Os analitos são então extraídos na fase do solvente e podem ser analisados diretamente.

Essas são apenas alguns exemplos de técnicas de microextração disponíveis atualmente. Cada técnica tem suas próprias vantagens, limitações e aplicações específicas, e a escolha da técnica mais adequada depende das características da amostra, dos analitos de interesse e dos objetivos da análise.

1.2 Microextração em fase líquida com gota única

A história da SDME remonta ao final do século XX, quando os cientistas começaram a explorar métodos mais eficazes e sustentáveis para extrair e analisar compostos químicos de diferentes tipos. A microextração em gota única (Single Drop Microextraction - SDME), baseia-se no princípio de pré-concentração seletiva, a mesma foi desenvolvida como uma alternativa eficiente e de baixo custo para a preparação de amostras em análise química. A ideia era desenvolver uma técnica de extração que fosse sensível, seletiva, econômica, que superasse algumas limitações das técnicas convencionais de extração (I.K-TAUDUL, B. STARCZEWSKA, et al, 2019).

Essa técnica de preparação de amostras permite a extração e concentração de analitos presentes em uma matriz complexa, como água, solos, sedimentos, entre outros. A Single Drop Microextraction criada, é utilizada para a análise de amostras muito pequenas em uma única gota de solvente imiscível, a seguir a gota é retirada da solução e injetada diretamente ao detector para análise, esse método é normalmente usada em cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida (LC) para preparar amostras antes da análise. Como também, aborda técnicas de detecção. (PAWLISZYN. J, 2003).

O conceito de microextração em gota suspensa ("single drop microextraction" SDME) foi introduzido em 1996 por Jeannot e Cantwell, a partir do desenvolvimento de uma técnica em que um micro gota de solvente orgânico imiscível em água (~50 µL) era acomodada na porção final de um dispositivo de politetrafluoretileno (PTFE). Bem como, por Janusz Pawliszyn e seus colegas 1999 na Universidade de Waterloo, Canadá. Desde então, tem sido amplamente utilizada em várias áreas da química analítica devido à sua simplicidade, baixo custo e alta eficiência (M. A. JEANNOT ; A. PRZYJAZNY ; J. M. KOKOSA, et al, 2009).

Ao longo dos anos, foram desenvolvidas várias modificações e melhorias na técnica SDME para otimizar sua sensibilidade, seletividade e robustez para determinação de metais, em diferentes matrizes de amostra. Foi envolvido o uso de diferentes tipos de solventes imiscíveis, agentes complexantes, otimização dos parâmetros experimentais e integração com diferentes técnicas de análise. (M. A. JEANNOT , A. PRZYJAZNY , J. M. KOKOSA, et al, 2009).

A aplicação da técnica para a determinação de mercúrio, por exemplo, é um desenvolvimento relativamente recente na área da química analítica. O mercúrio é um metal pesado, tóxico que pode causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente, e sua presença em concentrações elevadas em alimentos, água e solo pode representar riscos significativos, portanto, sua detecção e quantificação são de grande importância em várias áreas, abrangendo a monitorização ambiental, controle de qualidade de alimentos e análises clínicas. (L. XU, C. BASHEER, H-KEE LEE, et al, 2006).

A SDME oferece uma abordagem sensível, seletiva e eficiente para a extração e pré-concentração de mercúrio em diferentes tipos de amostras. A técnica envolve a formação de uma única microgota de solvente imiscível em água como, o 1-octanol ou o clorofórmio contendo, um agente complexante, como o tiourea ou o tiouréia, específico para o mercúrio, a seguir a gota é então suspensa em uma solução aquosa contendo o analito. Durante o processo de equilíbrio, o mercúrio presente na solução aquosa é complexado pelo agente complexante presente na gota de solvente orgânico, onde é pré-concentrado. Após o equilíbrio, a gota é retirada e injetada diretamente no sistema analítico para análise, sem a necessidade de etapas adicionais de preparação da amostra, como já informado. (S. K. KAILASA, J. R. KODURU, T. J. PARK, R. K. SINGHAL, H-FEN WU, et al, 2020).

A aplicação da SDME para a determinação de mercúrio oferece vários benefícios, como, simplicidade, alta sensibilidade, baixo limite de detecção, rápida cinética de extração, pequenas quantidades de solvente, pequenas quantidades de amostra, baixo custo. Como também, permite a pré-concentração do analito, aumentando a sensibilidade da análise, especialmente em amostras com baixas concentrações de mercúrio, resultando em uma técnica econômica e ecologicamente correta.

Além disso, a SDME é compatível com diferentes técnicas de análise, como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) e espectrometria de massa (MS), o que permite a determinação precisa de mercúrio em uma ampla gama de amostras, (Y. B. PAKADE ; D. K. TEWARY, et al, 2010).

No entanto, a SDME também possui algumas limitações, como a necessidade de otimização cuidadosa dos parâmetros experimentais para obter os melhores resultados, o tipo e volume do solvente orgânico, tempo de equilíbrio, pH da solução, entre outros que são necessários para garantir a eficiência da extração. Além disso, a seletividade do agente complexante para o mercúrio pode ser afetada pela presença de interferentes na amostra, e a possibilidade de perda de analitos durante o processo de transferência da gota para o instrumento analítico, isso pode

comprometer a precisão e exatidão dos resultados. (T. TOLESSA, Z-Q. TAN, Y-G. YIN, J-F. LIU, et al, 2017).

