



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAFAEL JUNQUEIRA LEAL

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO
(DES) PARA DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS EM
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

Londrina
2025

RAFAEL JUNQUEIRA LEAL

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO
(DES) PARA DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS EM
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.
Coorientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Londrina
2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Leal, Rafael Junqueira.

Desenvolvimento de método de microextração líquido-líquido com solvente eutético profundo (DES) para determinação de herbicidas em material particulado atmosférico / Rafael Junqueira Leal. - Londrina, 2025. 100 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Coorientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

Inclui bibliografia.

1. Mentol - Tese. 2. Pesticidas - Tese. 3. Aerossol atmosférico - Tese. 4. Pré-concentração - Tese. I. Solci, Maria Cristina. II. Teixeira Tarley, César Ricardo. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

RAFAEL JUNQUEIRA LEAL

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO
(DES) PARA DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS EM
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez
Universidade Estadual de São Paulo - Unesp

Profa. Dra. Maria Luiza Zeraik
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 10 de outubro de 2025.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde, sustento e capacitação durante todo o período.

À minha esposa, Giovanna, que sempre me apoiou e incentivou a seguir meus sonhos.

Aos meus pais e irmã, por terem sido minha base e meu suporte desde sempre.

Aos amigos que fiz na graduação e na pós-graduação, por todas as conversas, risadas, experimentos e aprendizados.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Solci, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, por todo o suporte, orientação, compreensão e ensino proporcionados durante todo o mestrado.

RESUMO

LEAL, Rafael Junqueira. **Desenvolvimento de método de microextração líquido-líquido com solvente eutético profundo (DES) para determinação de herbicidas em material particulado atmosférico**. 2025. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

Um método de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) utilizando solvente eutético profundo (DES) foi desenvolvido para pré-concentração simultânea de quatro herbicidas triazínicos: simazina, atrazina, ametrina e propazina. O método foi aplicado em amostras atmosféricas de material particulado fino ($PM_{2,5}$) para determinação dos pesticidas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Na DLLME, são utilizados 200 μ L do DES composto de mentol e 2-propanol na proporção molar de 1:4, respectivamente. O DES proposto foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H -RMN) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e, além disso, sua dispersão foi avaliada por microscopia óptica. Os parâmetros da microextração foram avaliados de forma multivariada por um planejamento fatorial 2^4 , com o objetivo de maximizar a função desejabilidade global para a eficiência de sensibilidade. Os filtros contendo $PM_{2,5}$ foram submetidos a extração assistida por ultrassom, em meio aquoso, durante 10 minutos. Posteriormente, 15 mL do extrato filtrado foram submetidos a pré-concentração com DES. Foram obtidos altos fatores de pré-concentração (75,7-155,3), bem como baixos valores de LQ (0,47-0,58 μ g L^{-1}). A precisão, avaliada em termos de porcentagem do desvio padrão relativo (%RSD), variou de 4,6 a 10,6%. O método foi aplicado para determinar os herbicidas em amostras atmosféricas, obtendo altos valores de recuperação (82-113%), comprovando a ausência de efeito de matriz da metodologia e possibilitando a quantificação dos analitos pelo método do padrão externo por meio de curvas analíticas.

Palavras-chave: Mentol; pesticidas; aerossol atmosférico; pré-concentração.

ABSTRACT

LEAL, Rafael Junqueira. **Development of liquid-liquid microextraction method with deep eutectic solvent (DES) for determination of herbicides in atmospheric particulate matter**. 2025. 100 f. Master's degree (Dissertation in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2025.

A dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method using deep eutectic solvent (DES) was developed for simultaneous preconcentration of four triazine herbicides: simazine, atrazine, ametryn and propazine. The method was applied to atmospheric samples of fine particulate matter (PM_{2.5}) for determination of pesticides by high-performance liquid chromatography with diode array detector (HPLC-DAD). In the DLLME, 200 µL of the DES composed of menthol and 2-propanol in a molar ratio of 1:4, respectively, were used. The proposed DES was characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) and, in addition, its dispersion was evaluated by optical microscopy. The microextraction parameters were evaluated in a multivariate manner by a 2⁴ factorial design, aiming to maximize the global desirability function for sensitivity efficiency. The filters containing PM_{2.5} were subjected to ultrasound-assisted extraction in aqueous medium for 10 minutes. Subsequently, 15 mL of the filtered extract were subjected to preconcentration with DES. High preconcentration factors (75.7-155.3) as well as low LQ values (0.47-0.58 µg L⁻¹) were obtained. Accuracy, assessed in terms of percentage relative standard deviation (%RSD), ranged from 4.6 to 10.6%. The method was applied to determine herbicides in atmospheric samples, obtaining high recovery values (82-113%), proving the absence of matrix effect of the methodology and enabling the quantification of analytes by the external standard method using analytical curves.

Key-words: Menthol; pesticides; atmospheric aerosol; preconcentration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação das áreas de sedimentação do material particulado grosso (PM_{10}) e fino ($PM_{2,5}$) atmosférico no corpo humano, e comparação dimensional com diâmetro médio de um fio de cabelo humano 19
- Figura 2** – Estruturas moleculares dos herbicidas triazínicos simazina, atrazina, propazina e ametrina 20
- Figura 3** – Principais técnicas utilizadas para extração de pesticidas em amostras atmosféricas: (A) extração assistida por micro-ondas (MAE), (B) extração assistida por ultrassom (UAE), (C) Soxhlet e (D) extração assistida por solvente (ASE)..... 24
- Figura 4** – Esquema das etapas em DLLME: (a) aspiração da mistura de solvente dispersor e extrator, (b) injeção da mistura de solventes na amostra, (c) centrifugação para separação das fases e (d) remoção da fase extratora 40
- Figura 5** – Local de amostragem SAUEL, Londrina – PR, Brasil 57
- Figura 6** – Esquema do procedimento de extração assistida por ultrassom (parte superior) e microextração líquido-líquido com DES (parte inferior) 58
- Figura 7** – Variação da resposta analítica em função do tipo de DES utilizado para extração de simazina, atrazina, propazina e ametrina ($n = 3$), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm..... 62
- Figura 8** – Variação da porcentagem de extração da simazina, atrazina, propazina e ametrina em função do tipo de DES ($n = 3$), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm 63
- Figura 9** – Variação do sinal analítico em função da proporção molar do DES9 composto por mentol:2-propanol ($n = 3$), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm 64

Figura 10 – Variação da porcentagem de extração em função da proporção molar do DES9 composto por mentol:2-propanol (n = 3), utilizando 15 mL de padrão aquoso a 100 µg L ⁻¹ , 200 µL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm.....	64
Figura 11 – Cromatogramas de padrões contendo os analitos em concentrações individuais de 100 µg L ⁻¹ sem efetuar a microextração com DES (preto) e após submeter 15 mL do padrão a etapa de pré-concentração com 200 µL do DES9 (1:4) (vermelho).....	65
Figura 12 – Espectros de RMN- ¹ H de (A) mentol, (B) 2-propanol, (C) DES de mentol:2-propanol (1:4) e (D) Fase rica após dispersão do DES em meio aquoso.....	68
Figura 13 – Imagens de microscopia óptica com aumento de 40x do DES9 nas proporções molares (mentol:2-propanol) (A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3 e (D) 1:4.	69
Figura 14 – Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis pH, concentração de sal (%NaCl), volume de DES (V _{DES}) e tempo de vórtex (t _{vórtex}).....	70
Figura 15 – Otimização do tempo de extração assistida por ultrassom (n = 3), utilizando 15 mL de padrão aquoso a 100 µg L ⁻¹ , 200 µL do DES9 1:4, 1 min de agitação em vórtex, 2 min de centrifugação a 2000 rpm e 10% (m/v) de NaCl.....	71
Figura 16 – Cromatograma da amostra 3 (preto), com adição de 1,25 ng m ⁻³ (vermelho) e 24,95 ng m ⁻³ (azul) após extração aquosa com ultrassom durante 10 min e microextração com 200 µL do DES9 1:4, agitação em vórtex durante 1 min, centrifugação durante 2 min a 2000 rpm e 10% (m/v) de NaCl.....	73
Figura 17 – Resultado da avaliação do método proposto frente ao <i>software</i> AGREE.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos dos herbicidas triazínicos simazina, atrazina, propazina e ametrina.....	20
Tabela 2 – Principais trabalhos sobre determinação de pesticidas no ar encontrados entre 2017 e 2025, com foco em técnicas de extração, recuperação, limite de detecção (LD) e instrumentação	25
Tabela 3 – Principais trabalhos envolvendo emprego de técnicas miniaturizadas para análise de compostos em amostras atmosféricas.....	37
Tabela 4 – Principais aceptores e doadores de ligação de hidrogênio (HBA e HBD, respectivamente) utilizados no preparo dos DES naturais (NADES), hidrofóbicos (HDES), magnéticos (MDES) e alternáveis (SDES).....	43
Tabela 5 – Trabalhos envolvendo a utilização de solventes eutéticos profundos (DES) para extração de diversos compostos em matrizes variadas	46
Tabela 6 – Identificação dos diferentes DES preparados, assim como o doador (HBD) e acceptor (HBA) de ligação de hidrogênio utilizados	60
Tabela 7 – Solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água dos álcoois estudados e mentol.....	61
Tabela 8 – Codificação das variáveis selecionadas para otimização em planejamento fatorial 2 ⁴	67
Tabela 9 – Figuras de mérito para a microextração com DES proposta para análise de herbicidas triazínicos	74
Tabela 10 – Avaliação da exatidão do método e aplicação em amostras reais de PM _{2,5}	75
Tabela 11 – Comparação do método proposto com metodologias encontradas na literatura envolvendo determinação dos herbicidas triazínicos.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PM	Material Particulado
PM ₁₀	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico de até 10 µm
PM _{2,5}	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico de até 2,5 µm
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
pK _a	Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
CG	Cromatografia a Gás
ECD	Detector de Captura de Elétrons
MS	Espectrometria de Massas
SIM	Monitoramento do Íon Selecionado
ASE	Extração Acelerada por Solvente
MAE	Extração Assistida por Micro-ondas
UAE	Extração Assistida por Ultrassom
SPE	Extração em Fase Sólida
SPME	Microextração em Fase Sólida
HF-LPME	Microextração em Fase Líquida com Fibra Oca
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva
SUPRA	Solvente Supramolecular
IL	Líquido Iônico
DES	Solvente Eutético Profundo
HBD	Doador de Ligação de Hidrogênio
HBA	Aceptor de Ligação de Hidrogênio
DES	Solvente Eutético Profundo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura

¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
DPR	Desvio Padrão Relativo
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
ANOVA	Análise de Variância
PF	Fator de Pré-concentração
DP	Desvio Padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Material particulado ou aerossol atmosférico	16
1.2	Pesticidas na atmosfera	17
1.3	Herbicidas triazínicos	19
1.4	Amostragem de pesticidas na atmosfera	21
1.5	Preparo de amostras atmosféricas para determinação de pesticidas	22
1.5.1	Extração soxhlet.....	29
1.5.2	Extração acelerada por solvente (ASE)	30
1.5.3	Extração assistida por micro-ondas (MAE)	31
1.5.4	Extração assistida por ultrassom (UAE).....	32
1.5.5	QuEChERS	33
1.5.6	Tendências futuras.....	34
1.6	Técnicas miniaturizadas	35
1.6.1	Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)	40
1.6.2	Solventes eutéticos profundos (DES) como solventes verdes	42
1.7	Técnicas de determinação de pesticidas na atmosfera	48
2	OBJETIVOS	50
2.1	Objetivos específicos	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	Padrões, solventes e reagentes	51
3.2	Materiais e equipamentos	51
3.3	Condições e parâmetros cromatográficos	52
3.4	Estudo dos tipos de DES e proporção molar	53
3.5	Otimização multivariada	54
3.6	Preparo dos DES e caracterização	55
3.7	Validação do método proposto	55
3.8	Amostragem de material particulado fino	56
3.9	Procedimento de microextração líquido-líquido com DES	58
3.10	Processamento dos dados	59

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Solventes eutéticos profundos (DES) preparados	60
4.2	Caracterização do DES9 (1:4)	65
4.3	Otimização dos parâmetros da microextração	66
4.4	Otimização da extração assistida por ultrassom (UAE)	70
4.5	Validação analítica e aplicação em amostras reais	71
5	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	80
	ANEXOS	94
	ANEXO A – Matriz do planejamento fatorial 2 ⁴ contendo as variáveis otimizadas e sua codificação, além dos valores obtidos para desejabilidade individual e global.....	95
	ANEXO B – Gráficos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os 15 diferentes DES preparados	97

1 INTRODUÇÃO

O aumento rápido e crescente da população mundial tornou necessário o desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas ao cenário agrícola, a fim de suprir a alta demanda de alimentos. A Revolução Verde, que se iniciou a partir da década de 1960, possibilitou o aumento da produtividade com o uso de novos maquinários agrícolas, sementes geneticamente modificadas, fertilizantes e pesticidas (Carvalho, 2017; McKenzie; Williams, 2015).

Em particular, os pesticidas são compostos químicos que possibilitam o controle de diferentes pragas como microrganismos, plantas e animais que geram prejuízo no rendimento e eficiência das plantações (Rani et al., 2021). Contudo, o uso indevido e exagerado dos pesticidas pode ocasionar o aumento em seus níveis nos diferentes compartimentos ambientais como água, solo e atmosfera, uma vez que apenas uma pequena parcela dos pesticidas aplicados atinge efetivamente os alvos desejados. Portanto, a contaminação do ambiente aumenta o risco à saúde humana, pois além de apresentarem elevada toxicidade e serem persistentes também podem sofrer bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (Rajput et al., 2022).

A exposição contínua aos pesticidas está associada a diversas doenças graves (Rani et al., 2021). Estudos revelam a forte correlação entre o contato direto com alguns princípios ativos e o aumento no risco de câncer em diversos órgãos do organismo humano além de também estarem associados à leucemia e mieloma múltiplo (Huang et al., 2019; Hvidtfeldt et al., 2023; Karalexi et al., 2021; Nguyen et al., 2023). Outras pesquisas também relacionam esta exposição a uma relação direta com o aumento no risco de desenvolver diabetes (Evangelou et al., 2016; Montgomery et al., 2008). Além disso, doenças respiratórias como asma, bronquite, pneumonite por hipersensibilidade, distúrbios pulmonares podem resultar da exposição aos pesticidas, seja em sua forma particulada ou gasosa (Faria et al., 2005; Kirkhorn; Garry, 2000). Evidências também confirmam a associação entre o contato com pesticidas e doenças neurológicas como a doença de Parkinson e de Alzheimer, assim como em problemas de fertilidade em mulheres, como por exemplo endometriose, e em homens (Aguirre, 2024; Drechsel; Patel, 2008; Garzia et al., 2022; Hayden et al., 2009; Li et al., 2021; Moretto; Colosio, 2011).

Portanto, as políticas públicas devem regular e estabelecer limites máximos de exposição e concentração no meio ambiente para que o desenvolvimento sustentável seja alcançado, assegurando a saúde e o bem-estar da população (Almeida et al., 2017). No Brasil, a Lei Federal nº 14.785 de 2023 dispõe de critérios ambientais, de saúde pública e de desempenho agrônômico (Brasil, 2023). No que se refere a águas naturais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as diretrizes para seu enquadramento, além de estabelecer condições e padrões acerca do lançamento de efluentes (Brasil, 2005). Tratando-se de água para abastecimento humano, há a Portaria de Consolidação nº 888 de 2021 do Ministério da Saúde (MS) a qual trata dos processos de controle e vigilância da qualidade da água, deliberando padrões de potabilidade (Brasil, 2021). Em relação aos solos, a resolução CONAMA nº 420 de 2009 determina critérios e valores orientadores de qualidade do solo para diversos compostos químicos e metais, além de estabelecer diretrizes em áreas contaminadas (Brasil, 2009).

No cenário mundial, existem outras instituições regulatórias que estabelecem tanto valores de orientação regulatória (RGV) para pesticidas em solo quanto seus níveis de contaminação máxima (MCL) em ambientes aquáticos. Existem 54 jurisdições internacionais que apresentam valores orientadores para pesticidas em solos e mais de 100 nações que regulamentam o nível máximo desses contaminantes em água (Li; Jennings, 2017). No que concerne a atmosfera, apenas os Estados Unidos possuem níveis reguladores de pesticidas nesse compartimento ambiental, contendo modelos de risco de câncer desenvolvidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) para 43 compostos voláteis e semivoláteis (US EPA, 2024). Além disso, a Associação de Monitoramento da Qualidade do Ar Francesa (AASQA) realiza, desde 2002, estudos de monitoramento de resíduos de pesticidas no ar ambiente, contendo um banco de dados com mais de 10.000 amostras para 321 diferentes pesticidas, coletados em 176 regiões distintas da França (Brüggemann et al., 2024).

É importante salientar a necessidade de políticas públicas que estimulem a regulação dos mais variados pesticidas presentes na fase gasosa ou na fase particulada no ar atmosférico. A contaminação via inalação, contato com a pele e olhos é um risco à saúde humana, principalmente em trabalhadores da zona rural que estão

em exposição direta e constante com o ambiente agrícola. Além disso, o controle dos níveis desses poluentes no ambiente garante a proteção de todo o ecossistema, englobando fauna e flora (Rani et al., 2021).

1.1 MATERIAL PARTICULADO OU AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Partículas finas de sólidos ou líquidos em suspensão no ar são denominados de material particulado (PM) ou aerossol. O particulado encontrado na atmosfera apresenta diferentes tamanhos aerodinâmicos desde 2 nm até cerca de 100 μm . As partículas podem ainda ser classificadas de acordo com seu tamanho: no intervalo de 2,5 μm a 10 μm é denominado material particulado grosso e iguais e menores que 2,5 μm como material particulado fino. Ainda, podem ser classificadas como ultrafinas aquelas partículas de tamanho igual ou inferior a 100 nm. (Brasseur; Orlando; Tyndall, 1999).

Há diversas fontes de material particulado (PM) atmosférico que variam conforme o tamanho das partículas. As partículas mais grosseiras (frações entre 2,5 e 10 μm ou maiores) têm origem predominantemente mecânica, resultando da desagregação de solos, poeira de solo ou rochas, e sua composição química está diretamente relacionada ao tipo de solo e às características da região de origem (Galvão et al., 2022).

Por outro lado, as partículas finas (menores que 2,5 μm) são formadas em grande parte por processos químicos secundários e pela coagulação de espécies menores em fase gasosa, além da deposição de carbono orgânico primário e secundário, apresentando contribuição significativa da fração orgânica em sua composição (Franzin et al., 2021). Complementarmente, destaca-se a presença das partículas ultrafinas (diâmetro aerodinâmico ≤ 100 nm), que, apesar de representarem pequena fração em massa, concentram a maior parte do número de partículas suspensas no ar, possuindo elevada área superficial específica e alta reatividade química (Monteiro Dos Santos et al., 2021). Essas partículas formam-se principalmente por nucleação atmosférica decorrente da condensação de vapores gasosos de baixa volatilidade, frequentemente associados a emissões veiculares, industriais e à combustão de biomassa (Galvão et al., 2023; Schraufnagel, 2020). Devido ao seu reduzido tamanho, as partículas ultrafinas podem penetrar

profundamente no sistema respiratório e alcançar a corrente sanguínea, intensificando seus impactos à saúde humana, além de atuarem como núcleos de condensação de nuvens e influenciarem os processos climáticos globais (Kim; Kabir; Kabir, 2015).

No que se refere aos índices de qualidade do ar para o material particulado (PM), é comum que se faça o monitoramento da fração de partículas inaláveis, cujo diâmetro deve ser menor ou igual a 10 μm (PM_{10}), e das partículas respiráveis de diâmetro menor ou igual a 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). No Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 506/2024 estabelece padrões de qualidade do ar referente a partículas totais em suspensão (PTS), material particulado ($\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10}), gases como SO_2 , NO_2 , O_3 e CO , fumaça e chumbo. Além disso, tratando-se de material particulado, a partir de 2025, os valores máximos estabelecidos pela resolução são de 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} em período de 24h e 35 $\mu\text{g m}^{-3}$ para média aritmética anual, e 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{PM}_{2.5}$ em período de 24h e 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ considerando a média aritmética anual (Brasil, 2024a).

Os principais efeitos na saúde humana provenientes da presença do material particulado atingem os pulmões, de modo que o impacto no organismo proveniente de partículas mais grossas, como PM_{10} , é mais reduzida já que sedimentam mais rapidamente de acordo com a lei de Stokes, além de serem mais facilmente filtradas pelo próprio organismo humano. As partículas finas atingem os pulmões e, por apresentarem maior área superficial, tem maior capacidade de sorção para transportar moléculas gasosas nocivas até o sistema respiratório e, portanto, tais partículas são mais danosas à saúde humana (Baird; Cann, 2012). As partículas ultrafinas (de até 100 nm de diâmetro) podem se translocar para todos os órgãos, além de causarem maior inflamação pulmonar e ficarem retidas por maior tempo no pulmão (Schraufnagel, 2020). Um esquema ilustrativo acerca da penetração do material particulado no organismo humano é demonstrado na figura 1.

1.2 PESTICIDAS NA ATMOSFERA

Os pesticidas podem ser encontrados na atmosfera em fase gasosa ou aderido ao material particulado, usualmente em níveis de concentrações baixos, da ordem de pg m^{-3} a ng m^{-3} . Podem ser originados durante ou após a aplicação em culturas agrícolas de três formas diferentes: *spray drift* que ocorre na perda para a

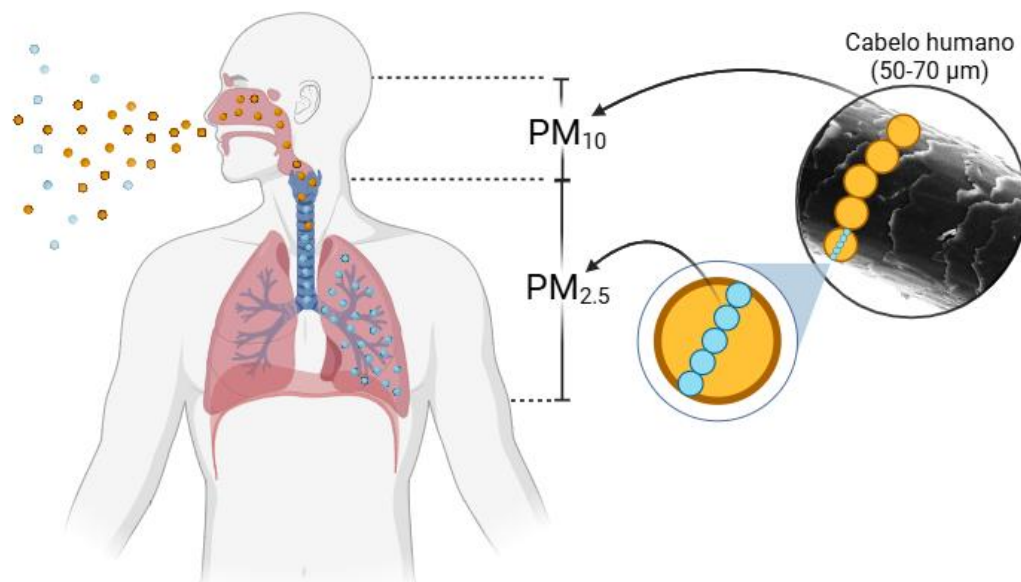
atmosfera de uma parcela da quantidade total aplicada, através da erosão provocada pelos ventos em partículas do solo contendo pesticidas sorvidos e ao volatilizarem a partir do solo e das plantas (Van Den Berg et al., 1999).

