



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA

Autorizada pelo Decreto Federal nº 77.496 de 27/04/76
Recredenciamento pelo Decreto nº 17.228 de 25/11/2016



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

XXVIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS **SEMANA NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - 2024**

MICROEXTRAÇÃO DISPERSIVA EM FASE LÍQUIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE COBALTO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO JOANES.

Matheus Sena Santana Pilegi¹; Ivanice Ferreira dos Santos²

1. Bolsista – PIBITI/CNPQ, Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Feira de Santana,
e-mail: mpilegi955@gmail.com
2. Orientadora, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana,
e-mail: ifsantos@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: Cobalto, Microextração, Imagem digital

INTRODUÇÃO

A preocupação com metais potencialmente tóxicos, como o cobalto, em amostras de águas representa uma ameaça ao meio ambiente. Neste estudo, utilizamos um método analítico de baixo custo para a determinação de cobalto, combinando microextração em fase líquida com a análise colorimétrica, Nunes (2019). A microextração assistida por vortex Santos (2023), utilizando solventes verdes como timol e mentol, permite uma pré-concentração eficiente do metal, contribuindo com a menor geração de resíduos. As ferramentas quimiométricas auxiliam na otimização dos parâmetros experimentais, garantindo a quantificação do analito com altos níveis de precisão e exatidão em diferentes amostras, Nascimento (2016). A análise colorimétrica tem se destacado como uma alternativa utilizada para determinações simples em química analítica, principalmente por suas vantagens. Entre elas, destacam-se a simplicidade de operação, a rapidez, o baixo custo, a possibilidade de realizar análises no local em pouco tempo e a necessidade de um operador com qualificação técnica mínima, Peng *et al.* (2015). Esse conjunto de ferramentas oferece uma metodologia confiável e econômica para a quantificação de cobalto em amostras aquosas.

PARTE EXPERIMENTAL

Teste com diferentes agentes complexantes

Nove complexantes foram testado em soluções metálicas com íons Fe^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Hg e V para que fosse possível verificar diferentes semanários e escolher o melhor complexo formado .

Microextração Líquido-Líquido

O método de microextração em fase líquida dispersiva assistida por vórtex foi aplicado a amostras de água do rio Joanes. A amostra foi misturada com solução tampão, reagente complexante e a mistura mentol:timol, agitada e centrifugada. A fase contendo o complexo foi extraída e transferida para uma placa de Kline para registro de imagem.

Desenvolvimento do sistema para aquisição das imagens digitais

Uma câmara de captura de imagens foi construída em MDF, revestida com chapa branca, com dimensões de 15 cm x 20 cm x 20 cm. Possui abertura frontal para a placa de Kline e uma abertura superior para captura de imagens via smartphone, com iluminação uniforme proporcionada por luminárias LED.

Otimização do método e validação

A otimização das variáveis foi realizada com técnicas multivariadas, começando com um planejamento fatorial fracionário para avaliar pH, proporção dos reagentes, volume da mistura mentol:timol, tempo de agitação e volume de complexante. Os fatores significativos foram analisados com a metodologia de superfície de resposta.

O método foi validado com experimentos adicionais para confirmar o desempenho desejado, avaliando características analíticas como curva analítica, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão, seletividade e exatidão, aplicado em amostras de água do rio Joanes, na Bahia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teste com diferentes agentes complexantes

A avaliação da complexação entre diferentes metais e ligantes indicou que o pH influencia significativamente a estabilidade dos complexos. A combinação de cobalto (Co^{2+}) com o ligante 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol resultou na formação de um complexo colorido e estável em pH básico, tornando-o promissor para análise. Outros estudos são necessários para determinar o pH ideal de complexação.

Sistema de aquisição de imagens

A placa de Kline contendo alguns microlitros do analito pré-concentrado foi inserida no centro da câmara de MDF e as imagens foram capturadas com um smartphone Apple, Iphone 13. As imagens, salvas em JPEG, foram analisadas com uma região de interesse (ROI) de 40x40 pixels no centro do tubo usando o software Chemostat. Os valores médios dos canais de cor (R, G, B) foram obtidos e utilizados para calcular a absorvância com $\log(P/P_0)$, onde P é o valor médio do canal medido e P_0 é o valor do branco analítico.

Otimização e validação do método

Um planejamento fatorial fracionário seguido de um planejamento Doehlert foi utilizado para otimizar as condições de extração de cobalto. Os resultados (Figuras 1 e 2) indicaram que o volume de complexante e o pH devem ser minimizados, enquanto o tempo de agitação deve ser maximizado. As condições ótimas para a análise foram definidas como: 18 μL de 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol, proporção timol-mentol 1:1 (sem influência significativa nos resultados), 200 μL timol-mentol 1:1, de 2,5 mL de amostra, tampão pH 9,0, agitação por 1,5 min e 3 min de centrifugação.