No geral, a SDME é uma técnica, inovadora e revolucionária na preparação de amostra e determinação de mercúrio, a mesma apresenta uma abordagem eficaz para análise de metais pesado e toxico, denota-se ser poderosa e versátil e amplamente utilizada em várias aplicações analíticas, como, análise de compostos orgânicos voláteis em amostras ambientais, forenses, farmacêuticas, alimentos, biológicas e outras. Bem como, desempenha um papel importante na proteção à saúde humana, (L. XU , C. BASHER , H- K. LEE et al, 2007).

1.3 Microextração em fase líquida por variação de pressão em seringa (pv-is-dlpme)

Os pioneiros da técnica de microextração em fase líquida por variação de pressão em seringa (PV-IS-DLPME) foram Hosseini et al. (2011), que introduziram a ideia de manipular a pressão na seringa para dispersar o solvente extrator na amostra, facilitando a extração de compostos em baixas concentrações. Essa abordagem inovadora permitiu uma redução significativa no uso de solventes e simplificou o processo de extração, tornando-o mais sustentável e econômico.

A microextração em fase líquida por variação de pressão em seringa (PV-IS-DLPME) é um método de preparação de amostras baseado na dispersão do solvente extrator por meio de alterações manuais de pressão dentro de uma seringa. Apesar de suas vantagens, como baixo consumo de solvente e simplicidade de equipamento, a técnica é altamente dependente da habilidade do operador, exigindo múltiplas aspirações e ejeções do líquido para promover a dispersão eficiente (Bagheri et al., 2011). Esse processo manual pode ser bastante desgastante, especialmente em análises de rotina que demandam alto número de amostras, aumentando o risco de variabilidade nos resultados devido à falta de reprodutibilidade entre os analistas.

Além disso, a natureza repetitiva e delicada do procedimento pode levar à fadiga do operador, o que impacta negativamente na consistência e precisão das extrações (Hosseini et al., 2011). Embora o método seja atrativo por evitar o uso de

solventes dispersores tóxicos, a necessidade de intervenção manual limita sua aplicação em laboratórios com alta demanda analítica. Esses fatores motivaram o desenvolvimento de variações automatizadas da técnica, buscando maior robustez, padronização e facilidade de uso, sem perder as vantagens de baixo custo e alta eficiência de extração.

Os movimentos manuais do êmbolo, que geram variações de pressão, promovem a formação de turbulência dentro da seringa, aumentando a interação entre o solvente extrator e os analitos presentes na amostra. Esse contato turbulento favorece a transferência dos compostos da fase líquida da amostra para o solvente. Considerando que a eficiência das extrações é baseada na dispersão do solvente dependendo da extensão da dispersão gerada, a eficiência da técnica PV-IS-DLPME está diretamente relacionada à intensidade do contato turbulento entre o solvente e a amostra Ghaedi et al. 2016.

A operação envolvida na técnica PV-IS-DLPME consiste na sucção manual da fase doadora (amostra) e da fase extratora (solvente) para o interior de uma seringa de vidro. Após a sucção, a saída da seringa é fechada, e o êmbolo é rapidamente puxado e liberado, provocando uma variação brusca de pressão dentro da seringa. Esse movimento é repetido por um número determinado de ciclos. Durante o procedimento, o êmbolo deve ser sempre puxado até um ponto fixo da seringa (correspondente ao máximo da escala) e o número de ciclos deve ser previamente estabelecido, para resguardar a reprodutibilidade do processo. Após a extração, caso a fase enriquecida com os componentes não se sedimente rapidamente no topo ou no fundo da fase doadora, realiza-se uma etapa de centrifugação para promover a separação das fases. Em seguida, uma alíquota da fase enriquecida é coletada para a etapa de detecção dos componentes Rezaee et al. 2017.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um dispositivo para simplificar e agilizar as atividades de laboratório auxiliando os operadores em processos químicos que utilizam variação de pressão para microextração em fase líquida, na forma tradicional de forma manual destinada a diversas finalidades, como, análises físico-químicas, monitoramento ambiental, atividades de ensino, e outras.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Aprimorar significativamente a experiência de microextração e garantir a acessibilidade universal.
- ✓ Simplificar a operação e ampliar o uso além de especialistas, tornando-a acessível e reduzindo o tempo de execução.
- ✓ Oferecer uma solução versátil que supera limitações, permitindo a microextração em fase líquida de maneira precisa e confiável, tanto em laboratórios de rotina quanto em ambientes industriais.
- ✓ Apresentar uma ferramenta de fácil uso, proporcionando uma perspectiva abrangente para uma microextração em fase líquida precisa, tornando o dispositivo portátil parte integrante desse processo essencial.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 A produção do dispositivo

O dispositivo foi desenvolvido considerando a necessidade de aperfeiçoar e automatizar a referida técnica. O desenvolvimento de um processo para um sistema automatizado e dispositivo portátil que permite realizar a microextração em fase líquida de forma eficiente, Bagheri, Roostaie e Naderi, 2011.