As principais propriedades físico-químicas que afetam a volatilização dos pesticidas e, portanto, sua distribuição no ar, são a pressão de vapor, solubilidade em água, coeficiente de adsorção no solo, coeficiente de partição octanol-água (Boonupara et al., 2023). De acordo com Bidleman, moléculas com pressão de vapor superior a 10^{-2} Pa são encontradas majoritariamente na fase gasosa, enquanto aquelas que apresentam pressão de vapor inferior a 10^{-5} Pa estão presentes quase exclusivamente na fase particulada e, portanto, pesticidas que apresentam pressão de vapor entre os valores citados podem ser encontrados em ambas as fases. A solubilidade em água é outro fator relevante, de modo que substâncias altamente solúveis em água tendem a permanecer dissolvidas nos corpos hídricos diminuindo sua evaporação e transporte no ar.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) avalia a tendência do composto em particionar para fases hidrofóbicas ou hidrofílicas, sendo um parâmetro importante ao avaliar a polaridade, tendência da volatilização dos pesticidas quando em ambientes aquáticos e na estimativa da bioacumulação dos pesticidas em plantas e animais. Contudo, a influência do $\log K_{ow}$ na volatilização é complexa e depende de outros fatores como processos adsortivos nos solos e presença de partículas em águas superficiais. Além disso, quanto maior for o coeficiente de adsorção no solo (K_{oc}) menor será a disponibilidade do composto na fase gasosa, uma vez que tende a residir no solo devido ao processo adsortivo (Bidleman, 1988, 1999; Duchowicz, 2020; Finizio; Vighi; Sandroni, 1997; Knauer et al., 2017; Wauchope et al., 2002).

A volatilização é um processo que impacta significativamente a qualidade do ar, de maneira que pesticidas voláteis e semivoláteis podem viajar longas distâncias, contaminando áreas indesejadas e aumentando o risco à saúde humana, animal e ao ambiente. Contudo, a degradação desses compostos pode ocorrer via fotólise, reações radicalares e de oxidação com ozônio presente na troposfera. Tal fator contribui para a diminuição da concentração dos pesticidas nesse compartimento ambiental e, além disso, outras formas naturais de remoção dos pesticidas do ar envolvem deposições úmidas ou secas (Chen et al., 2017; Mattei; Wortham; Quivet, 2018; Socorro et al., 2016; Yusà et al., 2009).

Figura 1 - Representação das áreas de sedimentação do material particulado grosso (PM_{10}) e fino ($PM_{2.5}$) atmosférico no corpo humano, e comparação dimensional com diâmetro médio de um fio de cabelo humano.



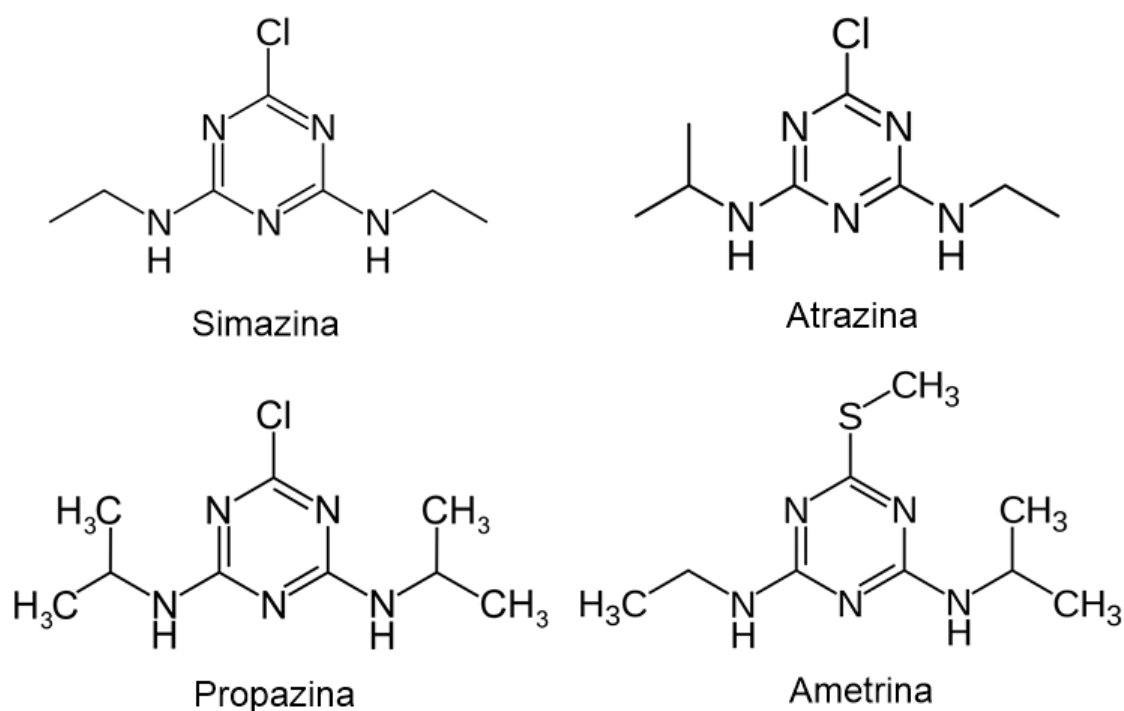
Fonte: O autor (2024).

1.3 HERBICIDAS TRIAZÍNICOS

Nesse sentido, destaca-se a classe de herbicidas triazínicos, muito utilizados para controle de pragas e, em especial, em sistemas agrícolas intensivos (Manousi et al., 2022). Dentre as triazinas, destaca-se a Atrazina devido ao seu uso em muito presente no setor agrícola brasileiro, sendo o 6º pesticida mais vendido no Brasil em 2023 (Brasil, 2024). Tais moléculas apresentam o núcleo heterocíclico de 1,3,5-triazina e os principais constituintes desse grupo são simazina, atrazina, ametrina e propazina, cujas estruturas estão inseridas na figura 2. Os parâmetros físico-químicos estão dispostos na tabela 1. Apesar de regiões como União Europeia e outras localidades já terem restringido o uso desses compostos, países da América do Norte, América Latina e África permanecem utilizando esses pesticidas (Li; Jennings, 2017). No Brasil, a atrazina é um dos herbicidas mais utilizados de acordo com dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), principalmente em culturas como milho e cana-de-açúcar (ANVISA, 2022). Vale ressaltar que os compartimentos ambientais monitorados, em todos os países, são solos e água, havendo uma lacuna

no monitoramento atmosférico (Li; Jennings, 2017).

Figura 2 – Estruturas moleculares dos herbicidas triazínicos simazina, atrazina, propazina e ametrina.



Fonte: O autor (2025).

Dessa forma, dado o potencial toxicológico dos compostos citados, bem como o risco de bioacumulação nos organismos vivos, são necessários métodos analíticos capazes de detectar esses analitos, tendo em vista a complexidade de amostras ambientais e a baixa concentração das substâncias principalmente no meio atmosférico (Duong et al., 2021; Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a; Yera; Vasconcellos, 2021).

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos dos herbicidas triazínicos simazina, atrazina, propazina e ametrina.

Substância	Solubilidade em água (a 25 °C, em mg L ⁻¹)	log Kow	Pressão de vapor (a 25 °C, em mm Hg)	pKa
Simazina	6,2	2,18	2,20.10 ⁻⁸	1,62
Atrazina	33	2,61	2,89.10 ⁻⁷	1,60
Propazina	8,6	2,93	1,31.10 ⁻⁷	1,70
Ametrina	209	2,98	8,4.10 ⁻⁷	4,10

Fonte: Hazardous substances data bank (HSDB), (2006).

1.4 AMOSTRAGEM DE PESTICIDAS NA ATMOSFERA

Toda medição é suscetível a erros inerentes que não podem ser controlados e, portanto, são chamados de erros aleatórios. A etapa de amostragem requer cuidado e atenção especial, pois pode introduzir erros sistemáticos que comprometem o resultado da análise. Para obter uma amostra representativa e que não sofra alterações físicas ou químicas, certos critérios são necessários durante a etapa de amostragem, como: posicionar o amostrador em uma área aberta e descoberta; proteger os amostradores de chuva, poeira e insetos; calibração regular e periódica; o material do qual o amostrador é feito não deve ser reativo aos analitos (Lee et al., 2019; Wania; Shunthirasingham, 2020). A amostragem pode ser passiva ou ativa, com a primeira ocorrendo espontaneamente por meio da difusão dos analitos em fase gasosa nos sorventes utilizados para a coleta. A amostragem ativa ocorre utilizando um instrumento de sucção, como uma bomba de vácuo, cuja vazão e tempo de amostragem devem ser conhecidos. A etapa de coleta de amostras deve ser planejada de forma a atingir o objetivo proposto para cada trabalho, sabendo-se que as concentrações de pesticidas estão em níveis de traços ou ultratraços e, portanto, a quantidade de ar amostrada deve ser suficiente para exceder os limites de quantificação do instrumento analítico. Para tanto, a vazão utilizada no caso de amostragem ativa e a frequência de amostragem devem ser escolhidas criteriosamente (Melymuk et al., 2014; Udomkun et al., 2023).

Como a concentração esperada de pesticidas na atmosfera é da ordem de $\mu\text{g m}^{-3}$ a ng m^{-3} , a quantidade de ar amostrada deve garantir que os níveis de concentração encontrados estejam acima do limite de quantificação do equipamento analítico. A maioria dos estudos utiliza um amostrador de alto volume (Hi-Vol), capaz de coletar entre 1.600 e 1.700 m^3 de ar em 24 horas. A técnica de amostragem de alto volume pode levar à superestimação da fração de partículas no caso de compostos gasosos serem sorvidos na fração de partículas sólidas ou no material filtrante (*blow-on*), ou à subestimação quando compostos voláteis são dessorvidos do filtro (*blow-off*). Entretanto, esses erros são menos rigorosos do que relatados em alguns trabalhos (Kaupp; Umlauf, 1992; Sanusi et al., 1999). Também é possível empregar amostradores de baixo volume (vazões de $1\text{-}60 \text{ L min}^{-1}$) se a área de amostragem for altamente impactada por pesticidas, como em regiões industriais e agrícolas ou no

caso de amostragem interna (Udomkun et al., 2023). Além disso, esses tipos de amostradores são geralmente utilizados em estudos de processo de transferência de volatilização, *spray drift*, ar no interior de estufas e ar interno para segurança ocupacional (Galon et al., 2021; Yusà et al., 2009).

A amostragem ativa é geralmente utilizada para monitorar a variabilidade de pesticidas em um curto período, como horas ou semanas. No entanto, também pode ser empregada para amostragem de longo prazo com o objetivo de relatar tendências entre anos, mas muitas amostras são necessárias (Hung et al., 2016; Zhang et al., 2020). Em resumo, considerando as variáveis vazão, período de amostragem e limites de detecção da instrumentação analítica usada na determinação, a técnica de amostragem ativa pode ser usada na maioria dos casos em que se deseja o monitoramento de curto a médio prazo de pesticidas, em fase gasosa e particulada, desde que não haja problemas com relação ao fornecimento de energia e fácil acesso para substituição periódica de filtros ou cartuchos, permitindo aquisição de dados mais rápida e contribuindo para uma tomada de decisão mais ágil, se necessário (Galon et al., 2021).

1.5 PREPARO DE AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS

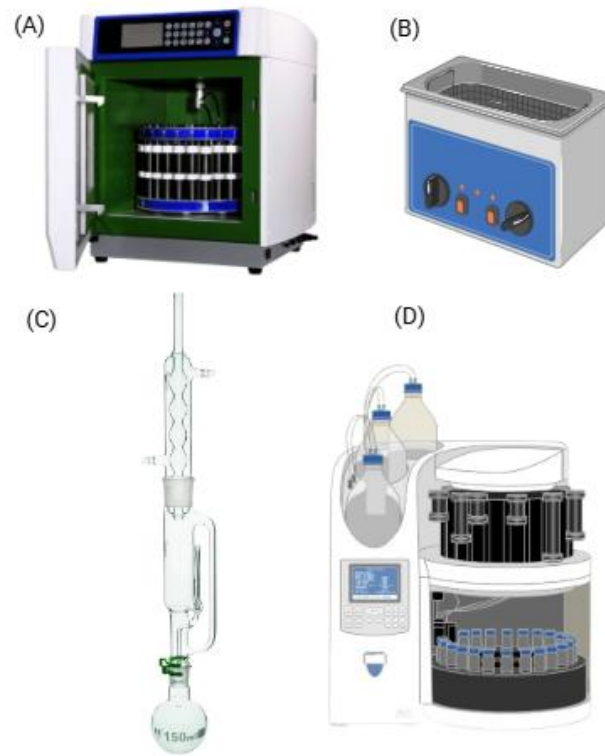
Após a etapa de amostragem, é necessário extrair os pesticidas da matriz. Devido às suas propriedades físico-químicas, como polaridade e solubilidade, muitos métodos relatados na literatura utilizam solventes orgânicos de baixa a média polaridade para extrair os analitos. Diversas técnicas de extração são utilizadas, seguidas de etapas de *clean-up* da amostra para remover possíveis interferentes e etapas de pré-concentração para exceder os limites de detecção e quantificação da instrumentação analítica. Dentre as técnicas relatadas, as mais comumente utilizadas são extração Soxhlet, extração acelerada por solvente (ASE), também conhecida como extração por líquido pressurizado (PLE), extração assistida por micro-ondas (MAE), extração assistida por ultrassom (UAE) e extração com acetonitrila usando a técnica QuEChERS (Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a; Udomkun et al., 2023; Yusà et al., 2009). Ultimamente, devido à necessidade emergente de atender aos princípios da química verde, técnicas miniaturizadas de preparação de amostras, que requerem uma pequena quantidade de amostra e reduzem ou não utilizam

solventes orgânicos e organoclorados, têm sido empregadas para determinar vários poluentes orgânicos, incluindo pesticidas (Chen et al., 2022; López et al., 2017; Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2017, 2018b). A extração de analitos em diferentes matrizes é frequentemente realizada usando solventes, nos quais os pesticidas são desorvidos do material particulado ou sorvente utilizado. Alguns parâmetros são importantes de se conhecer, como a solubilidade do composto a ser extraído no solvente escolhido e a transferência de massa entre a amostra e o solvente. A solubilidade dos analitos depende de sua polaridade e da polaridade do solvente extrator, da temperatura e da pressão do sistema de extração. Geralmente, o aumento dos dois últimos fatores mencionados aumenta a solubilidade.

Em relação à polaridade dos compostos, pesticidas organoclorados e piretróides são predominantemente apolares e pouco solúveis em água. A extração desses compostos é geralmente realizada utilizando solventes de baixa a média polaridade, como hexano, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, acetato de etila, acetonitrila e acetona (Santaladchaiyakit; Srijaranai; Burakham, 2012). Carbamatos e organofosforados são de média a alta polaridade e, portanto, não requerem tais solventes hidrofóbicos para serem extraídos (Albaseer et al., 2010; Bhattu et al., 2022).

A transferência de massa do analito entre a interface matriz-solvente também depende da viscosidade do solvente, da estrutura do pesticida, da complexidade da matriz e da temperatura. É importante avaliar a precisão do método por adição e recuperação de padrões para que seja possível estimar a possível presença do efeito matriz na metodologia. O efeito matriz pode causar aumento ou supressão da resposta analítica e deve ser conhecido para evitar possíveis superestimações ou subestimações do resultado (Guo; Li, 2024; Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a). A Tabela 2 resume os principais métodos de extração de pesticidas de amostras atmosféricas utilizados em estudos encontrados entre 2017 e 2024 e a Figura 3 reúne as principais técnicas utilizadas para extrair pesticidas de material particulado e sorventes.

Figura 3 – Principais técnicas utilizadas para extração de pesticidas em amostras atmosféricas: (A) extração assistida por micro-ondas (MAE), (B) extração assistida por ultrassom (UAE), (C) Soxhlet e (D) extração assistida por solvente (ASE).



Fonte: O autor (2025)

Tabela 2 - Principais trabalhos sobre determinação de pesticidas no ar encontrados entre 2017 e 2025, com foco em técnicas de extração, recuperação, limite de detecção (LD) e instrumentação.

Pesticidas	Amostra	Extração	Clean-up	Recuperação	LD	Técnica Instrumental	Referências
33 ^a CUPs	^b GP (^c PUF)	Soxhlet: 120 mL acetona + 120 mL éter de petróleo	^d SPE: Sílica gel + Na ₂ SO ₄	86-102%	0,1-90,7 pg m ⁻³	GC-MS	(Guida et al., 2018)
15 CUPs	^e PP (^f QFF)	Soxhlet: hexano/acetona (1:1, v:v)	SPE: Sílica	47-189%	0,05-1,50-30 ng sample ⁻¹	GC-MS	(Wang et al., 2018)
566 multiclasse	GP (PUF e ^g PEF)	QuEChERS (PEF) e Soxhlet: diclorometano (PUF)	^h d-SPE (PEF)	ⁱ N.I.		GC-MS and LC-MS/MS	(Zaller et al., 2022)
500 multiclasse	GP (PUF e PEF)	QuEChERS (PEF) e Soxhlet: diclorometano (PUF)	-	60-140%	3-60 ng	GC-MS/MS e LC-MS/MS	(Kruse-Platz et al., 2021)
221 multiclasse	GP (^j XAD-2)	^k UAE: 135 mL acetona/diclorometano/hexano (1:1:1, v/v/v)	-	52-110%	0,002-38 pg m ⁻³	GC-MS/MS	(Zhang et al., 2022)

23 ^l OCPs	GP (PUF) e PP (GFF)	Soxhlet: hexano/diclorometano (1:1, v/v)	SPE: Florisil + Na ₂ SO ₄	83-120%	1,1- 344,4 fg m ⁻³	GC-MS	(Iakovides; Apostolaki; Stephanou, 2021)
4 multiclasse	GP (PUF and XAD-2)	UAE: 100 mL acetona	-	71-118%	24,1- 101 pg m ⁻³	GC-MS/MS	(Amaral Dias et al., 2021)
10 ^m NNIs	PP (QFF)	UAE: 6 mL diclorometano/acetona (3:1, v/v) + 6 mL acetonitrila	-	86-108%	0,01- 0,07 µg L ⁻¹	LC-MS/MS	(Du et al., 2024)
200 multiclasse	PP (QFF)	UAE: 40 mL metanol	-	49-87%	0,3-15 pg m ⁻³	LC-QTOF- MS	(Duong et al., 2021)
21 OCPs e 14 CUPs	GP (PUF)	ASE: hexano/acetona (1:1, v/v)	SPE: Sílica	57-129%	0,015- 2,06 pg m ⁻³	GC-ECD and GC-MS	(Wang et al., 2019)
46 CUPs	GP (XAD-2) e PP (GFF)	ASE	-	1-133%	0,003- 0,03 ng m ⁻³	LC-MS/MS	(Figueiredo et al., 2021)
33 CUPs	GP (PUF/XAD- 2/PUF,	MAE: 30 mL acetato de etila	-	75-120%	9,7- 38,7 pg m ⁻³	LC-Orbitrap MS	(López; Coscollà; Yusà, 2018)

		XAD-2 e ^m XAD-4)							
34	multiclass	PP (QFF)	UAE: 500 µL de acetoneitrila/acetato de etila (70:30, v/v)	-	72,1-120%	1,5-4,3 pg m ⁻³	GC-MS	(Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018b)	
9 ⁿ	OPPs	PP (QFF)	UAE: 10 mL acetona ^o MSPE: 15 mg ^p MCOF	-	64-91%	1,30- 3,89 ng m ⁻³	^q MEKC	(Chen et al., 2022)	
13	multiclass	PP (QFF)	UAE: 500 µL acetoneitrila/diclorometano (18:82, v/v)	-	70,2-124%	2,2- 17,8 pg m ⁻³	GC-MS	(Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2017)	
35	multiclass	PP (QFF)	<i>Hard-cap espresso</i> : 50 mL 20% (v/v) acetoneitrila em água + 16 g NaCl	-	70-129%	1,3-3,5 pg m ⁻³	LC-Orbitrap MS	(López et al., 2017)	
6 OCPs and 28 CUPs		GP (PUF)	MAE: 30 mL acetato de etila	-	47-110%	16,1- 322,6 pg m ⁻³	GC-MS/MS	(Climent et al., 2019)	

^a CUP = Pesticida Utilizado Atualmente; ^b GP = Fase Gasosa; ^c PUF = Espuma de Poliuretano; ^d SPE = Extração em Fase Sólida; ^e PP = Fase Particulada; ^f QFF = Filtro de Fibra de Quartzo; ^g PEF = Espuma de Poliéster; ^h d-SPE = Extração em Fase Sólida Dispersiva; ⁱ N.I. = Não Informado; ^j XAD-2 = Resina de

Estireno-Divinilbenzeno; ^k UAE = Extração Assistida por Ultrassom; ^l OCP = Pesticida Organoclorado; ^m NNI = Inseticida Neonicotinoide; ⁿ OPPs = Pesticidas Organofosforados; ^o MSPE = Extração em Fase Sólida Magnética; ^p MCOF = Estrutura Orgânica Covalente Magnética; ^q MEKC = Cromatografia Eletrocinética Micelar.

Fonte: O autor (2025).

1.5.1 Extração Soxhlet

O método Soxhlet é o mais utilizado para extração de pesticidas de amostras atmosféricas. Neste método, solventes orgânicos de baixa a média polaridade, como acetona, diclorometano, hexano, éter de petróleo ou misturas binárias e ternárias entre eles, são utilizados para dessorver os analitos do material particulado ou do sorvente, no caso de coleta em fase gasosa. A matriz sólida é geralmente disposta dentro de cartuchos de celulose, que atuam como filtros e retêm o material sólido em seu interior. Os cartuchos são mantidos em refluxo por várias horas, permitindo ciclos de extração devido à presença do sifão na vidraria e garantindo valores de recuperação satisfatórios, comprovando a precisão do método (Castro-Guijarro; Álvarez-Vázquez; Fernández-Espinosa, 2021; Đurović-Pejčev; Bursić; Zeremski, 2019; Wu et al., 2014).

Guida *et al.* utilizaram 120 mL de acetona seguidos de 120 mL de éter de petróleo para extrair 33 pesticidas utilizados atualmente (do inglês, CUPs) coletados em fase gasosa com espuma de poliuretano (do inglês, PUF), alcançando valores ótimos de recuperação entre 86 e 120%, mas levando um total de 2 horas para cada extração (Guida et al., 2018). Nos trabalhos de Zaller *et al.* e Kruse-Platz *et al.* o volume de diclorometano empregado na extração Soxhlet de amostras de gás retidas em PUF não foi reportado, mas o tempo de extração foi de 24 horas e incluiu no mínimo 16 ciclos de extração com valores de recuperação entre 60 e 140% (Kruse-Platz et al., 2021; Zaller et al., 2022). Wang *et al.* e Iakovides *et al.* extraíram CUPs de material particulado retido em filtros de fibra de quartzo e pesticidas organoclorados (do inglês, OCPs) em fase particulada em filtros de fibra de vidro e em fase gasosa sorvida em PUF, respectivamente, com misturas binárias de solventes orgânicos (Iakovides; Apostolaki; Stephanou, 2021; Wang et al., 2018). Os volumes utilizados também não foram relatados, mas o tempo de extração foi de 24 horas para ambos os estudos. Os valores de recuperação obtidos no trabalho de Iakovides et al. situaram-se entre 83 e 120%, contudo, os valores relatados por Wang *et al.* em seu material suplementar demonstram a possível presença de um efeito de matriz para alguns analitos, devido aos valores de recuperação abaixo e acima dos limites estabelecidos pela AOAC (AOAC, 2016; Iakovides; Apostolaki; Stephanou, 2021; Wang et al., 2018).

Embora apresente boa precisão na análise de diversos pesticidas e baixo

custo, o alto consumo de solventes orgânicos e o longo tempo de extração são algumas das desvantagens do método. Além disso, o método Soxhlet pode não ser tão adequado para a extração de compostos mais polares, e o aquecimento prolongado da amostra pode levar à degradação térmica de alguns analitos, como clorofenoxiácidos, sulfonilureias e N-metilcarbamatos (Yusà et al., 2009). Portanto, métodos alternativos de extração surgiram para superar esses problemas.