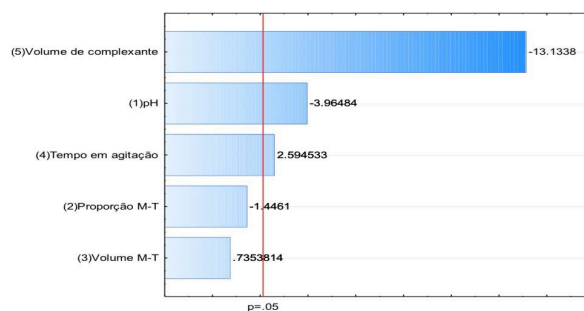


Figura 1: Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas.

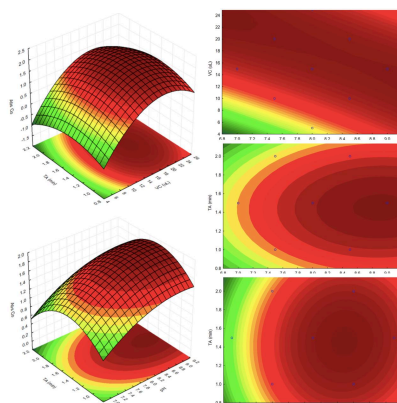


Figura 2: Superfícies de resposta e curvas de nível obtidas a partir da aplicação do planejamento Doehlert.

Dessa forma, as condições otimizadas não apenas garantem uma extração eficiente de cobalto, mas também minimizam o uso de reagentes e tempo de operação, tornando o método mais econômico e prático.

A curva analítica obtida apresentou uma faixa de trabalho de 1 a 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Co^{2+} . As imagens correspondentes a cada ponto da curva foram processadas para extrair as informações dos canais vermelho, verde e azul. Entre os canais analisados, o azul demonstrou a melhor sensibilidade, sendo assim o escolhido. Um resumo dos parâmetros de validação do método está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Figuras de mérito da metodologia aplicada para a determinação de cobalto em águas superficiais do rio Joanes.

Equação da curva	$A = 0,0559C - 0,0045$
Coefficiente de correlação	$R^2 = 0,999$
Limites de detecção e quantificação	3,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 12,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Precisão (RSD %)	5,7%

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados com base no desvio padrão de dez medidas do sinal branco, adotando o critério 3s e 10s, respectivamente, em que s é o desvio padrão amostral de dez determinações do branco, e dividindo o resultado pela inclinação da curva analítica. Encontrou-se 3,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o LOD e 12,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o LOQ. A precisão foi acessada como repetibilidade e expressa como %RSD para dez medições de soluções na concentração de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

A capacidade de quantificar o Co^{2+} , inequivocamente, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra foi avaliada para os possíveis interferentes: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} , e suas quantidades máximas toleráveis foram $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Neste estudo, a concentração do analito foi fixada enquanto a concentração das espécies interferentes foi modificada até causar interferência de $\pm 5\%$ na absorvância do cobalto.

Aplicação do método em águas superficiais

A exatidão foi avaliada com a aplicação do teste spike. Concentrações diferentes de Co^{2+} (5, 30 e 60 ug.L^{-1}) foram adicionadas em quatro amostras de águas superficiais do rio Joanes para verificação da recuperação. Os resultados dos testes de adição e recuperação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos testes de adição/recuperação de cobalto em três níveis de concentração em quatro amostras de águas superficiais do rio Joanes.

[Co ²⁺] add. (ug.L ⁻¹)	A1	[Co ²⁺] enc. (ug.L ⁻¹)	Rec (%)	A2	[Co ²⁺] enc. (ug.L ⁻¹)	Rec (%)	A3	[Co ²⁺] enc. (ug.L ⁻¹)	Rec (%)	A4	[Co ²⁺] enc. (ug.L ⁻¹)	Rec (%)
0		< LOD	-		< LOD	-		< LOD	-		4,1	-
5		4,2	83,7		4,9	98		4,8	96		9,3	104
30		28,9	96,3		30,3	101		29,9	99,6		34,0	99,6
60		62,4	104		59,0	98,3		60,7	101		65,6	102,5

De acordo com os testes de validação aplicados ao método proposto para extração e pré-concentração de cobalto em amostras de águas superficiais do rio Joanes, os resultados obtidos foram promissores e satisfatórios. As recuperações de cobalto variaram entre 83,7% e 104%. O método demonstrou ser eficiente e adequado para a quantificação de cobalto em níveis de traço, confirmando sua aplicabilidade na análise ambiental, incluindo águas superficiais.

REFERÊNCIAS

- NASCIMENTO, Alex Rodrigues do. Aplicações em Quimiometria. 2016. 57 f. Projeto de graduação (Bacharel em Estatística) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- NUNES, Leane Santos. Estratégias analíticas empregando a microextração de líquido líquido com gota suspensa para determinação de Manganês e vanádio em amostras de águas, bebidas e alimentos. 2019. 140 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2019.
- PENG, B. et al. 2015. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for detection of total iron in water and food samples. FoodClinical Nutrition Research, v. 4, p. 1-8. DOI: <https://doi.org/10.7762/cnr.2015.4.1.1>.
- SANTOS, Luana Bastos. Solventes verdes e colorimetria digital: novas abordagens em microextração em fase líquida para a determinação de elementos-traço. 2023. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2023.