A estrutura básica do conjunto de soluções é constituída de um dispositivo portátil que, por sua vez, todos os componentes estão contidos em uma caixa, que pode ser construída de material plástico, cloreto de polivinila, acrílico ou madeira, cujas dimensões podem, de forma não limitante, ser 20,0 cm de altura, 10,0 cm de largura e 15,0 cm de comprimento, ou com ajustes de dimensões de modo a comportar todos os aparatos. Pois, possui uma seringa com embolo, ferramenta principal para variação de pressão dentro da câmara, seguido de outros apetrechos disposto no cubico.

A inovação proposta consiste em um dispositivo portátil e automatizado, equipado com uma seringa, destinado a variar a pressão em sistemas de microextração em fase líquida. Mais especificamente, trata-se de um dispositivo que promove a variação de pressão por meio do uso de uma seringa. Esse mecanismo pode ser aplicado em processos que envolvem reações químicas, separações ou volatilizações. Operando sob controle eletrônico, o dispositivo oferece suporte a diversas aplicações, atendendo desde laboratórios industriais e educacionais até ambientes de campo, Mato et al. 2021.

De forma ainda mais específica, a invenção diz respeito a um dispositivo automatizado, controlado por comandos de Arduino, projetado para simplificar e apoiar profissionais e estudantes em processos de microextração em fase líquida, tornando o procedimento mais ágil, versátil e acessível para os operadores.

O dispositivo pode ser utilizado em laboratórios de análises de rotina, laboratórios industriais, salas de aula e até mesmo em ambientes externos. O público-alvo inclui profissionais e estudantes de ensino superior e médio, independentemente da área de estudo, que necessitem realizar processos químicos de microextração em fase líquida com variação brusca de pressão, Najafi et al. 2020.

Este dispositivo representa um avanço tecnológico que contribui significativamente para o ensino de Química e outras disciplinas que requerem variação brusca de pressão em sistemas de separação. Desenvolvido com foco em versatilidade, agilidade e eficiência, o dispositivo aborda lacunas identificadas na literatura especializada, Najafi et al. 2020.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de microextração em fase líquida por variação de pressão em seringa (PV-IS-DLPME) tem sido amplamente empregada para a determinação de metais e outros analitos em diversas matrizes. De acordo com Barreto et al. 2019, a metodologia consiste no uso de uma seringa comum, em que o movimento do êmbolo é operado manualmente para promover a dispersão do solvente extrator na amostra, facilitando o processo de extração, Azevedo e Barreto, 2020.

A técnica manual exige força física do operador, limitando a frequência de ciclos, pois o êmbolo da seringa é puxado e liberado rapidamente. Esse processo é muito desgastante para o profissional, podendo causar desconforto, lesões nos dedos e/ou nas mãos e estresse físico, porque é repetido várias vezes durante todo o trabalho. A técnica manual pode se tornar complicada para operar, pois depende da coordenação motora do operador, o que poderá acarretar dificuldades para alguns profissionais realizar o processo. Em contraste, o dispositivo portátil automático aqui reivindicado é projetado para operar com simplicidade, com mínima intervenção física do pesquisador, Mohammadi et al., 2016.

Apesar das vantagens de simplicidade e baixo custo, o processo manual torna-se repetitivo e pode ser fisicamente desgastante para o analista, principalmente em análises de grande volume. Além disso, a operação manual do êmbolo pode introduzir variações indesejáveis nos resultados, afetando diretamente a precisão e a reprodutibilidade das determinações analíticas, Barreto et al., 2020.

Entre outras desvantagens da técnica PV-IS-DLPME, destaca-se a variabilidade na eficiência da extração, que pode ser influenciada tanto pela experiência do operador quanto pelas condições experimentais. Além disso, sua aplicabilidade é limitada, pois depende da natureza dos compostos-alvo e da escolha adequada do solvente extrator. Pequenas variações na pressão, no

volume de solvente e no tempo de interação podem impactar significativamente a eficiência da extração, especialmente em diferentes tipos de amostras, como biológicas, ambientais e alimentares.

No caso de amostras biológicas, fatores críticos devem ser cuidadosamente considerados, como a alta complexidade da matriz, a presença de proteínas e sais, a compatibilidade do solvente extrator com compostos biológicos, e o ajuste preciso do tempo de interação para maximizar a recuperação dos analitos sem promover sua degradação. Pressões inadequadas, por sua vez, podem provocar a coalescência prematura do solvente extrator, prejudicando a eficiência da extração, Bagheri, Roostaie e Naderi, 2011.

Diante dessas limitações, a automação do processo de PV-IS-DLPME surge como uma alternativa promissora para eliminar o esforço físico do analista e aumentar a padronização dos procedimentos. Segundo Najafi et al. 2020, a automatização não apenas reduz o tempo de análise, mas também minimiza as variações operacionais associadas à manipulação manual, melhorando significativamente a precisão e a reprodutibilidade dos resultados.

Avanços recentes vêm buscando integrar sistemas automatizados capazes de controlar o movimento do êmbolo da seringa de forma precisa e programada, visando atender às demandas de laboratórios que exigem maior produtividade e confiabilidade nas análises. Assim, a modernização da técnica PV-IS-DLPME representa um passo importante para sua consolidação como uma estratégia robusta de preparo de amostras em diferentes áreas da química analítica, Mato et al., 2021.