1.5.2 Extração Acelerada Por Solvente (ASE)

A extração acelerada por solvente utiliza alta pressão e temperatura para extrair os analitos, visto que, nessas condições, a solubilidade dos pesticidas no solvente utilizado aumenta e sua viscosidade diminui, aumentando a transferência de massa do analito na interface sólido-líquido. Alguns parâmetros do método são importantes, como o solvente utilizado, a temperatura do sistema, o número de ciclos de extração, o fluxo do solvente e o tempo de extração. No entanto, a ASE utiliza um volume menor de solvente orgânico e requer menos tempo para extrair os compostos, alcançando recuperações semelhantes ao método Soxhlet (Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a). Para extrair analitos de aerossóis atmosféricos, filtros de quartzo ou vidro são inseridos na célula de extração em pequenos pedaços. Para a extração de gases sorvidos, materiais poliméricos são geralmente inseridos completamente nas células. Uma vez selecionado o programa de aquecimento para o equipamento, o sistema é aquecido e pressurizado até 1500 psi e o solvente é bombeado para dentro da célula a uma vazão constante (Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a; Yusà et al., 2009)

Wang *et al.* utilizaram ASE para extrair 21 OCPs e 14 CUPs na fase gasosa, sorvidos em PUF (Wang et al., 2019). O método utiliza uma mistura binária de hexano e acetona como solvente, temperatura de 100 °C e pressão de 1500 psi por 10 minutos. O método apresentou recuperações entre 57 e 128%, demonstrando sua precisão. Figueiredo *et al.* extraíram 46 CUPs tanto em fase gasosa, retidos em resina de estireno-divinilbenzeno (XAD-2), quanto em fase particulada, coletados em filtros de fibra de vidro (Figueiredo et al., 2021). Tanto o material polimérico quanto o filtro são inseridos na célula de extração, mas o autor não fornece informações mais detalhadas sobre as condições de ASE. Os valores de recuperação situam-se entre 52 e 133%, exceto para alguns analitos, como asulam, sulcotriona e ácido

trifloxistrobínico, que apresentaram baixos valores de recuperação, de 1, 2 e 2%, respectivamente.

1.5.3 Extração Assistida Por Micro-ondas (MAE)

A extração assistida por micro-ondas ocorre de forma semelhante a ASE, mas o mecanismo de aquecimento no interior da solução é diferente. A MAE utiliza radiação eletromagnética com frequência de 2450 MHz, composta por uma componente elétrica e uma componente magnética. A primeira componente provoca a migração de íons e a rotação de dipolos, sem alterar as estruturas moleculares. O rápido alinhamento dos dipolos e a alteração do movimento dos íons geram a dissipação de energia eletromagnética na forma de calor, provocando o aquecimento da solução (Krug; Rocha, 2019). Os fornos de micro-ondas atuais comportam cerca de 50 tubos de politetrafluoroetileno (PTFE), um material frequentemente utilizado devido à sua transparência à radiação de micro-ondas, permitindo uma elevada frequência analítica. Tal como acontece com a ASE, a MAE também requer um pequeno volume de solvente e tempo de extração menor quando comparado a extração Soxhlet, além de ocorrer em sistema fechado, reduzindo o risco de contaminação ou perda da solução por volatilização (Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2018a).

López *et al.* utilizaram uma metodologia para extrair 33 CUPs presentes na fase gasosa, coletados com três sorventes diferentes: XAD-2, XAD-4 e um 'sanduíche' PUF/XAD-2/PUF (López; Coscollà; Yusà, 2018). Para a extração, os três sorventes foram submetidos à MAE utilizando 30 mL de acetato de etila, a uma temperatura de 50 °C por 20 minutos e sob uma potência de 1200 W. A recuperação obtida para os analitos ficou entre 75 e 120%. Climent *et al.* utilizaram a mesma metodologia para extrair 6 OCPs e 28 CUPs de PUF, obtendo valores de recuperação de 47 a 110% (Climent *et al.*, 2019).

O método apresenta as vantagens mencionadas acima em relação à extração Soxhlet, mais comumente utilizada. No entanto, a instrumentação necessária é cara e apresenta risco de explosão devido ao aquecimento em um sistema fechado.

1.5.4 Extração Assistida Por Ultrassom (UAE)

A extração assistida por ultrassom envolve a propagação de ondas mecânicas com frequência entre 20 e 1000 kHz. A sonicação de um líquido causa agitação e aquecimento do meio, bem como o fenômeno de cavitação acústica. Esse fenômeno é descrito por compressões e rarefações sucessivas no interior da solução, que causam variações subseqüentes na pressão dentro do líquido, levando ao crescimento e subseqüente implosão de bolhas. A implosão dessas pequenas bolhas gera um aumento repentino e localizado de temperatura e pressão, bem como a formação de microjatos. O aumento de temperatura e pressão extrai os analitos por meio de um mecanismo semelhante ao ASE e MAE. A formação de microjatos aumenta o contato entre o solvente e o sólido, causando erosão. Dessa forma, o volume de solvente necessário e o tempo de extração são reduzidos em comparação à extração Soxhlet convencional (Krug; Rocha, 2019).

Amaral Dias *et al.* realizaram a extração de 4 pesticidas presentes na fase gasosa, amostrados utilizando XAD-2 e PUF, pela UAE utilizando 2 ciclos de extração a 30 °C por 15 minutos com 50 mL de acetona em cada ciclo (Amaral Dias *et al.*, 2021). Os valores de recuperação relatados estão entre 71 e 118%. Zhang *et al.* utilizaram a UAE para extrair 221 pesticidas na fase gasosa retidos em XAD-2 (Zhang *et al.*, 2022). Após submergir a amostra por 30 minutos em 45 mL de uma mistura ternária de acetona/diclorometano/hexano, a mistura foi sonicada por 5 minutos. O procedimento é repetido em 3 ciclos e os extratos são combinados. A recuperação obtida está entre 52 e 110%. Du *et al.* extraíram 10 inseticidas neonicotinoides de material particulado fino atmosférico. Para realizar a extração, 3 mL de uma mistura de diclorometano/hexano são adicionados à amostra e sonicados por 30 minutos (Du *et al.*, 2024). A mistura é centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante é separado. O procedimento é repetido mais uma vez e mais dois ciclos são realizados com acetonitrila, resultando em um volume total de 12 mL de extrato. O método apresenta valores de recuperação entre 86 e 108%. Duong *et al.* determinaram 200 pesticidas em material particulado realizando a extração com ultrassom em 20 mL de metanol por 15 minutos (Duong *et al.*, 2021). O extrato é centrifugado a 2000 rpm por 20 minutos, o sobrenadante é separado e outro ciclo de extração é realizado. Os valores de recuperação para o método proposto estão entre 49 e 87%.

A UAE é uma técnica de extração atrativa devido à sua simplicidade, baixo

custo, baixo volume de solvente e menor tempo de extração. Além disso, não apresenta riscos de explosão como ASE e MAE. No entanto, em alguns casos, são necessários mais de um ciclo de extração ou tempo de sonicação mais prolongado, o que pode levar à degradação de alguns analitos menos estáveis. A técnica pode apresentar altos desvios nos testes de recuperação devido à heterogeneidade da intensidade das ondas ultrassônicas em um banho de ultrassom, o que também pode causar uma redução na frequência analítica devido à limitação do número de frascos dispostos no banho.

1.5.5 QuEChERS

Em 2003, Anastassiades *et al.* publicaram um método para extração de multirresíduos de pesticidas de frutas e vegetais (Anastassiades *et al.*, 2003). O método baseia-se na extração e partição dos analitos em acetonitrila utilizando uma grande quantidade de sal, promovendo um aumento na partição dos pesticidas na fase orgânica devido ao efeito *salting-out*. A mistura é agitada, centrifugada e a fase contendo acetonitrila é submetida a uma etapa de *clean-up* por d-SPE com amina primária-secundária (PSA). A mistura contendo o sólido é agitada, centrifugada e uma alíquota do sobrenadante é injetada no instrumento de análise (Anastassiades *et al.*, 2003). Os autores cunharam o nome da metodologia de QuEChERS, que significa, do inglês, rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro. Desde então, o método tem sido utilizado em uma ampla variedade de matrizes para extrair diversos analitos (Brandhonneur *et al.*, 2015; Malvar *et al.*, 2020; Oflu *et al.*, 2024).

Nos trabalhos de Zaller *et al.* e Kruse-Platz *et al.*, o método QuEChERS foi utilizado para extrair 566 e 500 pesticidas, respectivamente, na fase gasosa coletada no sorvente PEF (Kruse-Platz *et al.*, 2021; Zaller *et al.*, 2022). Os autores fazem uma modificação no método QuEChERS original, extraíndo os PEFs com uma mistura de água e acetonitrila em um agitador suspenso durante a noite por pelo menos 12 horas. Para o efeito de "salting-out", foi utilizada uma mistura de sais de citrato e sulfato de magnésio. A mistura foi centrifugada, a fase orgânica foi removida e submetida à etapa de limpeza com material de troca de amina primária e secundária (Kruse-Platz *et al.*, 2021; Zaller *et al.*, 2022). Em alguns casos, os autores relataram que a etapa de limpeza não foi necessária (Kruse-Platz *et al.*, 2021).

A capacidade de extração simultânea de diferentes classes de pesticidas com

um procedimento rápido é uma das vantagens do procedimento QuEChERS. Ainda assim, é uma técnica que utiliza solventes orgânicos como a acetonitrila e requer alguns solventes de alto custo para a etapa de *clean-up*.

1.5.6 Tendências Futuras

Recentemente, há uma maior preocupação com os princípios da química verde e, portanto, a crescente tentativa de reduzir ou eliminar o uso de solventes orgânicos tóxicos em análises químicas é uma tendência atual. Alguns princípios são a redução no número de etapas de preparo da amostra, a redução no tamanho da amostra, a automação ou miniaturização, a análise simultânea de diferentes analitos, a redução do gasto energético envolvido no preparo da amostra e a eliminação do uso de agentes derivatizantes (Abdel-Rehim et al., 2020; Ražić et al., 2023).

Em dois artigos publicados em 2017 e 2018, Nascimento *et al.* propuseram a miniaturização para a extração de 13 e 34 pesticidas, respectivamente, de material particulado atmosférico coletado em filtros de fibra de quartzo (Nascimento; Da Rocha; De Andrade, 2017, 2018b). Em ambos os trabalhos, a extração é realizada em um dispositivo de microextração miniaturizado, sem a necessidade de seringa para filtração. Uma seção de 4,15 cm² do filtro é cortada em pequenos pedaços e inserida no dispositivo. Para a extração dos 13 pesticidas, 500 µL de uma mistura binária de 18% de acetonitrila em diclorometano são utilizados e UAE é realizada a uma temperatura de 26 °C. Para a extração dos 34 pesticidas no segundo estudo, os autores utilizaram 500 µL de uma mistura de acetonitrila/acetato de etila (70:30, v/v) e realizaram a UAE por 17 minutos a 39 °C. Após a extração por sonicação, o pistão do dispositivo é pressionado e a amostra é imediatamente filtrada, pronta para injeção no sistema cromatográfico. A faixa de recuperação obtida para ambos os estudos é próxima, entre 70 e 124%.

Chen *et al.* sintetizaram uma estrutura orgânica covalente magnética (MCOF), que é uma combinação de nanopartículas magnéticas e estrutura orgânica covalente (COF), usando Fe₃O₄ funcionalizado com -NH₂ e 1,3,5-triformilfluoroglucinol (Tp) e p-fenilenodiamina (PDA) utilizando um método sem solvente (Chen et al., 2022; Sargazi; Kaykhani, 2024). O material magnético é empregado para extrair e pré-concentrar 9 OPPs em material particulado por MSPE. Os filtros de fibra de quartzo utilizados são submetidos à UAE com 5 mL de acetona por 30 minutos e, após centrifugação do

extrato, o sobrenadante é separado e o resíduo sólido é extraído novamente em outro ciclo. Os extratos são combinados e evaporados até a quase secura em uma corrente de N₂ e então diluídos em 20 mL de água. Então, 15 mg do MCOF sintetizado são adicionados à solução e agitados por 30 minutos. Um ímã é adicionado à parede do frasco para separar o sólido contendo os analitos sorvidos da solução aquosa, e os analitos são eluídos em 700 µL de acetona por 15 minutos sob agitação. O eluato é evaporado sob um fluxo de N₂ até próximo da secura e dissolvido em 200 µL de solução de NaH₂PO₄ 30 mmol L⁻¹ para análise por cromatografia eletrocínética. Os autores reportaram recuperações entre 64 e 91%, confirmando a precisão do método proposto.

López *et al.* propõem uma metodologia para extrair 35 pesticidas de material particulado utilizando uma máquina de café expresso Nespresso[®] adaptada (López *et al.*, 2017). As amostras contidas em filtros de fibra de quartzo são inseridas em cápsulas de aço inoxidável, o volume vazio restante é preenchido com um agente dispersante e um filtro de borossilicato é colocado no topo da cápsula para evitar possível perda de sólidos. A cápsula é fechada e inserida no sistema da máquina, e a extração é realizada com 50 mL de uma solução de acetonitrila a 20% em água (v/v). Duas frações de 25 mL são coletadas e 8 g de NaCl são adicionados a cada tubo para promover o efeito *salting-out*, agitando-se em vórtex e centrifugando a 3500 rpm por 5 minutos. Aproximadamente 1,1 mL de extrato em acetonitrila é obtido e analisado diretamente em um sistema cromatográfico. Os valores de recuperação estão entre 70 e 129%.

Portanto, a tentativa de reduzir o volume de solventes orgânicos e miniaturizar o preparo das amostras é de extrema importância para garantir que o método esteja em conformidade com os princípios da química verde. Poucos métodos são relatados na literatura, pois esta é uma tendência atual e que provavelmente se desenvolverá nos próximos anos, garantindo a sustentabilidade em todas as etapas analíticas.

1.6 TÉCNICAS MINIATURIZADAS

Técnicas miniaturizadas de preparo de amostras como microextração em fase sólida (SPME), microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) e microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) são reportadas na literatura na análise de diversas moléculas sorvidas ao material particulado (Azeem *et al.*, 2019;

Hyder; Jönsson, 2012; Macedo et al., 2017; Naing; Yeo; Lee, 2020; Prieto-Blanco et al., 2013; Teich; Van Pinxteren; Herrmann, 2014). A tabela 3 reúne os principais trabalhos encontrados acerca do tema.

Tabela 3 – Principais trabalhos envolvendo emprego de técnicas miniaturizadas para análise de compostos em amostras atmosféricas.

Analitos	Técnica miniaturizada	Limite de detecção	Recuperação	Técnica instrumental	Referência
^a MBTCA	^b DLLME	0,12 pg m ⁻³	N.I.	GC-MS	(Azeem et al., 2019)
Ácidos de lignina pirolítica	^c HF-LPME	10 – 50 pg m ⁻³	N.I.	GC-MS	(Hyder; Jönsson, 2012)
^d PAHs	^e DI-CF-SPME	8 – 95 pg m ⁻³	70 – 120%	GC-MS	(Macedo et al., 2017)
PAHs	^f DLLME- μ -SPE	0,013 – 0,135 μ g L ⁻¹	57 – 88%	GC-MS/MS	(Naing; Yeo; Lee, 2020)
Compostos carbonílicos	^g IT-SPME	0,9 – 8,2 ng L ⁻¹	80 – 90%	LC-MS	(Prieto-Blanco et al., 2013)
Nitrofenóis	HF-LPME	0,004 – 2 ng m ⁻³	11 – 90%	^h CE-MS	(Teich; Van Pinxteren; Herrmann, 2014)
Ftalatos e seus produtos de degradação	IT-SPME	0,09 – 0,52 ng m ⁻³	62 – 98%	HPLC-DAD	(Fernández-Amado et al., 2017)
Chumbo (Pb)	ⁱ SM-DLLME	3,7 μ g L ⁻¹	88 – 97%	^j TS-FF-AAS	(Beal et al., 2018)
^k EDCs	DLLME- μ -SPE	0,07 – 0,15 μ g L ⁻¹	62 – 96%	GC-MS/MS	(Naing; Goh; Lee, 2021)
Fenóis e álcoois alifáticos	^l SDME	1 – 10 μ g L ⁻¹	N.I.	GC-FID	(Rodinkov et al., 2022)

^a MBTCA = Ácido 3-Metil-1,2,3-Butanotricarboxílico; ^b DLLME = Microextração Líquido-Líquido Dispersiva; ^c HF-LPME = Microextração em Fase Líquida com Fibra Oca; ^d PAH = Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; ^e DI-CF-SPME = Microextração em Fase Sólida com Fibra Fria e Imersão Direta; ^f DLLME- μ -SPE = Microextração em Fase Líquida combinada com μ -Extração em Fase Sólida; ^g IT-SPME = Microextração em Fase Sólida No Tubo; ^h CE-MS = Eletroforese Capilar acoplada a Espectrometria de Massas; ⁱ SM-DLLME = Microextração Líquido Líquido Dispersiva com Solvente Supramolecular; ^j TS-FF-AAS = Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico; ^k EDC = Disruptores Endócrinos Químicos; ^l SDME = Microextração em Gota Única.

Fonte: O autor (2025).

Dentre as técnicas miniaturizadas, os trabalhos de Hyder *et al.* e Teich *et al.* empregam a microextração em fase líquida com fibra oca (do inglês, HF-LPME), em que os analitos de interesse são extraídos de amostras aquosas por meio de uma fina camada de solvente orgânico imobilizada nos poros de uma fibra oca porosa, e em uma solução aceptora no interior da fibra oca. A fase aceptora pode ser orgânica, resultando em uma configuração de extração bifásica diretamente compatível com cromatografia gasosa, ou pode ser uma solução aquosa, resultando em um sistema trifásico compatível com cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar, por exemplo (Bello-López *et al.*, 2012; Esrafilí *et al.*, 2018).

No primeiro trabalho citado, os autores utilizam 15% (m/v) de tri-*n*-octilfosfina (TOPO) em 6-undecanona como solvente para a membrana líquida orgânica, uma solução alcalina (pH 9,5) como fase aceptora no interior da fibra e a amostra como fase doadora em meio ácido (pH 1,3), caracterizando um sistema trifásico. A extração ocorre sob agitação constante da fibra durante 4 horas e, após essa etapa, os analitos são derivatizados para posterior injeção em GC-MS, obtendo elevados fatores de enriquecimento (3015 – 3585) e baixos valores de LD (10 – 50 pg m⁻³) (Hyder; Jönsson, 2012). No trabalho de Teich *et al.*, os autores utilizam dihexil éter como solvente para a membrana líquida, fase aceptora amoniacal (100 mM) e fase doadora em meio ácido (pH 2), obtendo fatores de enriquecimento entre 10 e 100, bem como valores de LD entre 4 pg m⁻³ e 2 ng m⁻³ utilizando eletroforese capilar acoplada a espectrometria de massas (CE-MS). Entretanto, os autores obtêm baixos valores de recuperação para alguns analitos (entre 11 e 51%) ressaltando a necessidade da realização de curva com adição de padrão, a fim de corrigir possíveis efeitos de matriz (Teich; Van Pinxteren; Herrmann, 2014).

A SPME também é uma técnica miniaturizada em que o dispositivo é, geralmente, construído com uma fina fibra de sílica fundida revestida com uma camada de adsorvente como fase extratora, a qual é exposta à matriz da amostra por tempo determinado e, após atingir o equilíbrio, os compostos adsorvidos são analisados colocando a fibra no sistema de injeção de um cromatógrafo a gás ou por cromatografia a líquido, quando realizada a dessorção dos analitos com solvente (Jalili; Barkhordari; Ghiasvand, 2020; Reyes-Garcés *et al.*, 2018).

Macedo *et al.* utilizam uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) para realizar a

extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). O material sorvente é imerso em uma mistura ternária de 16 mL de água e 150 μL de diclorometano:acetona (1:1), e a solução é colocada em ultrassom durante 5 minutos para posterior SPME a 70 °C durante 1 hora. A fibra foi mantida resfriada com auxílio de um fio espiralado de cobre. Os analitos são dessorvidos termicamente no sistema de injeção do GC-MS e introduzidos no instrumento para análise. A metodologia apresenta valores de recuperação satisfatórios e valores de LD entre 8 e 95 pg m^{-3} (Macedo et al., 2017). Nos trabalhos de Prieto-Blanco *et al.* e Fernandez-Amado *et al.* a fibra é inserida no *loop* de amostragem do injetor de um cromatógrafo líquido, e o procedimento SPME é realizado no interior do tubo (IT). No primeiro trabalho, os autores percolam 2 mL de um extrato contendo compostos carbonílicos derivatizados pelo interior do capilar, realizando na sequência a percolação de 34 μL de água para limpeza e finalmente a dessorção ocorre com a fase móvel, ao rotacionar o sistema para a posição de injeção. O instrumento analítico utilizado é um LC-MS, os valores de recuperação situam-se entre 80 e 90% e os limites de detecção estão entre 0,9 e 8,2 ng L^{-1} (Prieto-Blanco et al., 2013). No trabalho de Fernandez-Amado *et al.* 0,5 mL de uma solução aquosa de 0,05% TEA (pH 3) é percolada inicialmente pelo capilar, seguido de 5 mL do extrato metanólico contendo 60% (v/v) da solução 0,05% TEA e os ftalatos e seus produtos de degradação como analitos, finalmente 60 μL de água são percolados pelo *loop* para remoção de qualquer resquício de amostra. A instrumentação utilizada é um HPLC acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD), os valores de recuperação estão entre 62 e 98% e os valores de LD obtidos estão entre 0,09 e 0,52 ng m^{-3} (Fernández-Amado et al., 2017).

A técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é empregada nos trabalhos de Azeem *et al.*, Naing *et al.* e Beal *et al.* para extração e pre-concentração de diferentes analitos. A técnica consiste na dispersão de um solvente extrator em meio aquoso com auxílio de um solvente dispersor, miscível em ambas as fases. Maiores detalhes acerca da presente técnica serão fornecidos no tópico seguinte.

Azeem *et al.* utilizam 150 μL de 1-octanol contendo 15% de óxido de tri-n-octilfosfina como solvente extrator, metanol como solvente dispersor, 25% (m/m) de NaCl em 5 mL de amostra (acidificada com HNO_3 para pH 2) a fim de extrair ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA). Os autores obtêm um limite de detecção de

0,12 $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando GC-MS como técnica instrumental, entretanto os autores não reportaram os valores de recuperação obtidos (Azeem et al., 2019). Naing *et al.* realizam um procedimento combinado de DLLME assistida por vórtex com μ -SPE em dois trabalhos. Para a determinação de PAHs, os autores utilizam 1-octanol como solvente extrator na DLLME e óxido de grafeno como sorvente na μ -SPE, obtendo LDs entre 0,013 e 0,135 $\mu\text{g L}^{-1}$, recuperação entre 57 e 88% e GC-MS/MS como instrumentação analítica (Naing; Yeo; Lee, 2020). Para a determinação dos disruptores endócrinos (EDCs) o procedimento foi similar, contudo utilizando clorofórmio como solvente extrator e nanotubos de carbono como sólido sorvente. As recuperações obtidas estão entre 62 e 96%, os LDs estão entre 0,07 e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a instrumentação analítica também foi GC-MS/MS (Naing; Goh; Lee, 2021). No trabalho de Beal *et al.* um solvente supramolecular (SUPRA) composto de ácido dodecanóico e tetrahidrofurano (THF) é utilizado para extrair chumbo, por meio das micelas reversas formadas ao dispersar o SUPRA em meio aquoso. O limite de detecção obtido foi de 3,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, os valores de recuperação situam-se entre 88 e 97% e a técnica instrumental utilizada foi espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS) (Beal et al., 2018).