O sistema automatizado permite o processamento de um grande número de amostras em tempo reduzido, auxiliando a técnica em laboratório, facilitando especialmente as atividades de campo e o monitoramento de grandes áreas, em comparação ao processo manual atualmente empregado. Em resumo, a técnica manual atualmente aplicada na PV-IS-DLPME, não atende plenamente às necessidades dos pesquisadores, que demandam extrações eficientes, preservação da integridade física e saúde do operador, além de práticas que

respeitem o meio ambiente. Adicionalmente, a técnica manual apresenta limitações significativas em termos de mobilidade, acessibilidade, simplicidade operacional e custo, Farajzadeh et al. 2018.

Portanto, diante das limitações da técnica manual, torna-se evidente a relevância do desenvolvimento do equipamento para minimizar tal lacuna, ainda mais expressivo o desenvolvimento de dispositivos portáteis adaptados às necessidades dos profissionais da área. Tais inovações não apenas simplificam os processos químicos, mas também promovem a democratização do acesso à ciência e à análise química. Com funcionalidades baseadas em comandos eletrônicos, o dispositivo possibilita a execução autônoma da técnica PV-IS-DLPME. Além de reduzir o esforço físico e o cansaço do operador, ele também contribui para o preparo de amostras mais complexas e demoradas. Dessa maneira, o dispositivo torna o processo de análise química mais inclusivo e acessível, Berijani et al. 2016.

O uso de uma placa controladora no sistema possibilita um custo significativamente baixo em relação ao desenvolvimento de equipamentos comerciais de laboratório, que geralmente envolvem sistemas e componentes de alto custo, além de demandarem manutenção onerosa. Ademais, destaca-se a flexibilidade do novo dispositivo, que permite a personalização do sistema conforme a aplicação desejada, além de viabilizar a prototipagem rápida, acelerando o desenvolvimento de versões experimentais, Rezaee et al., 2014.

O dispositivo portátil para microextração em fase líquida produz poucos resíduos, uma vez que, utiliza pequenas quantidades de reagentes e amostra, este instrumento opera com volumes na ordem de grandezas de mililitros/microgramas/microlitros. Tal qual, agrega valores à saúde humana/operador, o dispositivo diminui o contato direto dos executores nas amostras e solventes. É notório que, o processo direto em algum momento poderá condicionar riscos à saúde do pesquisador, caso use solventes e amostras tradicionais tóxicas ou outro processo que o ponha em ameaça. Portanto elaborar um instrumento eficaz, diminuirá as interferências durante o processo, por ser um aparato automatizado, Azevedo e Barreto, 2020.

O novo dispositivo abre novas alternativas para estas matrizes, ou seja, permitirá a extração destes analitos. Desta maneira as pequenas quantidades de reagentes, solventes e amostras controladas pelo aparato, reduz as chances de poluição ao meio ambiente.

O sistema automatizado e o dispositivo portátil para microextração em fase líquida permitem o uso por indivíduos não especializado, o que pode reduzir o tempo e os custos das análises. Além disso, viabilizam a operação de forma eficiente em diversos locais, fora dos ambientes tradicionais.

A ferramenta inovadora busca minimizar o tempo gasto nas análises químicas, pois, processos de extração dependem de tempo, dado que, a forma manual existente é extremamente dependente do operador, ele precisa succionar/aspirar a amostra e solvente para dentro da seringa, pressiona/fechar com dedo a ponta da mesma, para provocar um aumento de pressão, a seguir, puxar e soltar o embolo da seringa de forma harmoniosa e equilibrada até a turvação da solução/extração do analito. Logo depois, separar o analito do descarte, recolher a fase enriquecida e levar ao detector. Este processo é repetido diversas vezes, até alcançar uma extração eficiente, para iniciar o processo de detecção. É notado que o processo além de muito tempo gasto, provoca na maioria das vezes lesões e desconfortos nos dedos e mãos do operador. Destarte a isso a construção do invento promoveu a diminuição do contato direto do pesquisador com a amostra, minimizando os erros operacionais aumentando a eficiência e agilizando o processo de extração, Najafi et al. 2020.

O processo, o sistema automatizado e o dispositivo portátil permitem a execução eficiente da microextração em fase líquida, aplicável a diferentes tipos de amostras. Isso possibilita que um maior número de pessoas realize esse procedimento de forma autônoma em um laboratório. O dispositivo também permite seu uso por operadores não especializados, o que contribui para a redução do tempo e dos custos das análises. Além disso, sua portabilidade e simplicidade operacional possibilitam a execução de procedimentos em diversos ambientes, não se restringindo a laboratórios convencionais.

O dispositivo portátil automatizado para microextração em fase líquida

controla de maneira precisa as quantidades de solventes e amostras utilizadas, resultando na geração de poucos resíduos. Consequentemente, reduz-se o risco de contaminação das amostras e a exposição do operador a substâncias potencialmente perigosas, uma vez que, não há contato direto com os meios de extração, solventes ou amostras, o que é especialmente relevante quando se utilizam solventes tradicionalmente tóxicos. O dispositivo portátil aqui descrito, também provocará uma redução da possibilidade de contaminação da amostra por intermédio do sistema utilizado, que é fechado e construído de material inerte, com contato mínimo do operador, Barfi et al. 2022. Além disso, o dispositivo pode ser utilizado em atividades de campo e em diversas áreas das ciências.