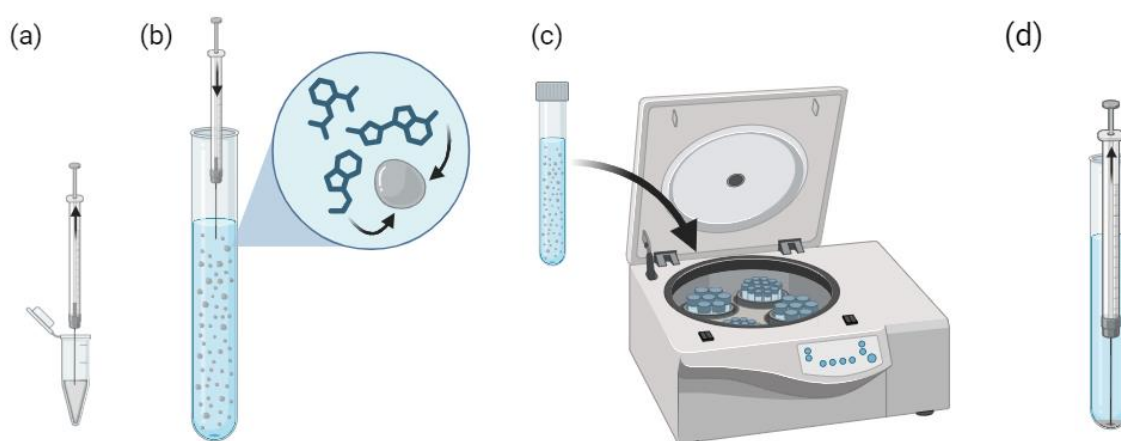
Na metodologia proposta por Rodinkov *et al.*, compostos fenólicos e álcoois alifáticos são extraídos utilizando a técnica de microextração em gota única (SDME). Na SDME, a extração dos analitos ocorre em uma microgota do extrator localizada na ponta de uma seringa convencional para cromatografia. Essa gota pode estar em contato direto com o meio analisado ou na fase gasosa acima da amostra líquida ou sólida analisada (*headspace*). Ao final da extração dos analitos, a gota é aspirada para o interior da seringa e introduzida no injetor do cromatógrafo (Kailasa et al., 2021). Rodinkov *et al.* utiliza um solvente eutético profundo (DES), o qual também será detalhado em um tópico futuro, a base de mentol e timol como solvente extrator e obtém LDs entre 1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ empregando GC com detector de ionização na chama (FID) como técnica instrumental. Os autores não reportaram os valores de recuperação obtidos na metodologia proposta (Rodinkov et al., 2022).

1.6.1 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

Dentre as técnicas de microextração citadas, destaca-se a DLLME devido ao

pequeno volume utilizado de solvente para extração, baixo tempo de extração e altos fatores de enriquecimento por conta da alta razão no volume das fases. A DLLME foi proposta por Rezaee *et al.* em 2006 utilizando uma mistura de um solvente dispersor, miscível na fase doadora e extratora, e um solvente extrator, imiscível na fase doadora e miscível no solvente dispersor. A injeção rápida dessa mistura na amostra promove a dispersão do solvente extrator, podendo também ser auxiliada por agitação manual ou em vórtex e até em banho ultrassônico, formando microgotículas com alta área superficial no interior da solução, promovendo a partição dos analitos para o solvente extrator (Rezaee *et al.*, 2006). Um esquema do procedimento utilizado na microextração líquido-líquido dispersiva é ilustrado na figura 4.

Figura 4 – Esquema das etapas em DLLME: (a) aspiração da mistura de solvente dispersor e extrator, (b) injeção da mistura de solventes na amostra, (c) centrifugação para separação das fases e (d) remoção da fase extratora.



Fonte: O autor (2024).

Desde então, diversos trabalhos empregam a DLLME e suas variações na determinação de pesticidas em diferentes matrizes (Cao *et al.*, 2023; Carbonell-Rozas *et al.*, 2021; Gupta *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2020). Contudo não foram encontrados estudos visando a extração e pré-concentração de pesticidas no aerossol atmosférico utilizando as técnicas de microextração líquido-líquido. Além disso, nas técnicas utilizadas comumente para extração de pesticidas em material particulado, citadas anteriormente, solventes orgânicos são quase sempre utilizados para realizar as extrações, desfavorecendo a inserção dos princípios da Química Verde nas metodologias analíticas.

1.6.2 Solventes Eutéticos Profundos (DES) Como Solventes Verdes

Existem alguns solventes sustentáveis conhecidos na literatura como os solventes supramoleculares (SUPRAs), os líquidos iônicos (ILs) e os solventes eutéticos profundos (DES) que se destacam por apresentarem baixa toxicidade, alta capacidade de extração e baixo impacto ambiental (Cacho et al., 2018; Dal Bosco; Mariani; Gentili, 2022; Phosiri; Santaladchaiyakit; Burakham, 2022; Raoufi et al., 2023; Scheel; Teixeira Tarley, 2020; Zohrabi et al., 2016). Em particular, os DES se destacam em relação às alternativas citadas devido ao seu fácil preparo, baixo custo e alta biodegradabilidade. Além disso, os métodos de preparo dos DES são simples, sem necessidade de etapas de purificação, contendo elevada economia de átomos e, portanto, a geração de resíduos é desprezível (Płotka-Wasyłka et al., 2020; Tang; An; Row, 2021).

Os solventes eutéticos profundos são misturas, com composição molar bem definida, entre um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e um aceptor de ligação de hidrogênio (HBA) cujo ponto de fusão é significativamente menor do que seus componentes individuais. Além disso, recebem o nome 'profundos' devido ao ponto de fusão observado ser inferior ao ponto de fusão previsto por uma equação baseada nas leis termodinâmicas (Cherniakova; Varchenko; Belikov, 2024). Portanto, há a possibilidade de alterar o tipo do HBD e HBA, assim como sua proporção molar, a fim de obter melhor eficiência de extração para os analitos de interesse (Hu et al., 2024; Smith; Abbott; Ryder, 2014). Diferentes tipos de DES são reportados na literatura, dentre eles estão os DES naturais (NADES), DES hidrofóbicos (HDES), DES magnéticos (MDES) e DES alternáveis (SDES) com aplicações em matrizes biológicas, alimentícias e ambientais. A tabela 4 reúne os principais HBAs e HBDs empregados para o preparo dos diferentes DES citados anteriormente. Alguns trabalhos publicados ao longo dos últimos anos, envolvendo microextração líquido-líquido utilizando diferentes tipos de DES, foram reunidos destacando a metodologia de preparo de amostra proposta pelos autores em cada trabalho.

Tabela 4 – Principais aceptores e doadores de ligação de hidrogênio (HBA e HBD, respectivamente) utilizados no preparo dos DES naturais (NADES), hidrofóbicos (HDES), magnéticos (MDES) e alternáveis (SDES).

Tipo de DES	HBA	HBD	Componente magnético (MC)	Referências
Natural (NADES)	Mentol, Cloreto de colina, Timol, Cumarina, Serina, Cânfora, Carvacrol	Ácidos carboxílicos, Álcoois graxos, Monossacarídeos, Polióis	-	(Carasek et al., 2024)
Hidrofóbicos (HDES)	Óxido de trioctilfosfina (TOPO), Mentol, Timol, Ácidos carboxílicos, Sais quaternários de amônio	Terpenos, Ácidos carboxílicos, Álcoois	-	(Devi et al., 2023a; Zheng et al., 2025)
Magnéticos (MDES)	Sais quaternários de amônio, Fenóis, Monossacarídeos, Polióis, Amidas, Ácidos carboxílicos	Fenóis, Monossacarídeos, Polióis, Amidas, Ácidos carboxílicos	Cloretos de Ferro (III), Manganês (II), Cobalto (II), Níquel (II)	(Makoś-Chełstowska et al., 2022)
Alternáveis (SDES)	Sais quaternários de amônio, Ácidos carboxílicos, Etanolaminas, Mentol, Aminas, Amidas	Ácidos carboxílicos, Álcoois, Mentol, Timol, Fenóis	-	(Vicente; Tkalec; Likozar, 2025; Zhang et al., 2023b)

Fonte: O Autor (2025).

No trabalho de Li *et al.*, os autores prepararam um DES composto de L-prolina e etilenoglicol na proporção molar 1:4 para determinação de 6 hormônios esteróides em soro humano. A extração foi realizada misturando 200 μL da solução de padrão interno, 100 μL de amostra e 80 μL do DES, realizando a agitação em vórtex durante 2 minutos e, finalmente, a centrifugação a 12000 rpm durante 5 minutos. Então, 70 μL do sobrenadante foram diluídos com 60 μL de água para posterior injeção em LC-MS/MS. Os autores obtiveram limites de detecção entre 0,01 e 0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ e recuperações entre 82 e 114% (Li *et al.*, 2023).

Seetha *et al.* propuseram uma metodologia utilizando um DES natural composto de mentol e timol na proporção 1:1 em DLLME para determinação de 37 metabólitos de pesticidas, ftalatos e PAHs em amostras alimentícias de origem animal. Após realizar um procedimento de incubação enzimática e uma pré-extração dos analitos em acetonitrila, 4,5 mL do extrato em acetonitrila foram misturados com 200 μL do DES proposto e injetados rapidamente em tubos de 8 mL contendo água. Os tubos foram submetidos a agitação em vórtex durante 5 minutos, seguido de banho ultrassônico durante 10 minutos e, finalmente, os tubos foram centrifugados a 5000 rpm durante 11 minutos. A fase rica foi coletada e diluída 5 vezes em acetonitrila para posterior injeção em LC-MS/MS. Os autores obtiveram limites de detecção entre 0,03 e 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, bem como valores de recuperação entre 81 e 112% (Subrahanyam Seetha *et al.*, 2024).

No trabalho de Pu *et al.*, amostras de água de rios e lagos foram analisadas visando a determinação de 3 quinolonas, utilizando DES composto de timol e octanol na proporção 2:1 para realizar a extração e pré-concentração dos analitos por DLLME. No procedimento proposto, 7 mL de amostra foram misturados com NaCl na concentração de 0,68 mol L^{-1} , 150 μL de DES foram adicionados e dispersados com auxílio de ultrassom durante 5 minutos. Após centrifugar a mistura, a fase rica foi coletada e diluída em metanol para posterior injeção e análise por HPLC-UV. Os limites de detecção obtidos estão entre 0,10 e 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os valores de recuperação variaram de 88 a 100% (Pu *et al.*, 2023).

Fattahi *et al.* propuseram uma metodologia em que 5 mL de amostra foram misturados com 500 μL de uma solução 5% (m/v) de K_2CO_3 , e então os analitos foram derivatizados e extraídos adicionando à solução 500 μL de acetona, 20 μL do DES composto de o-cresol e ácido acético (1:3) e 40 μL de anidrido acético (agente

derivatizante). O tubo foi centrifugado a 5000 rpm por 3 minutos e inserido em banho de gelo, o DES solidificado é transferido a um vial, fundindo-se rapidamente, e, finalmente, é injetado em GC-ECD. Os autores obtiveram recuperações entre 91 e 106%, bem como limites de detecção entre 0,015 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fattahi et al., 2022).

Os trabalhos citados no parágrafo anterior, bem como outros artigos relacionados utilizando metodologias similares de microextração líquido-líquido baseadas em DES estão inseridos na tabela 5, contemplando os analitos, o tipo de amostra, a composição do DES utilizado, a técnica de preparo de amostra empregada, os limites de detecção, valores de recuperação e a técnica instrumental utilizada.

No entanto, não foram encontrados trabalhos que abordem solventes eutéticos profundos para o preparo de amostras de material particulado atmosférico, visando a extração e pré-concentração de pesticidas. (Aguirre; Canals, 2022; Andruch et al., 2022; Boateng, 2022; Fernández et al., 2018; Jagirani; Soyak, 2022; Makoś; Słupek; Gębicki, 2020; Zhang et al., 2023a). Dessa forma, no presente trabalho, solventes eutéticos profundos foram preparados a partir de DL-mentol como HBA, o qual se destaca devido a sua biodegradabilidade e baixa toxicidade, além de sua característica hidrofóbica ($\log K_{ow} = 3,2$) capaz de extrair analitos de propriedades similares (Cherniakova; Varchenko; Belikov, 2024; Makoś; Słupek; Gębicki, 2020). Os doadores de ligação de hidrogênio para formação do DES utilizados neste trabalho pertencem ao grupo dos álcoois, os quais são pouco abordados na literatura (Boateng, 2022; Fernández et al., 2018; Hu et al., 2024; Zhang et al., 2023a). Os álcoois se destacam frente aos ácidos carboxílicos, normalmente empregados para composição de DES a base de mentol, devido ao fato de não ionizarem em uma ampla faixa de pH ($pK_a > 15$) (Díaz-Álvarez; Martín-Esteban, 2022; Liu et al., 2020; Ortega-Zamora et al., 2020). A ionização do HBD provoca alteração no pH do meio quando se adiciona o DES na etapa de extração, impactando na distribuição das espécies dos analitos e, portanto, necessário o tamponamento do meio. Além disso, a presença de carga no HBD empregado com Mentol, aumenta o caráter polar do DES e impacta negativamente na extração e pré-concentração de analitos de baixa polaridade.

Tabela 5 – Trabalhos envolvendo a utilização de solventes eutéticos profundos (DES) para extração de diversos compostos em matrizes variadas.

Analitos	Amostra	Composição do DES	Preparo de amostra	Recuperação	Limite de detecção	Técnica Instrumental	Referência
6 hormônios esteróides	Soro humano	L-prolina:etilenoglicol 1:4	^a LLE	82 – 114%	0,01 – 0,18 µg L ⁻¹	LC-MS/MS	(Li et al., 2023)
37 metabólitos de pesticidas, ftalatos e PAHs	Alimentos de origem animal	Timol:mentol 1:1	DLLME	81 – 112%	0,03 – 0,4 µg L ⁻¹	LC-MS/MS	(Subrahanyam Seetha et al., 2024)
3 quinolonas	Água	Timol:octanol 2:1	DLLME	88 – 100%	0,10 – 0,30 µg L ⁻¹	HPLC-UV	(Pu et al., 2023)
12 clorofenóis	Água	o-Cresol:ácido acético 1:3	DLLME	91 – 106%	0,015 – 1,0 µg L ⁻¹	GC-ECD	(Fattahi et al., 2022)
7 herbicidas e seus produtos de degradação	Água, frutas e mel	Cloreto de colina:fenol 1:2	DLLME	72 – 119%	0,04 – 0,18 µg L ⁻¹	HPLC-DAD	(Legesse; Megersa; Chandravanshi, 2025)
4 ^b PCBs	Água	^c TBAC:p-cresol 1:2	DLLME	87 – 102%	6 – 11 ng L ⁻¹	GC-MS	(Mansourfar et

Digoxina	Plasma humano	^d DMEA:n-heptanol 3:1	DLLME	80 – 81%	^e 0,32 µg L ⁻¹	HPLC-UV	al., 2025) (Wang et al., 2025)
7 pesticidas multiclasse	Água	Mentol:ácido decanóico 1:2	DLLME	83 – 115%	0,2 – 0,8 µg L ⁻¹	GC-MS	(Pour et al., 2025)
3 inseticidas	Água, suco e vinho	Anisol:cloreto férrico 15:1	^f SLLME	86 – 95%	2 µg L ⁻¹	UHPLC-UV	(Yue et al., 2024)
19 ^g OCPs e ^h OPPs	Água potável	Mentol:ácido decanóico 2:1	DLLME	70 – 117%	0,07 – 24 ng L ⁻¹	GC-MS/MS	(Hristozova et al., 2025)

^a LLE = Extração Líquido-Líquido; ^b PCB = Bifenilos Policlorados; ^c TBAC = Cloreto de Tetrabutylamônio; ^d DMEA = Dimetiletanolamina; ^e Valor do limite de quantificação (LQ) do método; ^f SLLME = Microextração Líquido-Líquido Espontânea; ^g OCP = Pesticida Organoclorado; ^h OPP = Pesticida Organofosforado.

Fonte: O autor (2025).

1.7 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS NA ATMOSFERA

Todas as técnicas de determinação relatadas envolvem separação cromatográfica, tanto líquida (LC) quanto gasosa (GC). Na maioria dos casos, a etapa cromatográfica é seguida por detectores de espectrômetro de massas (MS), que podem levar a uma identificação inequívoca. A Tabela 2 resume a instrumentação e os limites de detecção (LD) das técnicas relatadas. Quando utilizadas no modo de monitoramento do íon selecionado (SIM) ou no monitoramento de múltiplas reações (MRM) com MS em tandem, observam-se baixos valores de LODs, variando de fg m^{-3} a pg m^{-3} . Obviamente, o limite de detecção do método depende do fluxo de ar e da taxa de amostragem, no caso de amostragem ativa, e da taxa de amostragem considerada e da duração na amostragem passiva. Em alguns casos, um detector de captura de elétrons (ECD) também pode ser utilizado devido à alta sensibilidade a compostos que possuem átomos eletronegativos em suas estruturas, como é o caso dos OCPs. No estudo de Chen *et al.*, utiliza-se a cromatografia eletrocínética micelar (MEKC), uma modificação da eletroforese capilar (EC) (Chen et al., 2022). Neste modo, os analitos neutros podem ser detectados e são separados por partição diferencial entre micelas e uma fase de solução tampão móvel (Molina; Silva, 2002).

Não foram encontrados trabalhos que se apropriem da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um detector de arranjo de diodos (DAD) para separação e detecção de pesticidas em amostras atmosféricas. Portanto, além da proposição de uma metodologia visando a microextração de pesticidas utilizando DES naturais, o presente trabalho também faz uso de HPLC-DAD como instrumentação analítica para determinação dos analitos triazínicos em amostras de material particulado atmosférico. O DAD permite o monitoramento de múltiplos comprimentos de onda simultaneamente, a obtenção do espectro de absorção na região UV-Vis para cada um dos analitos e pode fornecer informações sobre a pureza da banda cromatográfica, caso compostos coeluídos apresentem diferentes perfis de absorção (Snyder; Kirkland; Dolan, 2010). Entretanto, além de pouco explorado na literatura, o detector de arranjo de diodos se destaca pelo baixo custo em relação às técnicas mais utilizadas que empregam espectrometria de massas para detecção dos

analitos.

2 OBJETIVOS

Desenvolver um método analítico de microextração líquido-líquido utilizando solvente eutético profundo (DES) a base de mentol e álcool, visando a determinação de herbicidas em amostras de material particulado atmosférico por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os álcoois como doadores de ligação de hidrogênio (HBD) na formação do DES;
- Otimizar a proporção molar entre doador e acceptor de ligação de hidrogênio (HBA:HBD) para pré-concentração dos analitos;
- Caracterizar o DES escolhido e sua dispersão utilizando as técnicas de ^1H -RMN, DSC e microscopia óptica;
- Otimizar os parâmetros da microextração líquido-líquido de forma multivariada;
- Validar o método proposto e aplicar em amostras atmosféricas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PADRÕES, SOLVENTES E REAGENTES

Os padrões de herbicidas utilizados foram fornecidos pela Sigma-Adrich® ($\geq 98,0\%$). Soluções estoque de simazina, atrazina, propazina e ametrina 100 mg L^{-1} foram preparadas em metanol e armazenadas em frascos âmbar a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir das soluções estoque, realizando a diluição em água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) em sistema de purificação Purelab da ELGA® (Woodridge, Illinois, EUA).

Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau analítico ou HPLC: acetonitrila ($\geq 99,9\%$, HPLC, Sigma-Adrich®), metanol ($\geq 99,9\%$, HPLC, Sigma-Adrich®), etanol ($\geq 99,9\%$, P.A. ACS, Sigma-Adrich®), 2-propanol ($\geq 99,5\%$, P.A. ACS, Sigma-Adrich®), 1-octanol ($\geq 99\%$, HPLC, Sigma-Adrich®), 1-decanol ($\geq 98\%$, P.A. FCC, Sigma-Adrich®), DL-mentol ($\geq 95\%$, P.A. FCC, Sigma-Adrich®), ácido fosfórico (85%, P.A., Nuclear®), fosfato de sódio monobásico ($\geq 98\%$, P.A., Synth®), cloreto de sódio ($\geq 99,5\%$, P.A., Synth®), ácido acético ($\geq 99,7\%$, P.A., Synth®) e ácido bórico (P.A., Quimis®).

3.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A dispersão dos solventes eutéticos profundos em meio aquoso ocorreu com auxílio de um agitador de tubos vórtex AV-2 da Gehaka® (São Paulo, SP, Brasil). A separação de fases foi realizada com uma centrífuga DT4500 da Daiki® (SeoCho-Gu, Seoul, Coréia do Sul). A determinação de pH das soluções preparadas foi realizada com medidor de pH 827 da Metrohm® (Herisau, Suíça). A extração dos analitos nas amostras foi realizada em banho ultrassônico Q335D2 da Quimis® (Diadema, SP, Brasil). Os extratos foram filtrados em filtros de seringa CHROMAFIL Xtra PA-45/25 da Macherey-Nagel® (Düren, Alemanha), e os filtros eram compostos de Nylon, com 25 mm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade.

Para pesagem dos padrões, preparo de soluções e dos DES foi utilizada uma balança analítica AUX220 da Shimadzu® (Kyoto, Japão). Uma balança ultra

analítica AX26 da Mettler Toledo® (Greifensee, Uster, Suíça) foi utilizada para pesagem dos filtros de amostragem.

Os filtros utilizados foram de fibra de quartzo com tamanho 203 x 254 mm da Whatman® (Marlborough, Massachusetts, EUA). Para a etapa anterior a amostragem, isto é, de calcinação dos filtros de fibra de quartzo, foi utilizada uma mufla Vulcan A-550 da Ney®.

O sistema cromatográfico utilizado foi o cromatógrafo líquido de alta eficiência Ultimate 3000 da Dionex® (Sunnyvale, California, EUA) contendo bomba binária LPG-3400SD, amostrador automático ACC-3000 e detector de arranjo de diodos (DAD-3000).

As imagens das dispersões do DES em meio aquoso foram obtidas com auxílio de um microscópio óptico V300 da Hund Wetzlar® (Wetzlar, Hessen, Alemanha).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (¹H-RMN) foram obtidos em um espectrômetro Ascend III da Bruker® (Billerica, Massachusetts, EUA), operando a uma frequência de 400 MHz, equipado com sondas multinucleares de 5 mm. Os espectros foram registrados usando clorofórmio deuterado (CDCl₃) (δ H, 7,26 ppm) como solvente e TMS como padrão interno (δ H, 0,00 ppm).

Experimentos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram conduzidos utilizando um calorímetro DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch®. As amostras foram analisadas em cadinhos de alumínio de 40 μ L com tampas perfuradas, com uma taxa de variação de temperatura de 5 K min⁻¹ na faixa de 223 a 323 K. O comportamento dos solventes eutéticos também foi examinado em taxas mais altas (10 K min⁻¹) e mais baixas (1 K min⁻¹), mas não foram observadas alterações significativas na posição e magnitude dos picos. Cada amostra passou por um ciclo completo de resfriamento e aquecimento, com os dados coletados durante a fase de aquecimento.

3.3 CONDIÇÕES E PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

As análises cromatográficas foram realizadas no modo de eluição gradiente, com os canais A para água, B para acetonitrila e C para tampão fosfato 32,4 mmol L⁻¹ em pH 2,50, contendo 5% (v/v) de acetonitrila. Todos os canais

foram degaseificados em banho ultrassônico e os frascos dos canais A e C foram filtrados à vácuo com filtros de Nylon 0,22 µm. O gradiente (A:B:C, v/v) consistiu em 55:35:10 entre 0 e 5 min, alterando para 40:50:10 entre 5 e 15 min, mantendo constante em 40:50:10 entre 15 e 20 min e, finalmente, retornando à composição inicial entre 20 e 25 min, reequilibrando a coluna para a próxima corrida cromatográfica. Os tempos de retenção foram 6,75 min para simazina, 9,20 min para ametrina, 11,18 min para atrazina e 15,86 min para propazina.

A coluna cromatográfica utilizada foi a Eclipse XDB-C18 (5 µm, 4,6 x 150 mm) da Agilent® (Santa Clara, Califórnia, EUA). A temperatura do forno da coluna foi fixada em 30 °C e a vazão da fase móvel empregada foi 0,80 mL min⁻¹. O comprimento de onda selecionado no detector DAD foi 220 nm, o qual é o máximo de absorvância para todos os analitos. O volume de injeção foi fixado em 20 µL.

3.4 ESTUDO DOS TIPOS DE DES E PROPORÇÃO MOLAR

Os experimentos para definir o tipo de solvente eutético profundo a ser utilizado na microextração dos herbicidas triazínicos, bem como a proporção molar entre o doador de ligação de hidrogênio e o aceptor, foram realizados com concentração individual dos analitos de 100 µg L⁻¹, 15 mL de amostra, 200 µL de DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm. A fase rica (fase contendo DES) coletada foi diluída 1:1 (v/v) em metanol para injeção no sistema cromatográfico. A porcentagem de recuperação de extração (%ER) foi calculada através da equação 1 abaixo.

$$\%ER = \left(\frac{C_F V_{DES}}{C_0 V_A} \times FD \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 1}$$

Em que C₀ e C_F são as concentrações inicial e após a pré-concentração, respectivamente, V_A e V_{DES} são os volumes de amostra e DES, respectivamente e FD é o fator de diluição da fase rica em metanol.

3.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Para encontrar os valores ótimos de alguns parâmetros relevantes da microextração líquido-líquido com DES, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 em duplicata ($n = 2$), com triplicata no ponto central (PC, $n = 3$). Os parâmetros avaliados bem com a faixa estudada foram: pH (5,0 – 8,0 com tampão Briton-Robinson 10 mmol L⁻¹), concentração de sal (%NaCl: 0,0 – 10,0 %m/v), volume de DES (V_{DES} : 200 – 400 μ L) e tempo de vórtex ($t_{vórtex}$: 60 – 120 s). Todos os experimentos foram realizados com concentração individual dos analitos 100 μ g L⁻¹, volume de solução padrão em meio aquoso 15 mL e o DES composto de mentol e 2-propanol na proporção molar 1:4, composto de mentol e 2-propanol. A variável resposta avaliada foi a desejabilidade global da eficiência de sensibilidade (ES = área de pico/tempo de extração), a fim de maximizar o sinal analítico para todos os analitos, bem como aumentar a frequência analítica do método. A equação 2 mostra o cálculo realizado para obter, primeiramente, a função desejabilidade individual (d_i) para cada analito.

$$\begin{aligned}
 d_i &= 0, \text{ se } Y_i \leq L \\
 d_i &= \left(\frac{Y_i - L}{H - L} \right)^r \\
 d_i &= 1, \text{ se } Y_i \geq H
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 2}$$

Em que Y_i é a resposta, r é o peso, L e H são as respostas menos desejada e mais desejada, respectivamente. Considerando a resposta de cada analito igualmente importante, o peso foi considerado unitário ($r = 1$) em todos os casos e a partir das desejabilidades individuais, a desejabilidade global (d_g) foi calculada a partir da média geométrica conforme equação 3.

$$d_g = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m}
 \tag{Eq. 3}$$

Em que d_1 , d_2 e d_m são as desejabilidades individuais até a m -ésima resposta. A influência de cada variável considerada no planejamento fatorial foi avaliada graficamente através do diagrama de Pareto, o qual representa a

significância de cada uma das variáveis e suas interações em um nível de confiança de 95%.

3.6 PREPARO DOS DES E CARACTERIZAÇÃO

O preparo de cada solvente eutético profundo se deu a partir da mistura de cada um dos componentes puros (mentol e álcoois) em recipiente fechado, mantendo agitação constante durante 10 minutos sob aquecimento entre 40 e 50 °C. Os DES preparados foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) a fim de verificar a temperatura de fusão da mistura formada.

Após escolher o melhor DES para a extração dos pesticidas, foi realizada a caracterização com $^1\text{H-RMN}$ dos seus constituintes puros, do DES formado e da fase rica após dispersão em meio aquoso. Além disso, foram feitas imagens de microscopia óptica após estudo da proporção molar do melhor DES, para comparar como varia sua dispersão ao alterar a proporção molar entre doador de ligação de hidrogênio (álcool) e acceptor de ligação de hidrogênio (mentol).

3.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

A faixa linear, fator de pré-concentração (PF), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), bem como a precisão inter e intra-dia e a exatidão do método por meio da adição e recuperação foram avaliados sobre as condições otimizadas da metodologia, conforme as diretrizes da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Thompson; Ellison; Wood, 2002). O valor de PF foi obtido a partir da razão entre o coeficiente angular de curvas analíticas realizando a etapa de pré-concentração e sem realizar a pré-concentração. Os valores de LD e LQ foram obtidos a partir das equações 4 e 5 abaixo.

$$LD = 3 \frac{S_b}{m} \quad \text{Eq. 4}$$

$$LQ = 10 \frac{S_b}{m} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde S_b é o desvio padrão do branco ($n = 10$) e m é o coeficiente angular da curva analítica obtida realizando o procedimento de microextração. A precisão

foi avaliada em termos de repetibilidade intra-dia, no mesmo dia, e inter-dia, entre dois dias consecutivos. Foram analisados padrões contendo todos os herbicidas, nas concentrações individuais de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $180 \mu\text{g L}^{-1}$ e submetidos ao procedimento de pré-concentração com DES ($n = 10$ para intra-dia e $n = 20$ para inter-dia) e os desvios padrões relativos (DPR) foram calculados. A exatidão da metodologia foi avaliada em termos de porcentagem de recuperação, realizando a adição de padrão ($n = 3$) em dois níveis distintos, $1,25$ e $24,95 \text{ ng m}^{-3}$, nas amostras e realizando a medição da concentração encontrada. O cálculo da recuperação foi realizado conforme equação 6.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100\% \quad \text{Eq. 6}$$

Em que C_1 é a concentração encontrada na amostra com adição de padrão, C_2 é a concentração encontrada na amostra sem adição de padrão e C_3 é a concentração adicionada na amostra.

As curvas analíticas continham o LQ como primeiro ponto e a relação linear bem como a falta de ajuste dos modelos foram avaliadas por meio da análise de variância (ANOVA) de uma via (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

A transformação da unidade de concentração, usualmente utilizada para soluções aquosas, de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng m^{-3} , a qual é a unidade comumente empregada em amostras atmosféricas, foi realizada através da equação 7.

$$C' = 1000C \left(\frac{V_e A_T}{V_{ar} A_s} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Em que C' e C são as unidades de concentração em ng m^{-3} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, V_e é o volume do extrato aquoso contendo os analitos em L, V_{ar} é o volume de ar amostrado em m^3 , A_T é a área total do filtro utilizado para amostragem em cm^2 e A_s é a área da seção recortada do filtro em cm^2 .

3.8 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO FINO

As amostragens ocorreram nas dependências do Sistema de Arquivo da

UEL (SAUEL) (23°20'10"S 51°11'06.1"W) localizado na rodovia Celso Garcia Cid, PR-445 km 378 (Figura 5). O amostrador foi instalado no pátio do edifício, às margens da rodovia Celso Garcia Cid. Sendo um local aberto, o MP_{2,5} coletado pode ter origem de várias fontes, como a frota veicular, o setor industrial, urbano e rural, bem como queima de biomassa.

Figura 5 – Local de amostragem SAUEL, Londrina – PR, Brasil.



Fonte: Google Earth (2025).

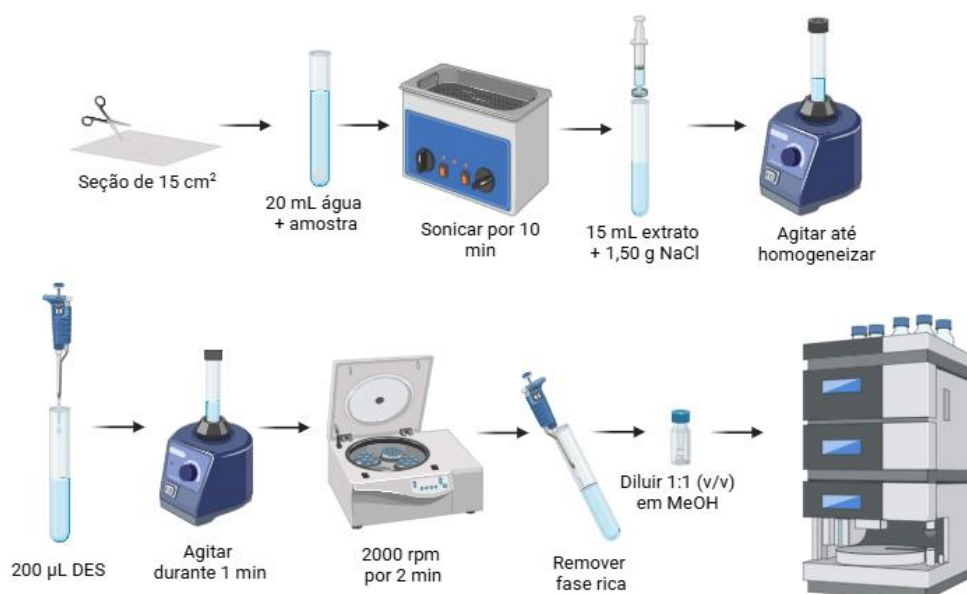
As amostragens de MP_{2,5} foram realizadas utilizando o amostrador de alto volume (Hivol), o qual é registrado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, NBR9547/1997 para coletar o material particulado atmosférico. A amostragem de MP_{2,5} ocorreu em julho de 2018. A vazão operada pelo equipamento foi de 67,8 m³ h⁻¹. Para amostragem do MP_{2,5} foram utilizados filtros de fibra de quartzo para coleta por 24 horas a cada três dias. A fim de eliminar possíveis contaminantes orgânicos, os filtros de quartzo foram submetidos a temperatura de 450 °C durante 3 h em mufla, anteriormente à coleta. Os filtros foram inicialmente condicionados em ambiente controlado com umidade relativa de 30 ± 2% e temperatura de 24 ± 3°C, permanecendo em dessecador por 24 horas para retirada da umidade. Após a pesagem em balança ultra analítica os filtros foram embalados em papel alumínio e armazenados até o uso em dessecador. Após a amostragem, os filtros foram sujeitos ao mesmo processo para remoção da umidade para ser pesado novamente.

Posteriormente, foram armazenados em papel alumínio e em sacos plásticos vedados em temperatura de -20°C até o momento da análise.

3.9 PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM DES

Os filtros de quartzo contendo material particulado ($\text{MP}_{2,5}$) foram cortados em seções de 15 cm^2 e, posteriormente, cortado novamente em frações menores. A amostra foi inserida em um tubo de ensaio, 20 mL de água foram adicionados e os tubos foram inseridos em banho ultrassônico (40 kHz) durante 10 minutos. Uma alíquota de 15 mL foi filtrada em filtros de seringa (Nylon, 25 mm, $0,45\ \mu\text{m}$) e adicionada em tubos de vidro com tampa, contendo 1,50 g de NaCl. Os tubos foram rapidamente homogeneizados em vórtex até completa dissolução do sal. Então, as amostras foram submetidas a microextração com 200 μL do DES composto de mentol:2-propanol (1:4) assistida de vórtex, durante 1 minuto. Os tubos foram centrifugados a 2000 rpm durante 2 minutos. A fase rica foi coletada com auxílio de uma micropipeta, realizando a diluição em metanol na proporção 1:1 (v/v) para injeção no sistema cromatográfico. A figura 6 ilustra o esquema do procedimento descrito acima.

Figura 6 – Esquema do procedimento de extração assistida por ultrassom (parte superior) e microextração líquido-líquido com DES (parte inferior).



Fonte: O autor (2025).

3.10 PROCESSAMENTO DOS DADOS

As análises estatísticas foram realizadas no *software* Statistica 10.0 da Statsoft® (Tulsa, Oklahoma, EUA). O processamento dos espectros de ¹H-RMN foi feito no *software* MestreNova 14.2 da Mestrelab research® (Santiago de Compostela, Galicia, Espanha). Gráficos e cromatogramas foram criados no *software* OriginPro 8.5.0 da OriginLab® (Northampton, Massachusetts, EUA). Todos os dados de área cromatográfica foram calculados através do *software* Chromeleon 6.8 da Dionex® (Sunnyvale, California, EUA). Os esquemas e demais figuras foram feitas no BioRender® (Toronto, Ontario, Canadá).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) PREPARADOS

Inicialmente, diferentes solventes eutéticos profundos (DES) foram sintetizados utilizando mentol como acceptor de ligações de hidrogênio (HBA) e os álcoois metanol, etanol, 2-propanol, 1-octanol e 1-decanol como doadores de ligação de hidrogênio (HBD). As misturas foram realizadas nas proporções 2:1, 1:1 e 1:2 (mentol:álcool) conforme a tabela 6.

Tabela 6 – Identificação dos diferentes DES preparados, assim como o doador (HBD) e acceptor (HBA) de ligação de hidrogênio utilizados.

Nome	HBA	HBD	(HBA:HBD)	T _{fusão} (°C)
DES 1	mentol	metanol	2:1	35,7
DES 2			1:1	35,0
DES 3			1:2	15,1
DES 4		etanol	2:1	20,2
DES 5			1:1	12,5
DES 6			1:2	1,63
DES 7		2-propanol	2:1	15,3
DES 8			1:1	15,8
DES 9			1:2	-9,25
DES 10		1-octanol	2:1	-38,8
DES 11			1:1	-32,2
DES 12			1:2	-40,4
DES 13		1-decanol	2:1	-14,3
DES 14			1:1	-11,2
DES 15			1:2	-11,4

Fonte: O autor (2025).

Os 15 DES preparados foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) a fim de verificar a redução na temperatura de fusão devido a formação do solvente eutético profundo. Os gráficos constam no Anexo B e as temperaturas de fusão (T_{fusão}) observadas foram inseridas na tabela 6.

Algumas características físico-químicas, como a solubilidade em água e o coeficiente de partição octanol-água (log K_{ow}), para os álcoois estudados bem como para o mentol estão dispostas na tabela 7.

Tabela 7 – Solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água dos álcoois estudados e mentol.

	Solubilidade em água a 25 °C (g/L)	log K _{ow}
mentol	0,42	3,2
metanol	Completamente miscível	-0,77
etanol	Completamente miscível	-0,31
2-propanol	Completamente miscível	0,05
1-octanol	0,54	3,00
1-decanol	0,04	4,57

Fonte: Hazardous substances data bank (HSDB) (2006).

Os álcoois de cadeia curta (metanol, etanol e 2-propanol) são predominantemente polares devido aos valores de seus coeficientes partição octanol-água (log K_{ow}) menores que 2,7, além de serem completamente miscíveis em meio aquoso. Os álcoois de cadeia mais longa (1-octanol e 1-decanol) bem como o mentol, além de apresentarem baixa solubilidade em água, têm características predominantemente hidrofóbicas, uma vez que os valores de log K_{ow} são superiores ou iguais a 3,0 (Augusto et al., 2015)

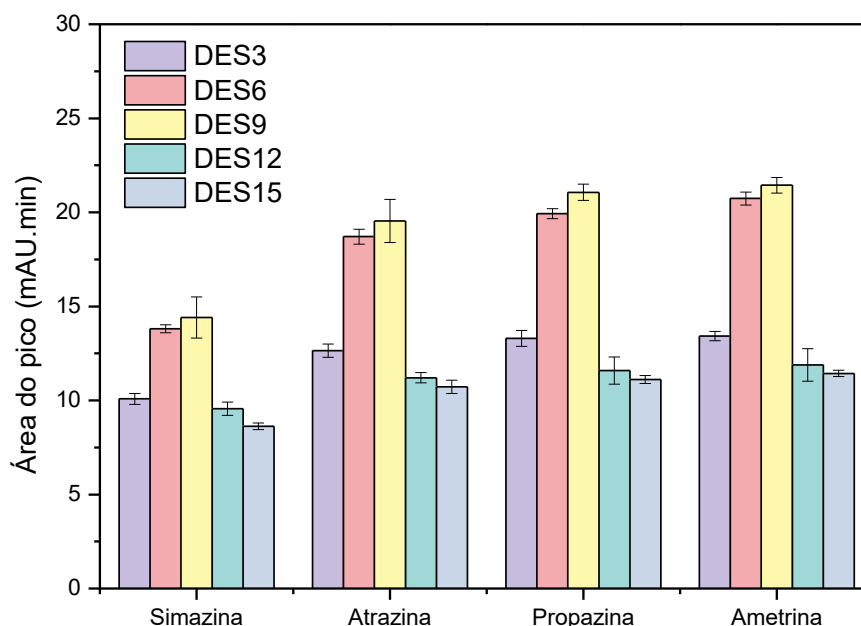
Além disso, o mentol se destaca como HBA devido às suas características hidrofóbicas, baixa toxicidade, baixo custo, obtenção a partir de fontes naturais, estável em ampla faixa de pH (pK_a ≈ 19) e também devido a sua eficiência na interação com compostos apolares (Cherniakova; Varchenko; Belikov, 2024; Devi et al., 2023b).

Os DES 1, 2 e 4 solidificaram após alguns minutos em temperatura ambiente. Dessa forma, a proporção 1:2 (mentol:álcool) foi fixada para investigar qual o melhor álcool a ser utilizado como HBD para a pré-concentração das triazinas. A partir das figuras 7 e 8 foi possível compreender qual DES forneceu maior sinal analítico e qual deles foi capaz de extrair maior porcentagem dos analitos (calculada a partir da equação 1), respectivamente.

O DES15 resultou em uma maior porcentagem de extração para todos os analitos quando comparado aos outros solventes testados. Isso ocorre devido às características hidrofóbicas tanto do HBA (mentol) quanto do HBD (1-decanol), conferindo baixa polaridade ao DES formado e, portanto, melhor

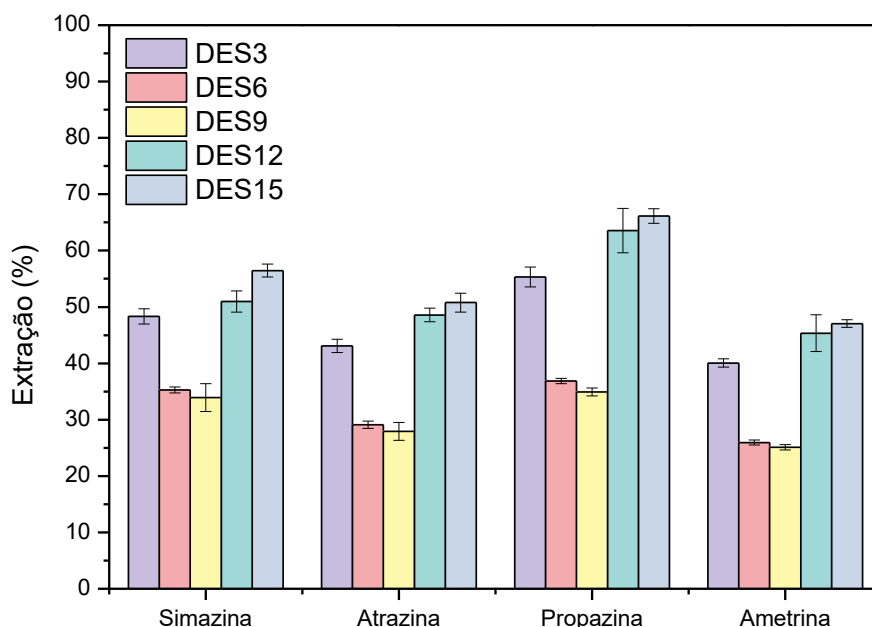
interação com os analitos, cujas polaridades são baixas. Entretanto, na figura 7 é possível constatar que o DES15 forneceu o menor sinal analítico em comparação aos outros DES, enquanto o DES9 forneceu maior área de pico cromatográfico. Isso se deve à miscibilidade do HBD (2-propanol) que compõe o DES9: ao ser adicionado em meio aquoso, o DES é desestruturado e grande parte do 2-propanol que compunha o DES é solubilizado em água, resultando em uma fase rica de menor volume constituída majoritariamente do HBA (mentol). Desse modo, embora o DES9 tenha apresentado menor porcentagem de extração em relação a outros sistemas, ele foi selecionado para os estudos posteriores, pois resultou em áreas de pico cromatográficas mais intensas para todos os analitos, o que indica um maior fator de pré-concentração e, conseqüentemente, maior sensibilidade do método.

Figura 7 – Variação da resposta analítica em função do tipo de DES utilizado para extração de simazina, atrazina, propazina e ametrina (n = 3), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm.



Fonte: O autor (2025).

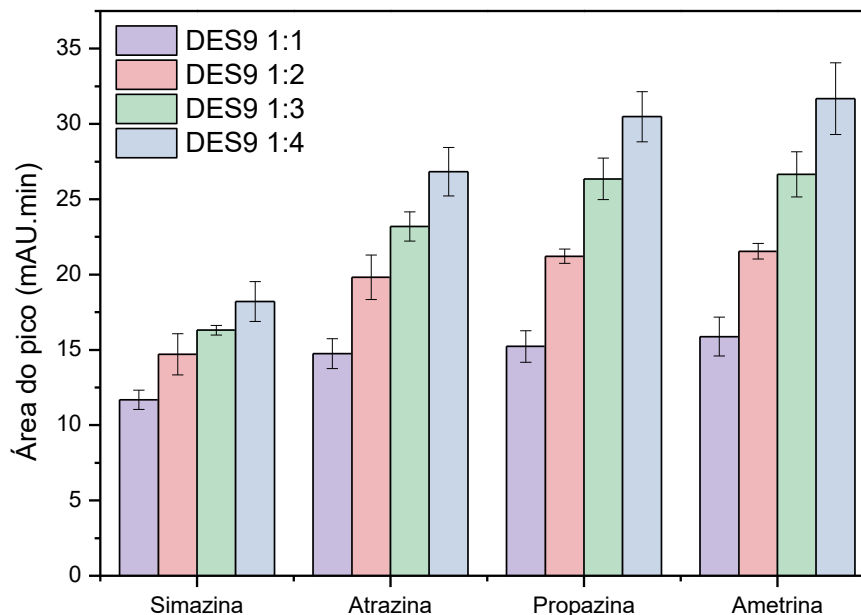
Figura 8 – Variação da porcentagem de extração da simazina, atrazina, propazina e ametrina em função do tipo de DES (n = 3), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm.



Fonte: O autor (2025).

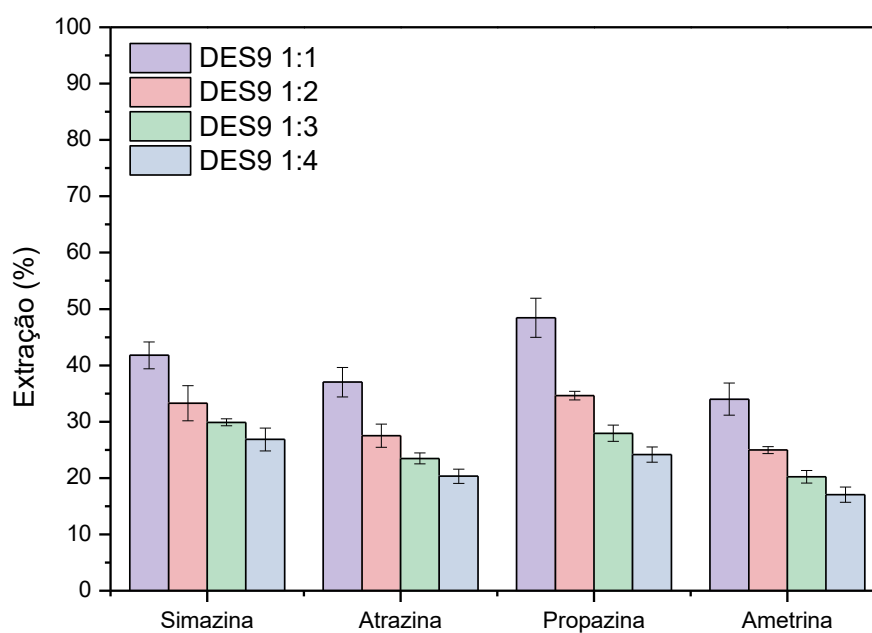
As figuras 9 e 10 ilustram como variou o sinal analítico e a porcentagem de extração conforme a proporção molar entre HBA (mentol) e HBD (2-propanol) é alterada para o DES9. É possível observar que quanto maior a quantidade de 2-propanol, maior o sinal analítico obtido e menor a porcentagem de extração. Isso se deve a maior porcentagem, em volume, de 2-propanol quanto maior sua proporção molar. Portanto, o volume ocupado pelo mentol será tanto menor quanto maior for a quantidade de 2-propanol. Ao ser misturado em água, o DES é desestabilizado e a maior parte do 2-propanol é solubilizado em água, enquanto a fase rica é constituída majoritariamente por mentol. A proporção 1:4 foi escolhida, uma vez que, mesmo extraindo menor porcentagem dos analitos, fornece o maior sinal analítico devido ao maior fator de enriquecimento ocasionado pela menor quantidade de mentol.