5. CONCLUSÃO

A PV-IS-DLLME oferece várias vantagens, incluindo um processo de extração rápido, consumo mínimo de solventes, alta eficiência de extração e aplicabilidade a uma ampla gama de analitos e matrizes de amostra.

Em resumo, a PV-IS-DLLME apresenta várias vantagens, como eficiência de extração, rapidez e baixo consumo de solventes, mas também possui algumas limitações, como a possibilidade de interferências e variação na eficiência de extração. Essas vantagens e desvantagens devem ser consideradas ao selecionar a técnica de extração mais adequada para uma aplicação analítica específica.

Essa técnica exemplifica o constante desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de extração para atender às demandas analíticas, buscando sempre melhorar a sensibilidade, seletividade e eficiência das análises químicas.

Portanto, a eficiência e validação da técnica de microextração pode ser considerado o resultado do trabalho coletivo de diversos cientistas ao longo das décadas, sua evolução continua até os dias de hoje com contribuições de pesquisadores em todo o mundo, corroborando como uma técnica inovadora que traz muitos benefícios a população e ao meio ambiente.

Nesse contexto, destaca-se a importância do desenvolvimento de um dispositivo portátil e automatizado, baseado na variação de pressão em seringa para aplicações em PV-IS-DLPME. Portanto, diante das limitações da técnica manual, torna-se evidente a relevância do desenvolvimento do equipamento para minimizar tal lacuna, ainda mais expressivo o desenvolvimento de dispositivos portáteis adaptados às necessidades dos profissionais da área. Tais inovações não apenas simplificam os processos químicos, como também, promovem a democratização do acesso à ciência e à análise química.

O dispositivo automatizado contribuirá para a democratização do acesso à tecnologia e ao conhecimento científico, pois utiliza materiais de baixo custo e fácil acesso. A invenção aqui apresentada também minimiza os riscos ao meio

ambiente, correspondendo aos princípios da química verde, pois o dispositivo foi projetado para utilizar pequenas quantidades, da ordem de microlitros, de reagentes, solventes e amostras, provocando uma diminuição considerável na geração de resíduos.

Este dispositivo inovador foi projetado para atender às demandas mencionadas, oferecendo uma abordagem acessível e independente, que permite a usuários sem treinamento especializado realizar extrações de forma eficiente e precisa, tanto em campo quanto em laboratório.

O dispositivo apresenta dimensões reduzidas, o que favorece a miniaturização, outra característica altamente desejável, pois, requer menos espaço em laboratório e em ocasiões de necessidades de deslocamento.

6. REFERENCIAS

1. H. BAGHERI, M. NADERI et al, (2008).
2. A.S. YAZDI, S. BANIHASHEMI, Z. ES'HAGHI. et al., 2009
3. Sarafray Yazdi, A., Banihashemi, S. & Es'haghi, Z. Determinação de Hg (II) em Águas Naturais por Difenilação por Microextração de Gota Única: GC. *Croma* **71**, 1049–1054 (2010).
4. Pourreza N, Ghanemi K (2009) J Haz Mat 161: 982–987
5. Capelo JL, Rivas GM, Oliveira LG, Vilhena C, Santos AC, Valada *Talanta* 68 (2006).
6. BARRETO, J. A.; DE ASSIS, R. D. S.; CASSELLA, R. J.; LEMOS, V. A. A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples. *Talanta*, v. 193, p. 23-28, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.045.
7. BARRETO, J. A.; DE ASSIS, R. D. S.; SANTOS, L. B.; CASSELLA, R. J.; LEMOS, V. A. Pressure variation in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction associated with digital image colorimetry: Determination of cobalt in food samples. *Microchemical Journal*, v. 157, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105051.
8. MATO, R. A.; GARCÍA-ALVAREZ, A.; MOREIRA, M. T.; ALONSO, R. M.; CARRERA, I. Advances in the automation of liquid-phase microextraction techniques: A review. *Talanta*, v. 223, p. 121735, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121735.

9. NAJAFI, M.; RASHIDIAN, M. M.; KAZEMZADEH, H.; FARHADI, K. Recent advances in microextraction techniques for sample preparation: Towards automation and miniaturization. *Microchemical Journal*, v. 158, p. 105253, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105253.
10. LB Xia, B. Hu, ZC Jiang; Microextração de gota única combinada com vaporização eletrotérmica de baixa temperatura ICPMS para determinação de traços de Be, Co, Pd e Cd em amostras biológicas. *Anal. Química*, 76 (2004).
11. L. Li, B. Hu, LB Xia, ZC Jiang; Determinação de vestígios de Cd e Pb em amostras ambientais e biológicas por ETV-ICP-MS após microextração de gota única; *Talanta*, 70 (2006).
12. GHAEDI, M.; SHARIFI, R.; KALANTAR, Z.; MOGHADAM, H. H.; KHOSRAVI, R. Dispersive liquid–liquid microextraction using pressure variation in syringe: A novel sample preparation technique. *Analytica Chimica Acta*, v. 915, p. 1-7, 2016. DOI: 10.1016/j.aca.2015.10.040.
13. L. XIA, X. LI, Y. WU, R. CHEN. et al 2010
14. F. J. P. Pereira, C. Bendicho, N. Kalogerakis and E. Psillakis, *Talanta*, 2007, 74, 47–51. 6
15. L. Xu, C. Basheer and H. K. Lee, *J. Chromatogr., A*, 2007, 1152, 184–192. 7
16. A. Chisvert, I. P. Roman, L. Vidal and A. Canals, *J. Chromatogr., A*, 2009, 1216, 1290–1295
17. E. M. MARTINIS, R. G. WUILLOUD et al, (2010).