Figura 9 – Variação do sinal analítico em função da proporção molar do DES9 composto por mentol:2-propanol ($n = 3$), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm.



Fonte: O autor (2025).

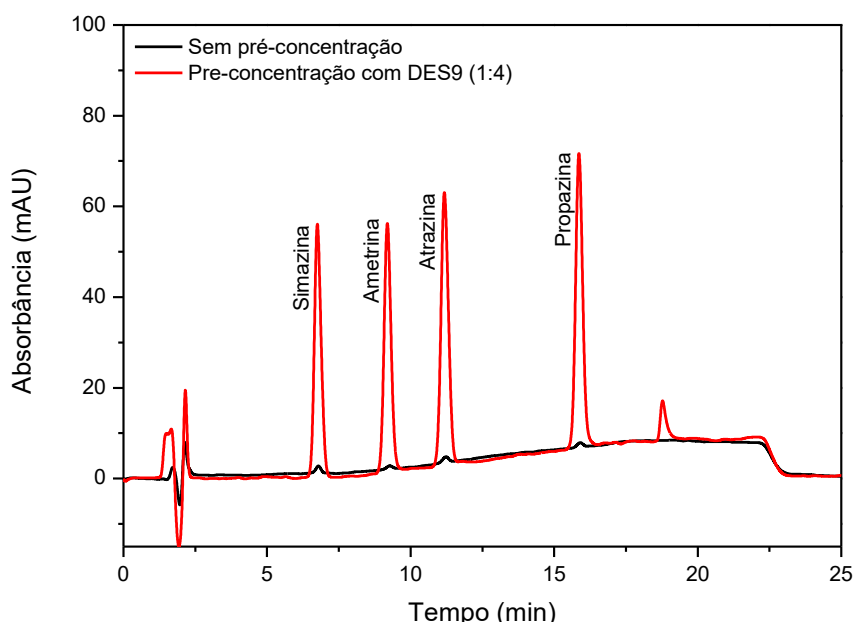
Figura 10 – Variação da porcentagem de extração em função da proporção molar do DES9 composto por mentol:2-propanol ($n = 3$), utilizando 15 mL de padrão aquoso a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 μL do DES, 2 min de agitação em vórtex e 2 min de centrifugação a 2000 rpm.



Fonte: O autor (2025).

A figura 11 mostra o ganho de sinal analítico após efetuar a microextração com DES, considerando a otimização do tipo de DES e sua proporção molar. Os cromatogramas mostram a separação do padrão contendo todos os analitos em concentração individual de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo todos os herbicidas sem realizar a etapa de pré-concentração e outro padrão, de mesma concentração, submetido a etapa de pré-concentração ($200 \mu\text{L}$ DES9 1:4, 2 min vórtex, ausência de NaCl).

Figura 11 – Cromatogramas de padrões contendo os analitos em concentrações individuais de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ sem efetuar a microextração com DES (preto) e após submeter 15 mL do padrão a etapa de pré-concentração com $200 \mu\text{L}$ do DES9 (1:4) (vermelho).



Fonte: O autor (2025).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DES9 (1:4)

Análises de RMN- ^1H foram realizadas para as substâncias puras mentol e 2-propanol assim como para o DES9 constituído da mistura de ambas as substâncias na proporção 1:4, respectivamente. Além disso, a fase rica coletada após centrifugar uma dispersão de $200 \mu\text{L}$ do DES em 15 mL de água ultrapura, também foi analisada a fim de investigar sua composição. Através dos espectros da figura 12, foi possível evidenciar a formação do DES em (C) devido à

presença dos picos observados para as substâncias puras em (A) e (B). Entretanto, o espectro da fase rica (D) confirma que sua composição é majoritariamente constituída por Mentol, visto que não há presença dos picos característicos do 2-propanol. Ao adicionar o DES9 em água, o solvente é desestabilizado devido ao meio aquoso solubilizar o 2-propanol, aumentando a composição da fase rica com mentol.

Portanto, através das análises de RMN-¹H foi possível constatar que ao ser adicionado em meio aquoso, o DES9 é desestruturado e o mentol age como solvente extrator dos analitos e o 2-propanol como dispersor. A fim de compreender fisicamente a dispersão do DES 9, foram obtidas imagens de microscopia óptica com 40x de ampliação, conforme segue na figura 13. Através das imagens foi possível observar que quanto maior a proporção de 2-propanol no DES9 maior é a dispersão das gotículas do mentol como solvente extrator e menor é o tamanho das gotículas e, portanto, maior a área superficial. Quanto maior a dispersão das gotas e sua área superficial, mais pronunciada é a partição do analitos para o solvente extrator, corroborando com o maior sinal analítico observado para o DES9 1:4.

4.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA MICROEXTRAÇÃO

Foram selecionados alguns parâmetros que impactam diretamente na eficiência da microextração líquido-líquido a fim de realizar uma otimização multivariada visando maximizar o sinal analítico. Os parâmetros selecionados foram pH, concentração de sal (%NaCl, em %m/v), volume de DES (V_{DES} , em μ L) e tempo de vórtex ($t_{vórtex}$, em segundos). O planejamento escolhido foi o fatorial completo 2^4 e a codificação dos níveis das variáveis estão dispostas na tabela 8.

A resposta avaliada no planejamento fatorial foi a desejabilidade global da eficiência de sensibilidade ($ES = \text{área de pico}/\text{tempo de extração}$), a fim de maximizar a resposta analítica para todos os analitos, garantindo altos valores de sinal analítico e elevada frequência analítica. Por meio do gráfico de Pareto, contido na figura 14, foi possível constatar que os efeitos mais significativos, a 95% de confiança, foram $t_{vórtex}$ e V_{DES} , ambos impactando negativamente na resposta.

Tabela 8 – Codificação das variáveis selecionadas para otimização em planejamento fatorial 2⁴.

	-1	0	+1
pH	5,0	6,5	8,0
%NaCl (%m/v)	0,0	5,0	10,0
V _{DES} (μL)	200	300	400
t _{vórtex} (s)	60	90	120

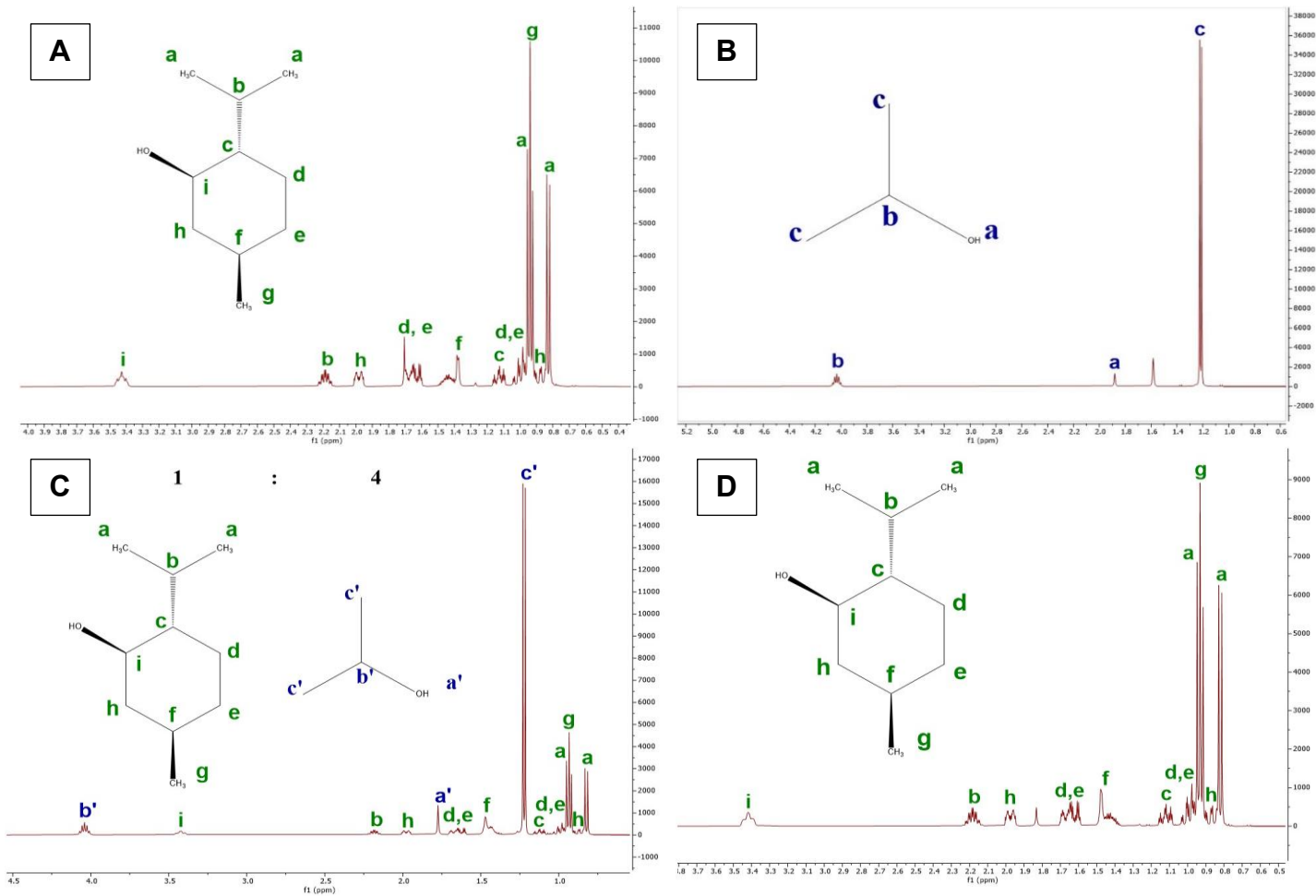
Fonte: O autor (2025).

No caso do tempo de vórtex, foi observado que ao aumentar tal parâmetro a variável resposta tende a diminuir, visto que não há ganho significativo de sinal analítico (área de pico cromatográfico) e, entretanto, o tempo de pré-concentração aumenta ocasionando uma queda na eficiência de sensibilidade. Como um dos objetivos do procedimento de pré-concentração é aumentar a frequência analítica, foi mantido t_{vórtex} no nível inferior (60 s).

O V_{DES} impacta negativamente na resposta quando seu valor cresce e isso se deve ao fato de que ao aumentar o V_{DES} espera-se extrair maior porcentagem dos analitos, entretanto o fator de pré-concentração diminui pois como o volume da fase rica é maior, os analitos estarão mais diluídos. Portanto, a fim de aumentar o fator de pré-concentração e maximizar o sinal analítico, manteve-se V_{DES} no nível inferior (200 μL).

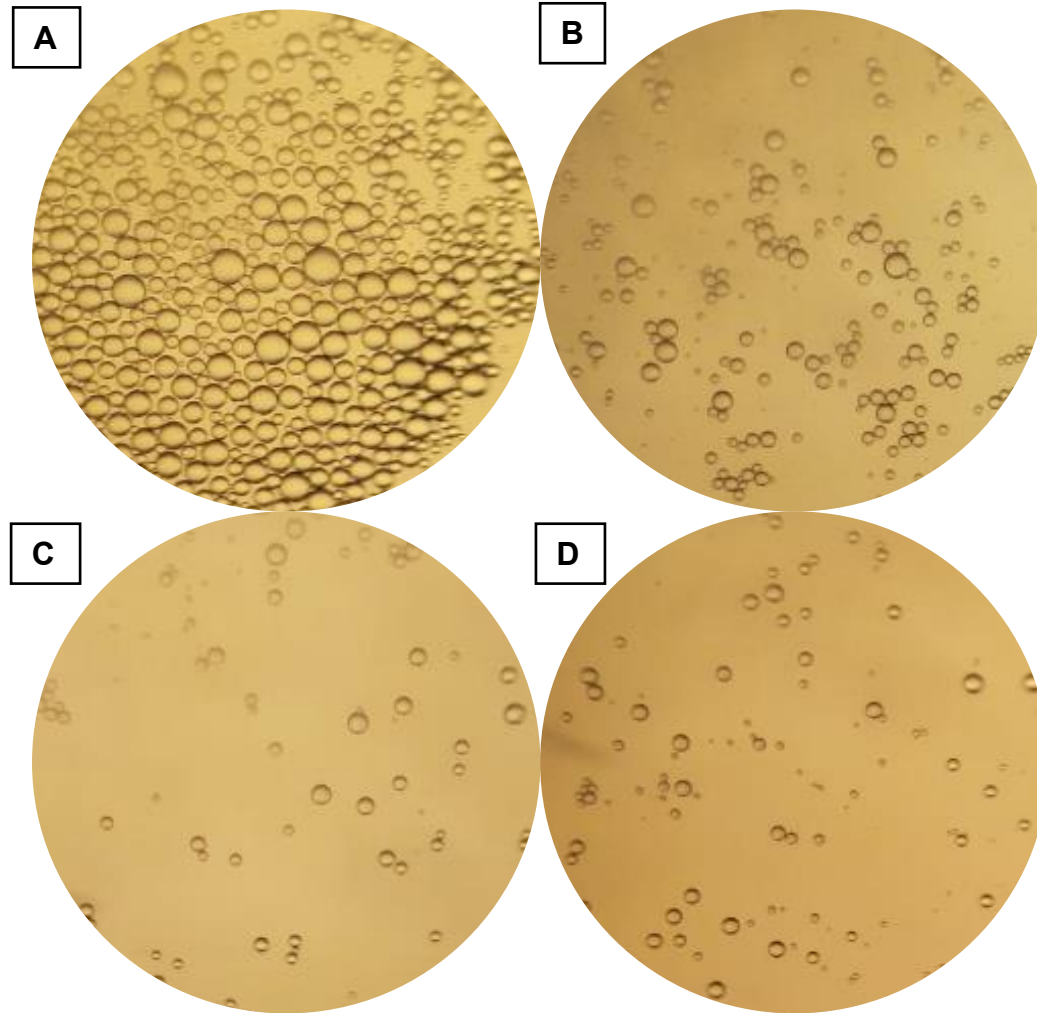
Por outro lado, a variável %NaCl, ainda que menos pronunciadamente que t_{vórtex} e V_{DES}, também se mostrou estatisticamente significativa a 95% de confiança. Aumentando a concentração de sal, foi observado um aumento na resposta analítica devido ao efeito *salting-out* cujo princípio se baseia no aumento da força iônica do meio para aumentar a atração das moléculas de água com os íons provenientes do sal, reduzindo a solvatação da água nos analitos e aumentando, portanto, a partição dos analitos para o DES. Desse modo, a variável %NaCl foi mantida no seu nível superior (10,0% (m/v)).

Figura 12 – Espectros de RMN-¹H de (A) mentol, (B) 2-propanol, (C) DES de mentol:2-propanol (1:4) e (D) Fase rica após dispersão do DES em meio aquoso.



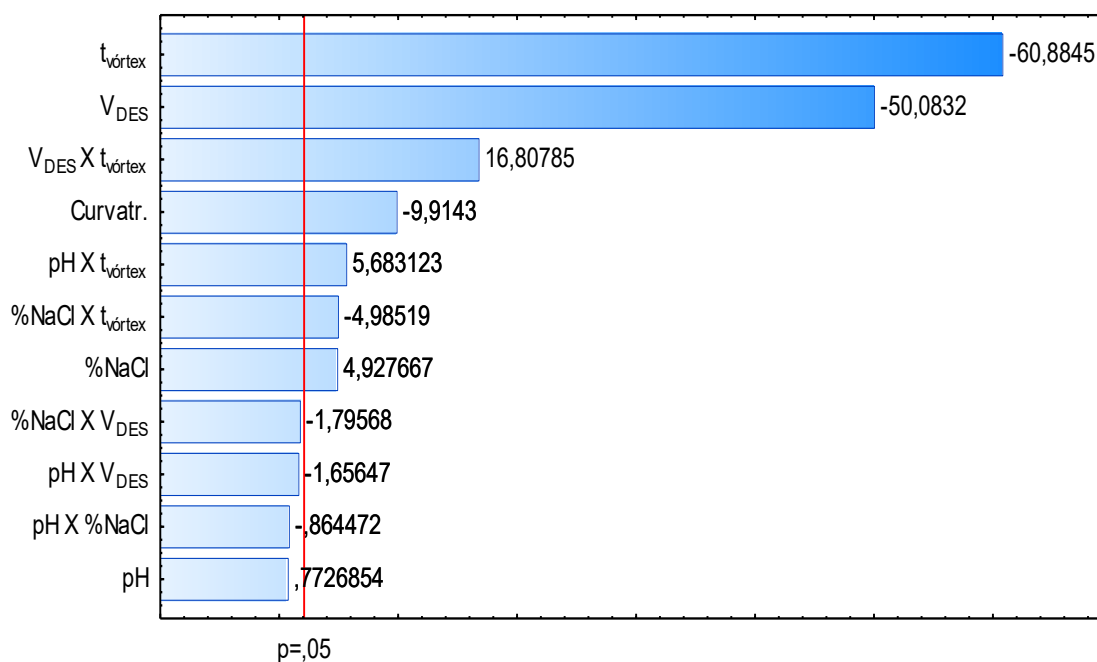
Fonte: O autor (2025).

Figura 13 – Imagens de microscopia óptica com aumento de 40x do DES9 nas proporções molares (mentol:2-propanol) (A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3 e (D) 1:4.



Fonte: O autor (2025).

Figura 14 – Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis pH, concentração de sal (%NaCl), volume de DES (V_{DES}) e tempo de vórtex ($t_{vórtex}$).



Estimativa de efeito padronizada (valor absoluto)

Fonte: O autor (2025).

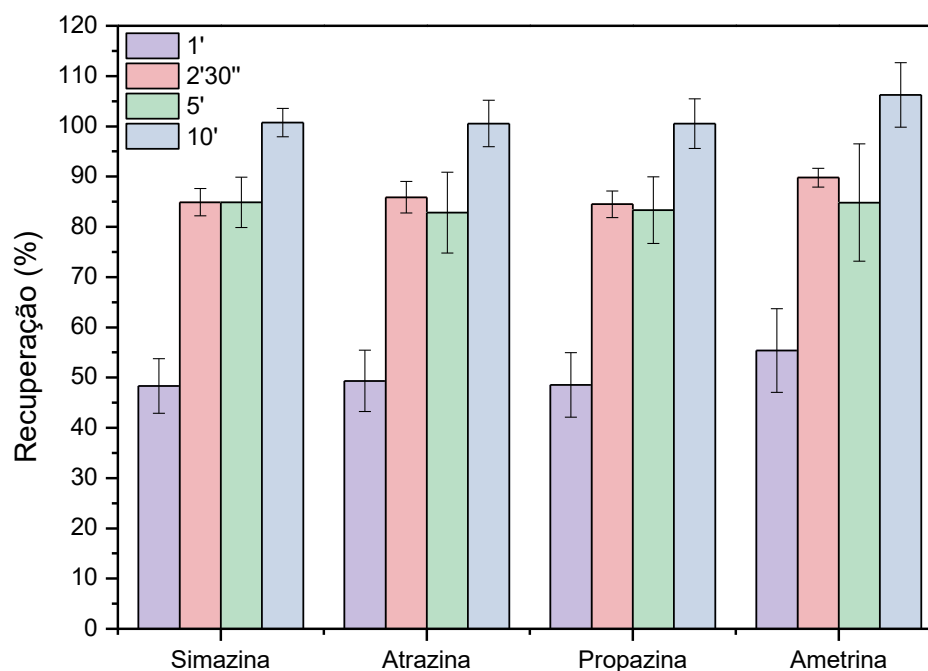
O pH do meio não exibiu influência significativa, a 95% de confiança, na variável resposta. Isso pode ser explicado com base no pKa das moléculas. Na faixa de pH estudado (5,0 – 8,0) todos os analitos estão desprotonados e sem carga haja visto que a faixa de pKa's se encontra entre 1,6 (simazina) até 4,1 (ametrina). Sendo assim, como não há alteração de cargas nessa faixa de pH, a pré-concentração dos analitos não é impactada significativamente. Portanto, não há necessidade de tamponamento do meio para controlar a variável pH.

4.4 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE)

A fim de garantir a extração quantitativa dos analitos dos filtros contendo $MP_{2,5}$, o tempo foi otimizado como segue na figura 15.

A porcentagem de recuperação foi próxima a 100% quando os tubos contendo as amostras de material particulado foram submetidas ao banho ultrassônico durante 10 minutos. Portanto, esse tempo foi fixado garantindo a extração quantitativa dos analitos para o meio aquoso.

Figura 15 – Otimização do tempo de extração assistida por ultrassom (n = 3), utilizando 15 mL de padrão aquoso a 100 µg L⁻¹, 200 µL do DES9 1:4, 1 min de agitação em vórtex, 2 min de centrifugação a 2000 rpm e 10% (m/v) de NaCl.



Fonte: O autor (2025).

4.5 VALIDAÇÃO ANALÍTICA E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

A tabela 9 apresenta os parâmetros de desempenho obtidos para o método proposto para análise dos herbicidas simazina, atrazina, propazina e ametrina. As condições ótimas foram fixadas em 10% (m/v) de NaCl, 60 segundos de vórtex, 200 µL do DES9 (1:4) e 15 mL de amostra.

As regressões lineares obtidas foram avaliadas estatisticamente pela análise de variância (ANOVA) de uma via, em um nível de 95% de confiança. Os valores de MS_R/MS_{res} definidos por F_{cal} foram significativamente superiores ao valor tabelado F_{tab} (4,49), demonstrando a correlação linear entre a área dos picos cromatográficos e a concentração dos analitos. O resultado de f-valor, isto é, a razão MS_{faj}/MS_{ep} foram menores que o valor tabelado F_{tab} de 2,74, indicando que não houve falta de ajuste dos modelos lineares.

Os fatores de pré-concentração (PF) estão entre 75,7 e 155,3. O valor de PF é tanto maior quanto maior o caráter hidrofóbico do analito, descrito pelos valores de $\log K_{ow}$. Isso se deve ao forte caráter apolar do solvente extrator (mentol), cujo valor de $\log K_{ow}$ é igual a 3,2. A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade (intra-dia)

e precisão intermediária (inter-dia) por meio dos valores de desvio padrão relativo (%DPR), os quais situaram-se entre 4,6 e 10,6%, indicando boa precisão do método proposto de acordo com guia proposto pela IUPAC (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

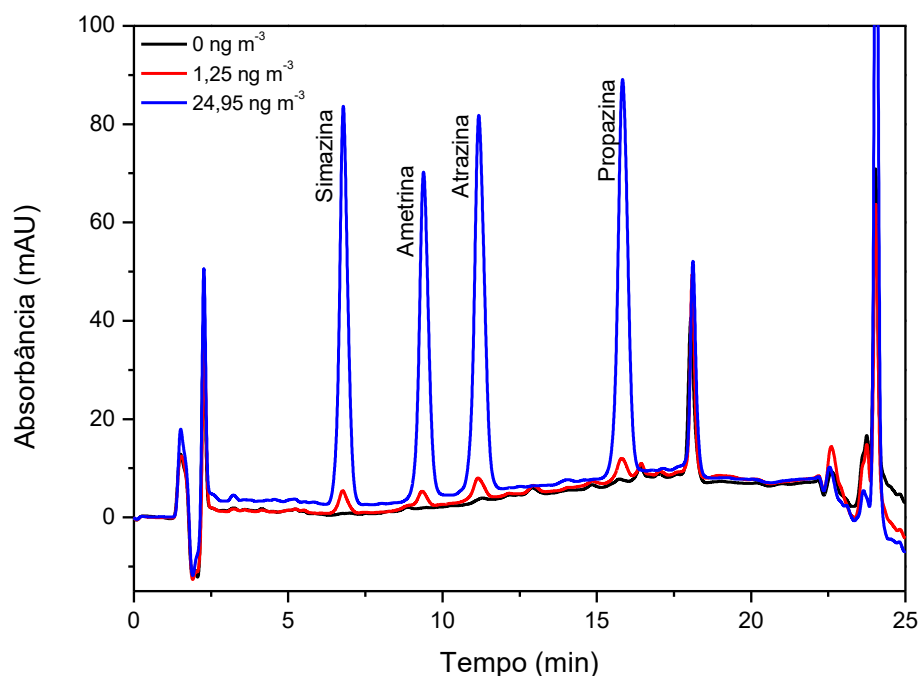
A fim de avaliar a aplicabilidade do método proposto, amostras de PM_{2,5} foram submetidas ao processo de extração assistida por ultrassom em meio aquoso e, subsequentemente, ao procedimento de pré-concentração com DES. Os analitos não foram detectados, considerando os limites de detecção do método (34,9 a 42,4 pg m⁻³). Para avaliar a exatidão da metodologia, foram realizados ensaios de adição e recuperação nas amostras, em dois níveis distintos conforme segue na tabela 10. Os valores de recuperação situam-se entre 82 e 113% e são considerados aceitáveis de acordo para os níveis de concentração testados, além de sugerirem ausência de efeito de matriz e, portanto, a quantificação pode ser realizada por meio de calibração externa (Thompson; Ellison; Wood, 2002). Cromatogramas típicos da amostra, bem como da amostra após adição de padrão a 1,25 ng m⁻³ e 24,95 ng m⁻³ são mostrados na figura 16.

O método proposto foi comparado com outros métodos empregados para análise envolvendo os herbicidas triazínicos em amostras atmosféricas. O método se destaca frente aos procedimentos encontrados na literatura, devido ao baixo volume de solvente orgânico, agilidade no preparo da amostra bem como limites de detecção comparáveis aos encontrados em outros trabalhos, conforme tabela 11. Além disso, os valores de LD encontrados abrangem os níveis de carcinogenicidade estabelecidos pela EPA, os quais situam-se entre 0,47 e 49 ng m⁻³ (US EPA, 2024). A técnica de detecção envolvendo detector de arranjo de diodos também não havia sido reportada na literatura para análise de pesticidas em aerossol atmosférico, a qual se destaca devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional.

É importante ressaltar que o método se destaca devido a sustentabilidade e redução no uso e consumo de solventes orgânicos para preparo de amostras, bem como a miniaturização do procedimento. O método desenvolvido atende a alguns dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proveniente da Organização das Nações Unidas (ONU). Dentre eles, destacam-se o objetivo 6 que trata sobre minimizar a liberação de produtos químicos em água, objetivo 11 envolvendo atenção especial à qualidade do ar e gestão de resíduos municipais, bem como o objetivo 12 que visa a redução da geração de resíduos e liberação de produtos químicos para ar,

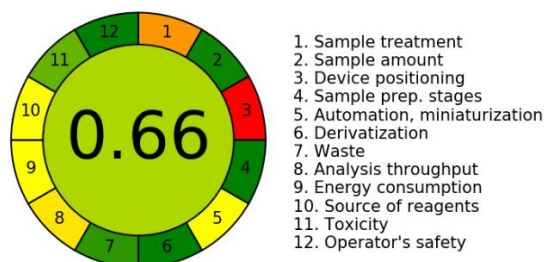
água e solo (ONU, 2015). Além disso, a ferramenta AGREE que avalia, por meio de um *software*, se o método está de acordo com os 12 princípios da química verde, foi utilizada resultando em um *score* de 0,66 conforme figura 17. A coloração verde predominante indica que o método atende aos principais requisitos de sustentabilidade, sendo de baixo impacto ambiental (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020).

Figura 16 – Cromatograma da amostra 3 (preto), com adição de 1,25 ng m⁻³ (vermelho) e 24,95 ng m⁻³ (azul) após extração aquosa com ultrassom durante 10 min e microextração com 200 µL do DES9 1:4, agitação em vórtex durante 1 min, centrifugação durante 2 min a 2000 rpm e 10% (m/v) de NaCl.



Fonte: O autor (2025).

Figura 17 – Resultado da avaliação do método proposto frente ao *software* AGREE.



Fonte: O autor (2025).

Tabela 9 – Figuras de mérito para a microextração com DES proposta para análise de herbicidas triazínicos.

Analito	Faixa linear ^a (µg L ⁻¹)	Equação linear	Coeficiente de regressão (R ²)	F _{faj} -valor	^b LD (µg L ⁻¹)	^c LQ (µg L ⁻¹)	^d PF	Repetibilidade (^e %DPR, n = 10)		Precisão intermediária (%DPR, n = 20)	
								10 µg L ⁻¹	180 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹	180 µg L ⁻¹
Simazina	0,58 – 180	2,99.10 ⁵ x – 0,010	0,9946	2,58	0,17	0,58	75,7	7,9	4,9	9,1	5,1
Atrazina	0,58 – 180	3,51.10 ⁵ x – 0,14	0,9945	2,27	0,17	0,58	103,8	7,0	4,6	9,0	4,7
Propazina	0,49 – 180	3,58.10 ⁵ x – 0,039	0,9972	1,78	0,15	0,49	127,6	7,3	6,4	10,6	6,9
Ametrina	0,47 – 180	2,91.10 ⁵ x – 0,15	0,9915	1,45	0,14	0,47	155,3	6,4	5,7	7,7	5,5

^a Considerando a vazão de 67,8 m³ h⁻¹ e a seção de área do filtro de 15 cm², é válida a aproximação 1 µg L⁻¹ ≈ 0,25 ng m⁻³; ^b LD = Limite de Detecção; ^c LQ = Limite de Quantificação; ^d Fator de Pré-concentração; ^e DPR = Desvio Padrão Relativo.

Fonte: O autor (2025).

Tabela 10 – Avaliação da exatidão do método e aplicação em amostras reais de PM_{2,5} (N = 3).

Amostra		Analitos											
		Simazina			Atrazina			Propazina			Ametrina		
1	Concentração adicionada (ng m ⁻³)	-	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95
	Concentração encontrada ± ^a DP (ng m ⁻³)	-	1,19 ± 0,11	22,99 ± 1,70	0,00	1,31 ± 0,09	22,31 ± 1,19	0,00	1,34 ± 0,10	22,10 ± 0,90	0,00	1,10 ± 0,07	20,51 ± 1,10
	Recuperação ± DP (%)	-	95 ± 7	92 ± 3	-	105 ± 5	89 ± 2	-	107 ± 7	89 ± 2	-	88 ± 3	82 ± 3
2	Concentração adicionada (ng m ⁻³)	-	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95
	Concentração encontrada ± DP (ng m ⁻³)	-	1,37 ± 0,15	24,71 ± 0,26	0,00	1,37 ± 0,11	24,31 ± 0,47	0,00	1,41 ± 0,07	24,31 ± 0,36	0,00	1,33 ± 0,12	23,51 ± 0,27
	Recuperação ± DP (%)	-	110 ± 1	99 ± 1	-	110 ± 3	97 ± 1	-	113 ± 3	97 ± 1	-	106 ± 6	94 ± 1
3	Concentração adicionada (ng m ⁻³)	-	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95	0,00	1,25	24,95
	Concentração encontrada ± DP (ng m ⁻³)	-	1,20 ± 0,10	27,88 ± 3,18	0,00	1,30 ± 0,06	26,90 ± 2,48	0,00	1,27 ± 0,02	24,26 ± 1,47	0,00	1,24 ± 0,04	24,06 ± 2,37

m⁻³)

Recuperação ± DP (%)	-	96 ± 4	112 ± 9	-	104 ± 5	108 ± 7	-	102 ± 1	97 ± 4	-	99 ± 2	96 ± 7
----------------------	---	--------	---------	---	---------	---------	---	---------	--------	---	--------	--------

^a DP = Desvio Padrão.

Fonte: O autor (2025).

Tabela 11 – Comparação entre metodologia proposta e a literatura envolvendo determinação dos herbicidas triazínicos.

Analitos	Técnica de preparo de amostra	Solventes	Volume de solvente	Tempo de preparo	LD	Instrumentação analítica	Referência
Atrazina	UAE	Acetona	100 mL	30 min	30,2 pg m ⁻³	GC-MS/MS	(Amaral Dias et al., 2021)
Atrazina	SPE	Acetona	1 mL	-	0,4 µg m ⁻³	GC-MS/MS	(Martel et al., 2022)
Atrazina	Soxhlet + SPE	Hexano, acetona e diclorometano	¹ 50 mL	24 h	0,60 pg	GC-MS	(Wang et al., 2018)
Atrazina, Simazina, Ametrina e Propazina	UAE	Hexano, acetona e diclorometano	135 mL	1 h 15 min	0,017 – 0,27 pg m ⁻³	GC-MS/MS	(Zhang et al., 2022)
Ametrina e Propazina	UAE	Metanol	40 mL	30 min	0,3 - 1,5 pg m ⁻³	LC-QTOF-MS	(Duong et al., 2021)
Atrazina	ASE + SPE	Hexano, acetona e diclorometano	¹ 36 mL	30 min	0,60 ng	GC-MS	(Wang et al., 2019)
Atrazina, Simazina, Ametrina e Propazina	DES-DLLME	Mentol e 2-propanol	200 µL	13 min	34,9 – 42,4 pg m ⁻³	HPLC-DAD	Este trabalho

¹ Apenas para eluição na SPE.

5 CONCLUSÃO

Foram avaliados 15 diferentes solventes eutéticos profundos a base de mentol como acceptor de ligação de hidrogênio (HBA) e álcoois como doadores de ligação de hidrogênio (HBD), os quais foram avaliados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) a fim de verificar a temperatura de fusão das misturas. Os diferentes DES foram testados para efetuar a pré-concentração de herbicidas triazínicos e o DES composto por mentol e 2-propanol (DES9) forneceu melhor resposta analítica, para os analitos simazina, atrazina, ametrina e propazina. A melhor proporção molar entre HBA e HBD foi 1:4, devido a maior dispersão ocorrida em meio aquoso, a qual pode ser evidenciada pelas imagens de microscopia óptica com 40x de ampliação, e menor volume do solvente extrator.

Foi possível compreender o comportamento do DES desde seu preparo até a etapa de microextração líquido-líquido em meio aquoso com auxílio dos espectros de ^1H -RMN, evidenciando a desestabilização do DES composto de mentol e 2-propanol ao ser adicionado em água.

Os parâmetros da microextração, como pH, concentração de sal, tempo de vórtex e volume de DES, foram otimizados por meio de um planejamento fatorial 2^4 . As melhores condições foram obtidas com 10% (m/v) de NaCl, 1 minuto de vórtex e 200 μL do DES. Além disso, a extração assistida por ultrassom (UAE) em meio aquoso, etapa anterior a microextração, foi otimizada com relação ao tempo de sonicação, obtendo extração quantitativa com 10 minutos de banho ultrassônico.

O método proposto foi validado e avaliado mediante aplicação em amostras de material particulado atmosférico coletadas na SAUEL. Baixos valores de limite de detecção foram obtidos (34,9 – 42,4 pg m^{-3}), bem como boa precisão (4,6 – 10,6% DPR) e exatidão (82 – 113% Recuperação), além de elevados fatores de pré-concentração (76 – 155). Os herbicidas triazínicos não foram detectados nas amostras analisadas.

O método desenvolvido é uma excelente alternativa para a determinação de pesticidas em uma matriz ambiental complexa, em concentrações na ordem de ng m^{-3} . O baixo volume de solvente orgânico utilizado e alta frequência analítica são características que se destacam do método, sendo possível obter um *score* de 0,66 no *software* AGREE ressaltando a sustentabilidade da metodologia, atendendo aos

princípios da química verde. Considerando as técnicas instrumentais mais utilizadas na literatura para determinação de pesticidas em amostras atmosféricas, o método proposto também se destaca devido ao baixo custo relativo da instrumentação utilizada (HPLC-DAD) quando comparada às técnicas envolvendo espectrometria de massas, além de não explorada na literatura para análise desses compostos nesse tipo de matriz.

Portanto, é de suma importância a existência de pesquisas futuras envolvendo novas metodologias de preparo de amostras atmosféricas, dado a complexidade da matriz. E, além do fato de o assunto ser pouco explorado na literatura, é necessário propor metodologias que abordem analitos diferentes e frequentemente utilizados no meio agrícola, com a finalidade de, futuramente, haver um monitoramento rigoroso desses compostos na atmosfera.

REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, Mohamed *et al.* Microextraction approaches for bioanalytical applications: An overview. **Journal of Chromatography A**, v. 1616, 2020.

AGUIRRE, Karen I. Amaya. Pesticides and endometriosis: Silent links in our everyday environment. **Explore**, v. 20, n. 1, 2024.

AGUIRRE, Miguel Ángel; CANALS, Antonio. Magnetic deep eutectic solvents in microextraction techniques. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 146, 2022.

ALBASEER, Saeed S. *et al.* An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 35, 2010.

ALMEIDA, Mirella Dias *et al.* A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: Análise do Projeto de Lei no 3.200/2015. **Cadernos de Saude Publica**, v. 33, n. 7, 2017.

AMARAL DIAS, Mariana *et al.* Quantification and risk assessment of pesticides in southern Brazilian air samples using low-volume sampling and rapid ultrasound-assisted extraction. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 23, n. 3, 2021.

ANASTASSIADES, Michelangelo *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, 2003.

ANDRUCH, Vasil *et al.* Application of deep eutectic solvents in bioanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 154, 2022.

ANVISA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. , 22 nov. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 14 jun. 2025

AOAC. **Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. AOAC Official Methods Of Analysis**, 2016.

AUGUSTO, Fabio *et al.* **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. [S.l.: S.n.].

AZEEM, Hafiz Abdul *et al.* Extending the scope of dispersive liquid–liquid microextraction for trace analysis of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid in atmospheric aerosols leading to the discovery of iron(III) complexes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2019.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Environmental Chemistry**. Fifth ed. [S.l.]: W. H. Freeman, 2012.

BEAL, Alexandra *et al.* A new analytical method for lead determination in atmospheric particulate matter by a combination of ultrasound-assisted extraction and supramolecular solvent preconcentration. **Analytical Methods**, v. 10, n. 30, 2018.

BELLO-LÓPEZ, Miguel Ángel *et al.* Analytical Applications of Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction (HF-LPME): A Review. **Analytical Letters**, v. 45, n. 8, 2012.

BHATTU, Monika *et al.* Chromatographic techniques for the analysis of organophosphate pesticides with their extraction approach: A review (2015-2020). **Analytical Methods**, v. 14, n. 4, 2022.

BIDLEMAN, Terry F. Atmospheric processes. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n. 4, p. 361–367, 1 abr. 1988.

BIDLEMAN, Terry F. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 115, n. 1–4, 1999.

BOATENG, Isaac Duah. A Critical Review of Emerging Hydrophobic Deep Eutectic Solvents' Applications in Food Chemistry: Trends and Opportunities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 70, n. 38, 2022.

BOONUPARA, Thirasant *et al.* Airborne Pesticides from Agricultural Practices: A Critical Review of Pathways, Influencing Factors, and Human Health Implications. **Toxics**, v. 11, n. 10, 2023.

BRANDHONNEUR, N. *et al.* A micro-QuEChERS method coupled to GC-MS for the quantification of pesticides in specific maternal and fetal tissues. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 104, 2015.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. **Diário Oficial da União**, 2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 7 mar. 2025

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. **Diário Oficial da União**, 2009. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2025

BRASIL. **Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021**. , 4 maio 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 20 ago. 2025

BRASIL. **Lei Nº 14.785, de 27 de Dezembro de 2023**. , 27 dez. 2023. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2023/lei/l14785.htm>. Acesso

em: 20 ago. 2025

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 506, de 5 de julho de 2024. Diário Oficial da União**, 2024a. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=827>. Acesso em: 17 ago. 2025

BRASIL. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 26 out. 2025b.

BRASSEUR, Guy; ORLANDO, John Joseph; TYNDALL, Stuart. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. 1st. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1999.

BRÜGGEMANN, Martin *et al.* Measuring pesticides in the atmosphere: current status, emerging trends and future perspectives. **Environmental Sciences Europe**, v. 36, n. 1, 2024.

CACHO, J. I. *et al.* In situ ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus pesticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1559, 2018.

CAO, Hui *et al.* Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) Based on Solidification of Switchable Hydrophilicity Solvent Coupled with High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Photodiode Array (PDA) Detection for the Determination of Pyrethroid Pesticides in Grains. **Analytical Letters**, v. 56, n. 10, 2023.

CARASEK, Eduardo *et al.* Natural deep eutectic solvents and natural solid biosorbents in microextraction techniques of organic compounds based on chromatographic techniques: A critical review. **Advances in Sample Preparation**, v. 12, p. 100139, 1 out. 2024.

CARBONELL-ROZAS, Laura *et al.* A natural deep eutectic solvent as a novel dispersive solvent in dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet for the determination of pesticide residues. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 25, 2021.

CARVALHO, Fernando P. Pesticides, environment, and food safety. **Food and Energy Security**, v. 6, n. 2, 2017.

CASTRO-GUIJARRO, Pablo Antonio; ÁLVAREZ-VÁZQUEZ, Eusebio Ramón; FERNÁNDEZ-ESPINOSA, Antonio José. A rapid Soxhlet and mini-SPE method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 8, 2021.

CHEN, Laiguo *et al.* Sources, atmospheric transport and deposition mechanism of organochlorine pesticides in soils of the Tibetan Plateau. **Science of the Total**

Environment, v. 577, 2017.

CHEN, Lingfeng *et al.* Covalent organic framework-based magnetic solid phase extraction coupled with micellar electrokinetic chromatography for the analysis of trace organophosphorus pesticides in environmental water and atmospheric particulates. **Journal of Chromatography A**, v. 1673, 2022.

CHERNIAKOVA, Marharyta; VARCHENKO, Victoria; BELIKOV, Konstantin. Menthol-Based (Deep) Eutectic Solvents: A Review on Properties and Application in Extraction. **Chemical Record**, v. 24, n. 2, 1 fev. 2024.

CLIMENT, María José *et al.* Legacy and current-use pesticides (CUPs) in the atmosphere of a rural area in central Chile, using passive air samplers. **Science of The Total Environment**, v. 662, p. 646–654, 20 abr. 2019.

DAL BOSCO, Chiara; MARIANI, Francesca; GENTILI, Alessandra. Hydrophobic Eutectic Solvent-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Applied to the Analysis of Pesticides in Wine. **Molecules**, v. 27, n. 3, 2022.

DEVI, Madhusmita *et al.* Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques. **ACS Omega**, v. 8, n. 11, p. 9702–9728, 21 mar. 2023a.

DEVI, Madhusmita *et al.* Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques. **ACS Omega**, v. 8, n. 11, p. 9702–9728, 21 mar. 2023b.

DÍAZ-ÁLVAREZ, Myriam; MARTÍN-ESTEBAN, Antonio. Preparation and further evaluation of l-menthol-based natural deep eutectic solvents as supported liquid membrane for the hollow fiber liquid-phase microextraction of sulfonamides from environmental waters. **Advances in Sample Preparation**, v. 4, p. 100047, 1 out. 2022.

DRECHSEL, Derek A.; PATEL, Manisha. Role of reactive oxygen species in the neurotoxicity of environmental agents implicated in Parkinson's disease. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 44, n. 11, 2008.

DU, Hairong *et al.* Occurrence and inhalation health risk of neonicotinoid pesticides in outdoor air particulate matters from 2019 to 2021 in China. **Environmental Systems Research**, v. 13, n. 1, p. 18, 2024.

DUCHOWICZ, P. R. QSPR studies on water solubility, octanol-water partition coefficient and vapour pressure of pesticides. **SAR and QSAR in Environmental Research**, v. 31, n. 2, 2020.

DUONG, Hanh Thi *et al.* Occurrence and risk assessment of herbicides and fungicides in atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 787, 2021.

ĐUROVIĆ-PEJČEV, Rada D.; BURSIĆ, Vojislava P.; ZEREMSKI, Tijana M.

Comparison of QueChers with traditional sample preparation methods in the determination of multiclass pesticides in soil. **Journal of AOAC International**, v. 102, n. 1, 2019.

ESRAFILI, Ali *et al.* Two-phase hollow fiber liquid-phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, 2018.

EVANGELOU, Evangelos *et al.* Exposure to pesticides and diabetes: A systematic review and meta-analysis. **Environment International**, v. 91, 2016.

FARIA, Neice Müller Xavier *et al.* Pesticides and respiratory symptoms among farmers. **Revista de Saude Publica**, v. 39, n. 6, 2005.

FATTAHI, Nazir *et al.* Dispersive liquid–liquid microextraction-assisted by deep eutectic solvent for the extraction of different chlorophenols from water samples followed by analysis using gas chromatography-electron capture detection. **Microchemical Journal**, v. 180, 2022.

FERNÁNDEZ, María de los Ángeles *et al.* Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. **Analytica Chimica Acta**, v. 1038, 2018.

FERNÁNDEZ-AMADO, M. *et al.* Ion-pair in-tube solid phase microextraction for the simultaneous determination of phthalates and their degradation products in atmospheric particulate matter. **Journal of Chromatography A**, v. 1520, 2017.

FIGUEIREDO, Daniel M. *et al.* Spatio-temporal variation of outdoor and indoor pesticide air concentrations in homes near agricultural fields. **Atmospheric Environment**, v. 262, p. 118612, 1 out. 2021.

FINIZIO, A.; VIGHI, M.; SANDRONI, D. Determination of n-octanol/water partition coefficient (Kow) of pesticide critical review and comparison of methods. **Chemosphere**, v. 34, n. 1, 1997.

FRANZIN, Bruno Trevizan *et al.* Chemical and morpho-structural characterization of atmospheric aerosol (PM10 and PM2.5) in a city of São Paulo state, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 42, 2021.

GALON, Leandro *et al.* Mobility and environmental monitoring of pesticides in the atmosphere — a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 25, 2021.

GALVÃO, Elson Silva *et al.* The mineralogical composition of coarse and fine particulate material, their fate, and sources in an industrialized region of southeastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 2, 2022.

GALVÃO, Elson Silva *et al.* Health risk assessment of inorganic and organic constituents of the coarse and fine PM in an industrialized region of Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 865, 2023.

GARZIA, Nichole A. *et al.* Pesticide residue intake from fruit and vegetable consumption and risk of laparoscopically confirmed endometriosis. **F and S Science**, v. 3, n. 4, 2022.

GUIDA, Yago de Souza *et al.* Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. **Environmental Pollution**, v. 242, 2018.

GUO, Jiehong; LI, An. Trends in sample preparation and analysis of current use pesticides in abiotic environmental matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 172, 2024.

GUPTA, Neha *et al.* Modified DLLME–GC-TQMS determination of pesticide residues in Gomti River, Lucknow, India: ecological risk assessment and multivariate statistical approach. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 35, 2022.

HAYDEN, Kathleen M. *et al.* Occupational exposure to pesticides increases the risk of Alzheimer's disease: Findings from the Cache County Study. **Alzheimer's & Dementia**, v. 5, n. 4S_Part_4, 2009.