18. M. Yoshida, M. Satoh, A. Yasutake, A. Shimada, Y. Sumi and C. Tohyama, *Toxicology*, 1999, 139, 129–136.
19. M. Saber-Tehrani, M. Givianrad and H. HashemiMoghaddam, *Talanta*, 2007, 71, 1319–1325
20. L. PELIT, I. BAGATIR, F. O. PELIT, F. N. ERTAS et al, (2014).
21. AZEVEDO, V. P.; BARRETO, J. A. O. Microextração líquido-líquido dispersiva com variação de pressão utilizando seringa (PV-IS-DLLME): princípios, aplicações e perspectivas futuras. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, p. 1625-1643, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200107.
22. C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145–2148.
23. H. Liu, P.K. Dasgupta, Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1817–1821.
24. Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation, *Spectrochim. Acta, Part B* 56 (2001) 233–260.
25. Z. Liu, J. Hu, S. Tong, Q. Cao, H. Yuan, Colorimetric detection of Hg^{2+} ions in aqueous media using CA-Au NPs, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 737–740.
26. G.H. Chen, W.Y. Chen, Y.C. Yen, C.W. Wang, H.T. Chang, C.F. Chen, Detection of Mercury (II) ions using colorimetric gold nanoparticles on paper-based analytical devices, *Anal. Chem.* 86 (2014) 6843–6849.

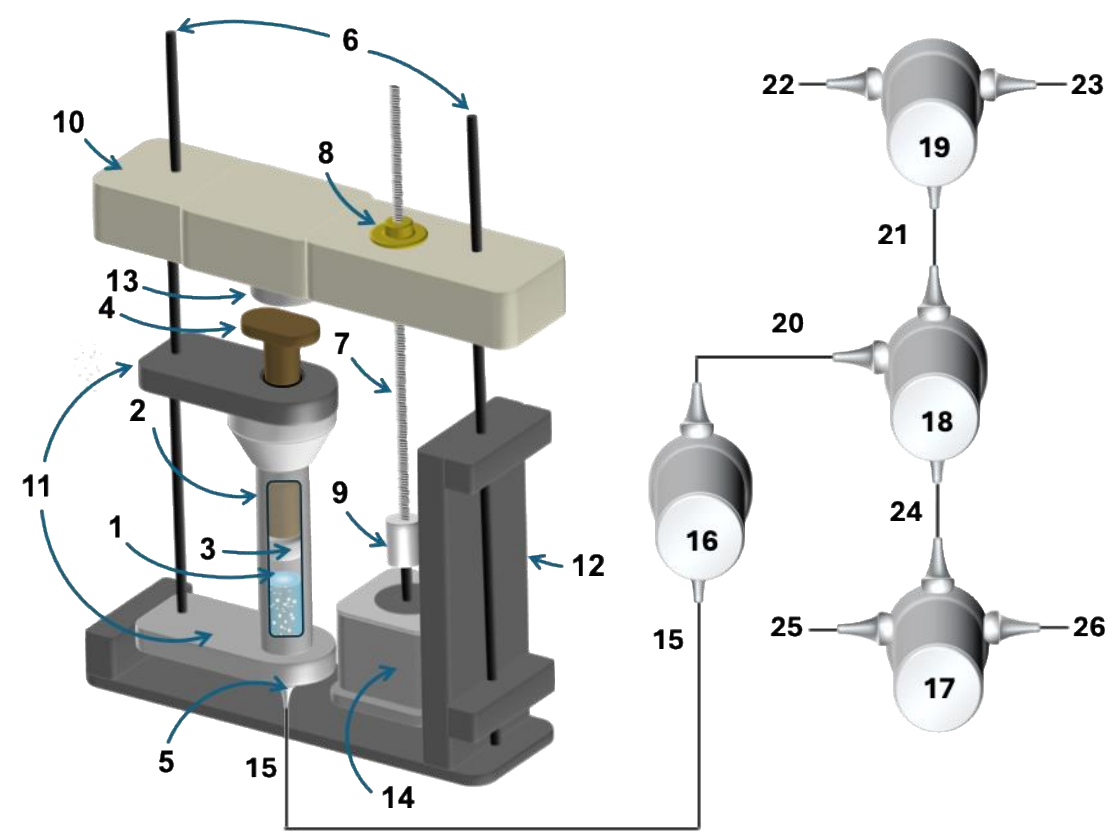
27. REZAEI, M.; ASSADI, Y.; MILANI HOSSEINI, M. R.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection: Very simple, rapid, and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1-9, 2017. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007.
28. Y.K. Yang, K.J. Yook, J. Tae, A rhodamine-based fluorescent and colorimetric chemodosimeter for the rapid detection of Hg²⁺ ions in aqueous media, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16760–16761.
29. T. Tolessa, Z-Q. Tan, Y-G. Yin, J-F. Liu et al (2017).
30. A. Gałuszka, Z. Migaszwski and J. Namieśnik, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2013, 50, 78.
31. M. A. Jeannot and F. F. Cantwell, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 235.
32. J. M. Kokosa, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2013, 43, 2.
33. E. M. Martinis and R. G. Wuilloud, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 1432.
34. C. Mitani, A. Kotzamanidou, A.N. Anthemidis et al, (2018). S. Liu, P.K. Dasgupta, Liquid Droplet. A renewable gas sampling interface, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2042–2049.
35. A.A. Cardoso, P.K. Dasgupta, Analytical chemistry in a liquid film/droplet, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2562–2566.

36. MOHAMMADI, A.; MOUSAVI, H.; SHOJAEIFARD, M. B.; ALHOSSEINIAN, A. Pressure-assisted dispersive liquid–liquid microextraction: Recent advances and applications. *Journal of Separation Science*, v. 39, n. 20, p. 3895–3911, 2016. DOI: 10.1002/jssc.201600486.
37. M. Ma, F.F. Cantwell, Solvent microextraction with simultaneous backextraction for sample cleanup and preconcentration: preconcentration into a single microdrop, *Anal. Chem.* 71 (1999) 388–393.
38. Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 233–260
39. H. BAGHERI, M. NADERI et al, (2008). R. Jagtap, F. Krikowa, W. Maher, S. Foster, M. Ellwood, Measurement of Methyl Mercury(I) and Mercury (II) in Fish Tissues and Sediments by HPLC-ICPMS and HPLC-HGAAS, *Talanta* 2011, 85, 49–55.
40. Bagheri, H., Roostaie, A., Naderi, M. (2011). *Pressure-assisted dispersive liquid-liquid microextraction: a novel approach for sample preparation.* *Journal of Separation Science*, 34, 1672–1678.
41. Hosseini, M. R. M., Hashemi, P., Rahimi, A. (2011). *Pressure variation in syringe–dispersive liquid–liquid microextraction: A novel sample preparation method for determination of triazine herbicides in water samples.* *Journal of Chromatography A*, 1218, 938–943. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.036>
42. BAGHERI, H.; AGHAKHANI, A.; AKBARI-ADERGANI, B.; ES'HAGHI, Z. Pressure-assisted dispersive liquid-liquid microextraction using a syringe for the analysis of benzodiazepines in biological fluids. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 672–677, 2011.

43. FARAJZADEH, M. A.; GHANBARI, R.; AFKHAMI, A.; MAHDAVI, H. Dispersive liquid-liquid microextraction methods based on solidification of floating organic drop and their applications: A review. *Microchemical Journal*, v. 137, p. 245-259, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2017.11.011.
44. BERIJANI, S.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; AHMADI, F. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: A very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1-9, 2016. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007.

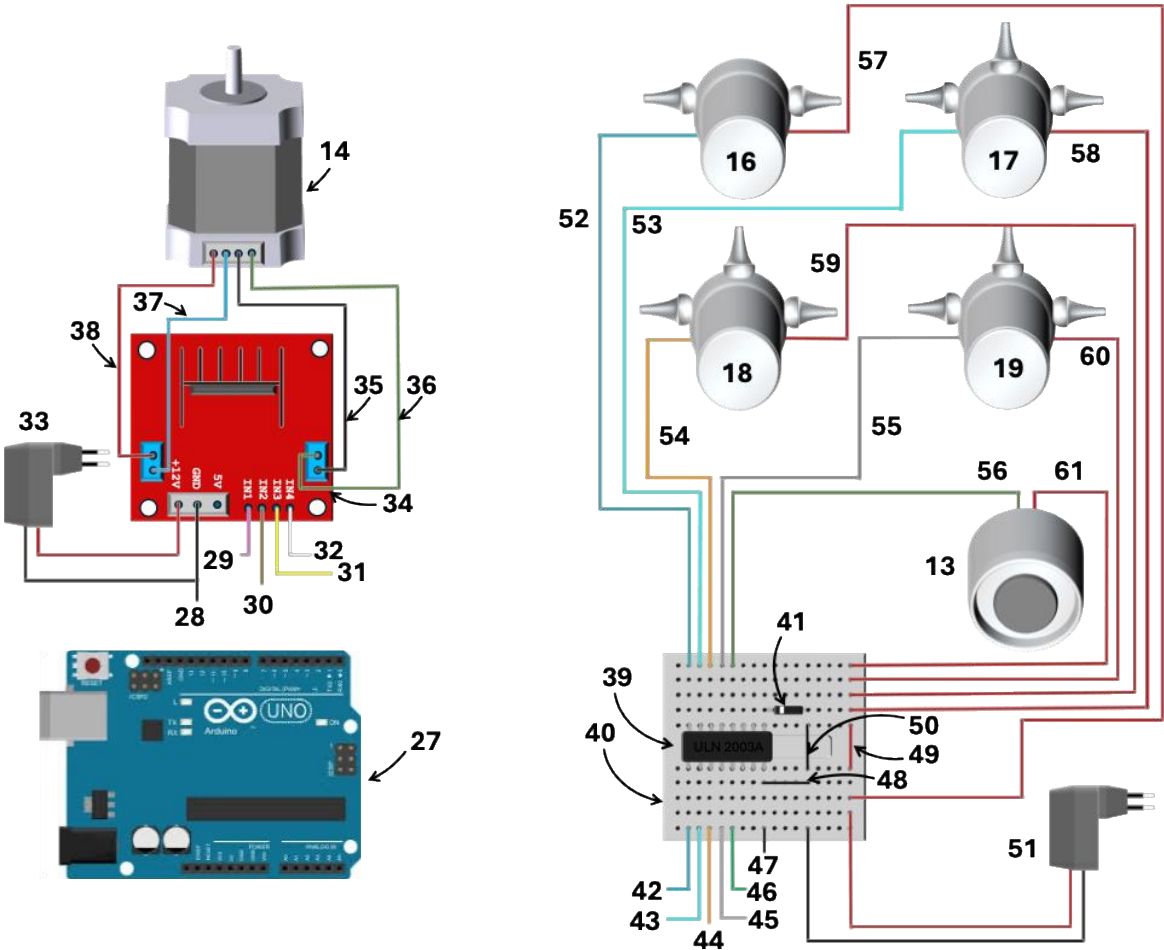
ANEXO

Figura 1



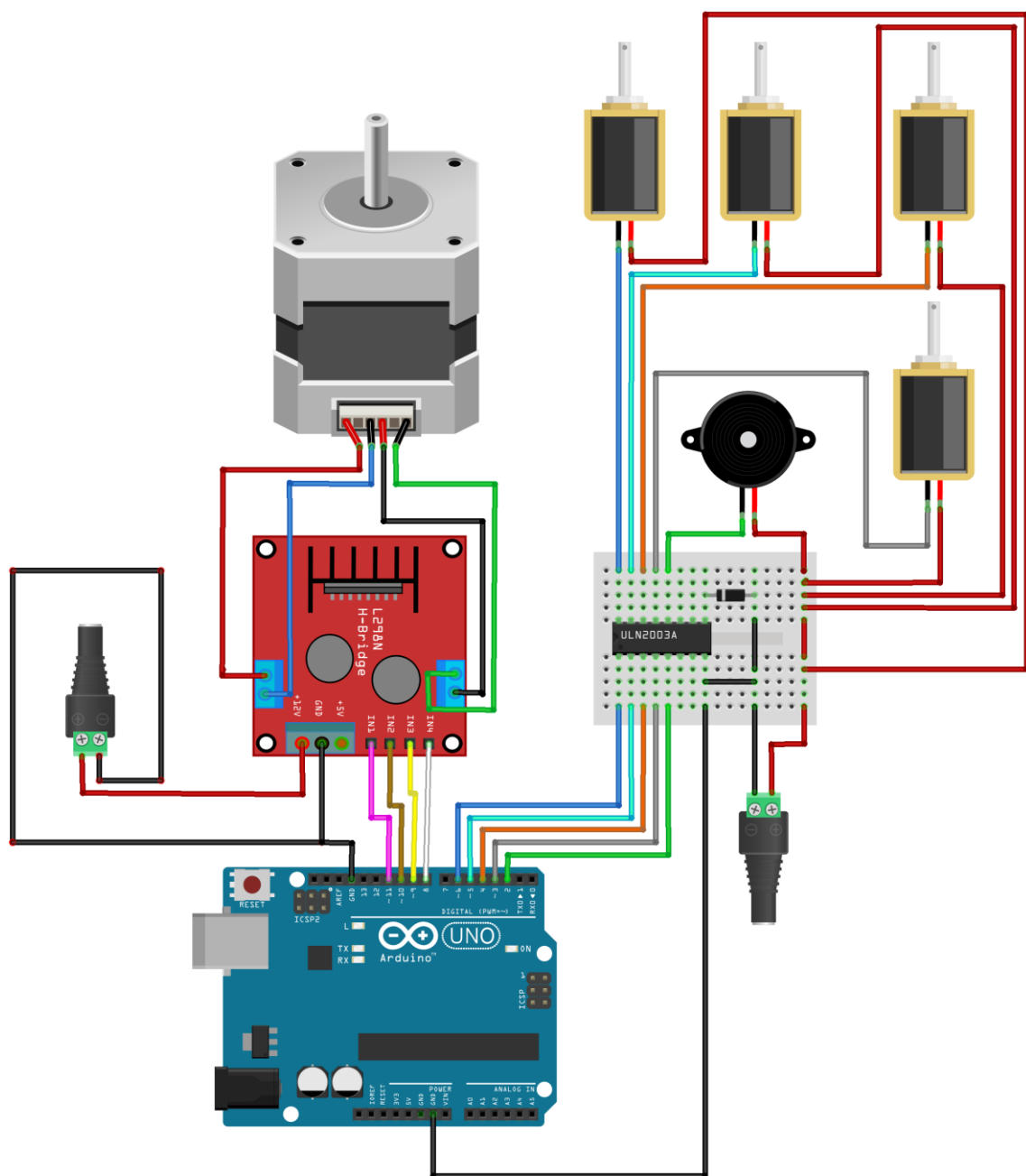
Fonte LQA

Figura 2



Fonte LQA

Figura 3



fritzing

Fonte LQA

Figura 4



Fonte LQA

Utilização da técnica **PV-IS-DLLME**, manual existente.

PV-IS-DLLME: Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Seringa com Variação de Pressão; do inglês *pressure variation in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction*.