Hazardous substances data bank (HSDB). **Choice Reviews Online**, v. 43, n. 12, 2006.

HRISTOZOVA, Asya *et al.* Natural deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction of pesticides in drinking waters combined with GC-MS/MS detection. **Talanta**, v. 282, p. 126967, 1 jan. 2025.

HU, Cong *et al.* Deep eutectic solvents in sample preparation and determination methods of pesticides: Recent advances and future prospects. **Talanta**, v. 266, 2024.

HUANG, Wenlong *et al.* Risk of breast cancer and adipose tissue concentrations of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides: a hospital-based case-control study in Chinese women. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, 2019.

HUNG, Hayley *et al.* Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). **Environmental Pollution**, v. 217, 2016.

HVIDTFELDT, Ulla Arthur *et al.* Multiple myeloma risk in relation to long-term air pollution exposure - A pooled analysis of four European cohorts. **Environmental Research**, v. 239, 2023.

HYDER, Murtaza; JÖNSSON, Jan åke. Hollow-fiber liquid phase microextraction for lignin pyrolysis acids in aerosol samples and gas chromatography-mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1249, 2012.

IAKOVIDES, Minas; APOSTOLAKI, Maria; STEPHANOU, Euripides G. PAHs, PCBs

and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways. **Atmospheric Environment**, v. 244, p. 117931, 1 jan. 2021.

JAGIRANI, Muhammad Saqaf; SOYLAK, Mustafa. Deep eutectic solvents-based adsorbents in environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, 2022.

JALILI, Vahid; BARKHORDARI, Abdullah; GHIASVAND, Alireza. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. **Microchemical Journal**, v. 152, 2020.

KAILASA, Suresh Kumar *et al.* Applications of single-drop microextraction in analytical chemistry: A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 29, 2021.

KARALEXI, Maria A. *et al.* Exposure to pesticides and childhood leukemia risk: A systematic review and meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 285, 2021.

KAUPP, H.; UMLAUF, G. Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods. **Atmospheric Environment Part A, General Topics**, v. 26, n. 13, 1992.

KIM, Ki Hyun; KABIR, Ehsanul; KABIR, Shamin. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment International**, v. 74, 2015.

KIRKHORN, S. R.; GARRY, V. F. Agricultural lung diseases. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. SUPPL. 4, 2000.

KNAUER, Katja *et al.* The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 4, 2017.

KRUG, Francisco; ROCHA, Fábio. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 2. ed. São Paulo: EditSBQ, 2019.

KRUSE-PLASS, Maren *et al.* Pesticides and pesticide-related products in ambient air in Germany. **Environmental Sciences Europe**, v. 33, n. 1, 2021.

LEE, Eun Gyung *et al.* Performance evaluation of disposable inhalable aerosol sampler at a copper electrorefinery. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 16, n. 3, 2019.

LEGESSE, Abi; MEGERSA, Negussie; CHANDRAVANSHI, Bhagwan Singh. Ultrasound-assisted emulsification liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents for selective enrichment and detection of triazine herbicides and their degradation products in water, fruit and honey samples by HPLC-DAD. **Food Chemistry**, v. 492, p. 145514, 15 nov. 2025.

LI, Jufang *et al.* Development and validation of a deep eutectic solvent-assisted liquid-

liquid extraction method for simultaneous quantification of six steroid hormones in serum by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1710, 2023.

LI, Yanan *et al.* The association between toxic pesticide environmental exposure and Alzheimer's disease: A scientometric and visualization analysis. **Chemosphere**, v. 263, 2021.

LI, Zijian; JENNINGS, Aaron. Worldwide regulations of standard values of pesticides for human health risk control: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, 2017.

LIU, Xiaomei *et al.* Menthol-based deep eutectic solvent in dispersive liquid-liquid microextraction followed by solidification of floating organic droplet for the determination of three bisphenols with UPLC-MS/MS. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105438, 1 dez. 2020.

LÓPEZ, Antonio *et al.* Comprehensive analysis of airborne pesticides using hard cap espresso extraction-liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1506, 2017.

LÓPEZ, Antonio; COSCOLLÀ, Clara; YUSÀ, Vicent. Evaluation of sampling adsorbents and validation of a LC-HRMS method for determination of 28 airborne pesticides. **Talanta**, v. 189, 2018.

MA, Lingfei *et al.* Development of QuEChERS-DLLME method for determination of neonicotinoid pesticide residues in grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 331, 2020.

MACEDO, Damiana Freire Dias *et al.* Improved Method to Assess Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Gas Particles in Belo Horizonte, Brazil. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 37, n. 2–3, 2017.

MAKOŚ, Patrycja; SŁUPEK, Edyta; GĘBICKI, Jacek. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques—A review. **Microchemical Journal**, v. 152, 2020.

MAKOŚ-CHEŁSTOWSKA, Patrycja *et al.* Magnetic deep eutectic solvents – Fundamentals and applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 365, p. 120158, 1 nov. 2022.

MALVAR, José Luis *et al.* Comparison of ultrasound-assisted extraction, QuEChERS and selective pressurized liquid extraction for the determination of metabolites of parabens and pharmaceuticals in sludge. **Microchemical Journal**, v. 157, 2020.

MANOUSHI, Natalia *et al.* Exploring sol–gel zwitterionic fabric phase sorptive extraction sorbent as a new multi-mode platform for the extraction and preconcentration of triazine herbicides from juice samples. **Food Chemistry**, v. 373, 2022.

MANSOURFAR, Mahsa *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvent–based liquid–liquid microextraction method for the extraction of dioxin–like polychlorinated biphenyls from mineral waters packaged in plastic containers. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 144, p. 107663, 1 ago. 2025.

MARTEL, Samile *et al.* An effective method for pesticide residues and related compounds determination in air by GC-MS/MS to evaluate occupational exposure of workers and pesticide users. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2022.

MATTEI, Coraline; WORTHAM, Henri; QUIVET, Etienne. Heterogeneous atmospheric degradation of pesticides by ozone: Influence of relative humidity and particle type. **Science of the Total Environment**, v. 625, 2018.

MCKENZIE, Fiona C.; WILLIAMS, John. Sustainable food production: constraints, challenges and choices by 2050. **Food Security**, v. 7, n. 2, 2015.

MELYMUK, Lisa *et al.* Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: Sampling artifacts and their influence on data comparability. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 24, 2014.

MOLINA, Manuel; SILVA, Manuel. Micellar electrokinetic chromatography: Current developments and future. **Electrophoresis**, v. 23, n. 22–23, 2002.

MONTEIRO DOS SANTOS, Djacinto *et al.* Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 21, n. 11, 2021.

MONTGOMERY, M. P. *et al.* Incident diabetes and pesticide exposure among licensed pesticide applicators: Agricultural Health Study, 1993-2003. **American Journal of Epidemiology**, v. 167, n. 10, 2008.

MORETTO, A.; COLOSIO, C. Biochemical and toxicological evidence of neurological effects of pesticides: The example of Parkinson's disease. **NeuroToxicology**, v. 32, n. 4, 2011.

NAING, Nyi Nyi; GOH, Esther Xue Yi; LEE, Hian Kee. Enhanced microextraction of endocrine disrupting chemicals adsorbed on airborne fine particulate matter with gas chromatography–tandem mass spectrometric analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1637, 2021.

NAING, Nyi Nyi; YEO, Kai Bin; LEE, Hian Kee. A combined microextraction procedure for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient fine air particulate matter with determination by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1612, 2020.

NASCIMENTO, Madson M.; DA ROCHA, Gisele O.; DE ANDRADE, Jailson B. Pesticides in fine airborne particles: From a green analysis method to atmospheric characterization and risk assessment. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

NASCIMENTO, Madson M.; DA ROCHA, Gisele O.; DE ANDRADE, Jailson B. Pesticides in the atmospheric environment: An overview on their determination methodologies. **Analytical Methods**, v. 10, n. 37, 2018a.

NASCIMENTO, Madson Moreira; DA ROCHA, Gisele Olimpio; DE ANDRADE, Jailson Bittencourt. A rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) by GC–MS. **Microchemical Journal**, v. 139, 2018b.

NGUYEN, A. *et al.* Pesticides as a potential independent childhood leukemia risk factor and as a potential confounder for electromagnetic fields exposure. **Environmental Research**, v. 238, 2023.

OFLU, Sude *et al.* Determination of trace amounts of metobromuron herbicide residues in fruits by QuEChERS and DLLME methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 133, p. 106449, 1 set. 2024.

ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 17 ago. 2025.

ORTEGA-ZAMORA, Cecilia *et al.* Menthol-Based Deep Eutectic Solvent Dispersive Liquid–Liquid Microextraction: A Simple and Quick Approach for the Analysis of Phthalic Acid Esters from Water and Beverage Samples. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 23, p. 8783–8794, 15 jun. 2020.

PENA-PEREIRA, Francisco; WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek. AGREE - Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 21 jul. 2020.

PHOSIRI, Preeyaporn; SANTALADCHAIYAKIT, Yanawath; BURAKHAM, Rodjana. Natural deep eutectic solvent-decorated magnetic layered double hydroxide as a sorbent for the enrichment of organochlorine pesticides in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1673, 2022.

PŁOTKA-WASYLKA, Justyna *et al.* Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. **Microchemical Journal**, v. 159, 2020.

POUR, Parastoo Hosseini *et al.* Development of ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets and deep eutectic solvents for multi-class pesticide analysis in agricultural waters. **Microchemical Journal**, v. 212, p. 113404, 1 maio 2025.

PRIETO-BLANCO, M. C. *et al.* Determination of carbonyl compounds in particulate matter PM_{2.5} by in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 115, 2013.

PU, Xiaoyi *et al.* A novel deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for

the determination of quinolones in environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 195, 2023.

RAJPUT, Sneh *et al.* Pesticide residues in various environmental and biological matrices: distribution, extraction, and analytical procedures. **Environment, Development and Sustainability**, v. 24, n. 5, 2022.

RANI, Lata *et al.* An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 283, 2021.

RAOUFI, Arastou *et al.* Application of hollow fiber-protected liquid-phase microextraction combined with GC-MS in determining Endrin, Chlordane, and Dieldrin in rice samples. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 7, 2023.

RAŽIĆ, Slavica *et al.* Greener chemistry in analytical sciences: from green solvents to applications in complex matrices. Current challenges and future perspectives: a critical review. **Analyst**, v. 148, n. 14, 2023.

REYES-GARCÉS, Nathaly *et al.* Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, 2018.

REZAEI, Mohammad *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1–2, 2006.

RODINKOV, Oleg *et al.* Deep eutectic solvents-based headspace single-drop microextraction for the chromatographic determination of phenols and aliphatic alcohols in atmospheric air. **Microchemical Journal**, v. 182, 2022.

SANTALADCHAIYAKIT, Yanawath; SRIJARANAI, Supalax; BURAKHAM, Rodjana. Methodological aspects of sample preparation for the determination of carbamate residues: A review. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 18, 2012.

SANUSI, Astrid *et al.* Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 29, 1999.

SARGAZI, Mona; KAYKHALI, Massoud. Magnetic Covalent Organic Frameworks—Fundamentals and Applications in Analytical Chemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 54, n. 5, 2024.

SCHEEL, Guilherme Luiz; TEIXEIRA TARLEY, César Ricardo. Simultaneous microextraction of carbendazim, fipronil and picoxystrobin in naturally and artificial occurring water bodies by water-induced supramolecular solvent and determination by HPLC-DAD. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, 2020.

SCHRAUFNAGEL, Dean E. The health effects of ultrafine particles. **Experimental and Molecular Medicine**, v. 52, n. 3, p. 311–317, 1 mar. 2020.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep Eutectic Solvents

(DESS) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, 2014.

SNYDER, Lloyd R.; KIRKLAND, Joseph J.; DOLAN, John W. **Introduction to Modern Liquid Chromatography, Third Edition**. [S.l.]: wiley, 2010.

SOCORRO, Joanna *et al.* The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

SUBRAHANYAM SEETHA, Bala *et al.* Natural hydrophobic deep eutectic solvent based dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography with tandem mass spectrometry analysis of multi-class metabolites of pesticides, phthalates, and polycyclic aromatic hydrocarbons in animal-originated foods. **Microchemical Journal**, v. 199, 2024.

TANG, Weiyang; AN, Yena; ROW, Kyung Ho. Emerging applications of (micro) extraction phase from hydrophilic to hydrophobic deep eutectic solvents: opportunities and trends. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 136, 2021.

TEICH, Monique; VAN PINXTEREN, Dominik; HERRMANN, Hartmut. Determination of nitrophenolic compounds from atmospheric particles using hollow-fiber liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis/mass spectrometry analysis. **Electrophoresis**, v. 35, n. 9, 2014.

THOMPSON, Michael; ELLISON, Stephen L. R.; WOOD, Roger. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002.

UDOMKUN, Patchimaporn *et al.* Airborne Pesticides—Deep Diving into Sampling and Analysis. **Toxics**, v. 11, n. 11, 2023.

US EPA. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>>. Acesso em: 17 ago. 2025.

VAN DEN BERG, F. *et al.* Emission of pesticides into the air. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 115, n. 1–4, 1999.

VICENTE, Filipa A.; TKALEC, Nuša; LIKOZAR, Blaž. Responsive deep eutectic solvents: mechanisms, applications and their role in sustainable chemistry. **Chemical Communications**, v. 61, n. 6, p. 1002–1013, 14 jan. 2025.

WANG, Run qin *et al.* Alkanolamine-based deep eutectic solvent as an efficient extractant for dispersive liquid–liquid microextraction of digoxin in human plasma. **Microchemical Journal**, v. 212, p. 113306, 1 maio 2025.

WANG, Shaorui *et al.* Spatial and Seasonal Distributions of Current Use Pesticides (CUPs) in the Atmospheric Particulate Phase in the Great Lakes Region. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 11, 2018.

WANG, Shaorui *et al.* Atmospheric Occurrence of Legacy Pesticides, Current Use Pesticides, and Flame Retardants in and around Protected Areas in Costa Rica and Uganda. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 11, 2019.

WANIA, Frank; SHUNTHIRASINGHAM, Chubashini. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 22, n. 10, 2020.

WAUCHOPE, R. Don *et al.* Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Management Science**, v. 58, n. 5, 2002.

WU, Shijian *et al.* Multiresidue Determination of Organophosphorus Pesticides in Solid Waste Environmental Samples by Gas Chromatography. **Journal of AOAC International**, v. 97, n. 5, 2014.

YERA, Aleinnys M. Barredo; VASCONCELLOS, Pérola C. Pesticides in the atmosphere of urban sites with different characteristics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 156, p. 559–567, 1 dez. 2021.

YUE, Yajie *et al.* Design and application of magnetic deep eutectic solvent-based spontaneous liquid-liquid microextraction for the determination of triazole fungicides in water, juice, and wine. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 136, p. 106796, 1 dez. 2024.

YUSÀ, V. *et al.* Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, 2009.

ZALLER, Johann G. *et al.* Pesticides in ambient air, influenced by surrounding land use and weather, pose a potential threat to biodiversity and humans. **Science of the Total Environment**, v. 838, 2022.

ZHANG, Jingyu *et al.* Responsive switchable deep eutectic solvents: A review. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 5, 2023a.

ZHANG, Jingyu *et al.* Responsive switchable deep eutectic solvents: A review. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 5, p. 107750, 1 maio 2023b.

ZHANG, Xianming *et al.* Passive air sampling and nontargeted analysis for screening POP-like chemicals in the atmosphere: Opportunities and challenges. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 132, 2020.

ZHANG, Xue *et al.* Pesticides in the atmosphere and seawater in a transect study from the Western Pacific to the Southern Ocean: The importance of continental discharges and air-seawater exchange. **Water Research**, v. 217, 2022.

ZHENG, Xinxin *et al.* An overview of hydrophobic deep eutectic solvents driven liquid-phase extraction: Applications and prospects. **Journal of Chromatography A**, v. 1748, p. 465824, 10 maio 2025.

ZOHRABI, Parvin *et al.* Liquid-phase microextraction of organophosphorus pesticides using supramolecular solvent as a carrier for ferrofluid. **Talanta**, v. 160, 2016.

ANEXOS

ANEXO A

Matriz do planejamento fatorial 2⁴ contendo as variáveis otimizadas e sua codificação, além dos valores obtidos para desejabilidade individual e global

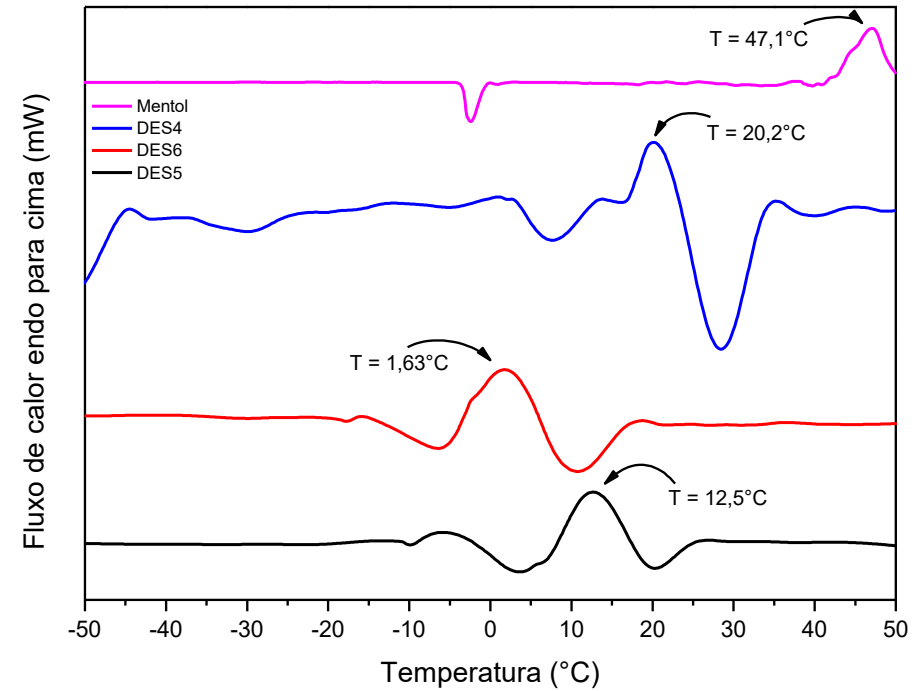
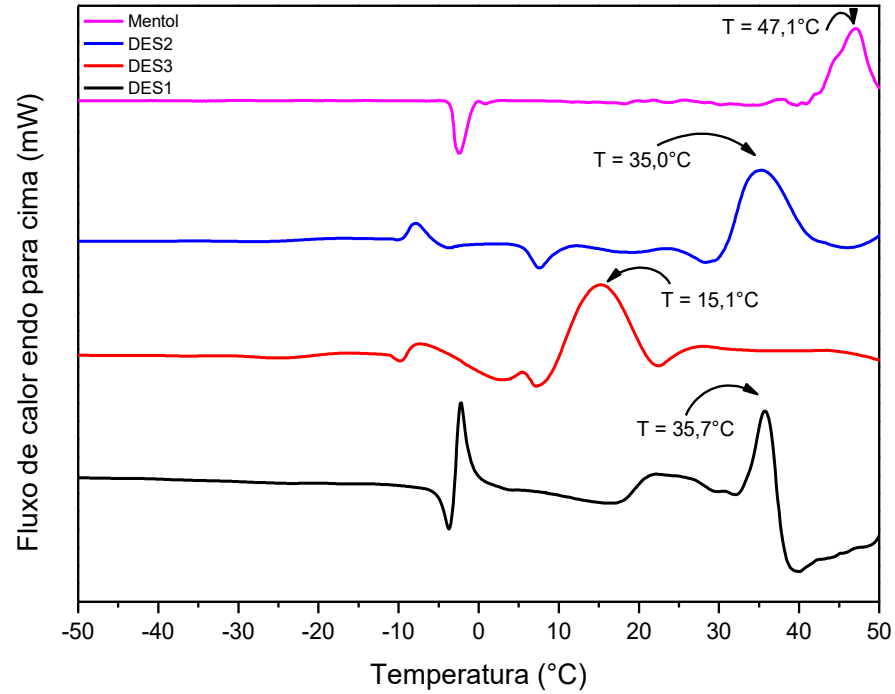
Ensaio	Variáveis (codificação)				d _{simazina}	d _{atrazina}	d _{ametrina}	d _{propazina}	d _{global}
	pH	%NaCl (%m/v)	V _{DES} (µL)	t _{vórtex} (s)					
1	5,0 (-1)	0,0 (-1)	200 (-1)	60 (-1)	0,3907	0,6715	0,7946	0,7799	0,6350
					0,3197	0,5651	0,7021	0,7141	0,5486
2	8,0 (+1)	0,0 (-1)	200 (-1)	60 (-1)	0,4509	0,7487	0,9343	0,9075	0,7315
					0,4817	0,7387	0,8547	0,8277	0,7084
3	5,0 (-1)	10,0 (+1)	200 (-1)	60 (-1)	0,8874	0,9634	0,9070	0,8570	0,9029
					0,9696	0,9883	1,000	1,000	0,9894
4	8,0 (+1)	10,0 (+1)	200 (-1)	60 (-1)	0,6858	0,6320	0,6181	0,6298	0,6409
					0,6652	0,6424	0,6101	0,6677	0,6459
5	5,0 (-1)	0,0 (-1)	400 (+1)	60 (-1)	0,0448	0,08305	0,06066	0,1420	0,07525
					0,0284	0,07184	0,05420	0,1055	0,05848
6	8,0 (+1)	0,0 (-1)	400 (+1)	60 (-1)	0,03268	0,02450	0,003978	0,08972	0,02312
					0,06302	0,04734	0,05370	0,1185	0,06602
7	5,0 (-1)	10,0 (+1)	400 (+1)	60 (-1)	0,1834	0,0951	0,01790	0,1055	0,07576
					0,2063	0,1353	0,05469	0,1343	0,1197
8	8,0 (+1)	10,0 (+1)	400 (+1)	60 (-1)	0,1988	0,1266	0,03232	0,06266	0,08451

					0,2138	0,1287	0,08702	0,1460	0,1367
9	5,0 (-1)	0,0 (-1)	200 (-1)	120 (+1)	0,4243	0,7176	0,8214	0,8246	0,6739
					0,4276	0,7392	0,8607	0,8836	0,7002
10	8,0 (+1)	0,0 (-1)	200 (-1)	120 (+1)	0,3627	0,7059	0,8712	0,8715	0,6640
					0,4145	0,7242	0,8707	0,8994	0,6963
11	5,0 (-1)	10,0 (+1)	200 (-1)	120 (+1)	0,4640	0,4983	0,3580	0,3543	0,4138
					0,4295	0,4900	0,3396	0,3286	0,3915
12	8,0 (+1)	10,0 (+1)	200 (-1)	120 (+1)	0,9126	0,8961	0,8910	0,8999	0,8999
					1,000	1,000	0,9860	0,9882	0,9935
13	5,0 (-1)	0,0 (-1)	400 (+1)	120 (+1)	0,07236	0,1083	0,06563	0,1352	0,09134
					0,04715	0,09800	0,05320	0,1262	0,07464
14	8,0 (+1)	0,0 (-1)	400 (+1)	120 (+1)	0,03127	0,00789	0,000	0,07123	0,000
					0,000	0,000	0,03828	0,1068	0,000
15	5,0 (-1)	10,0 (+1)	400 (+1)	120 (+1)	0,2502	0,1212	0,005967	0,000	0,000
					0,2759	0,1333	0,02188	0,01442	0,05837
16	8,0 (+1)	10,0 (+1)	400 (+1)	120 (+1)	0,1867	0,09136	0,008454	0,06988	0,05634
					0,2138	0,09260	0,02138	0,08836	0,07821
					0,2983	0,2329	0,2829	0,2768	0,2716
PC	6,5 (0)	5,0 (0)	300 (0)	90 (0)	0,3473	0,3480	0,2899	0,3557	0,3341
					0,2712	0,3035	0,2237	0,2430	0,2586

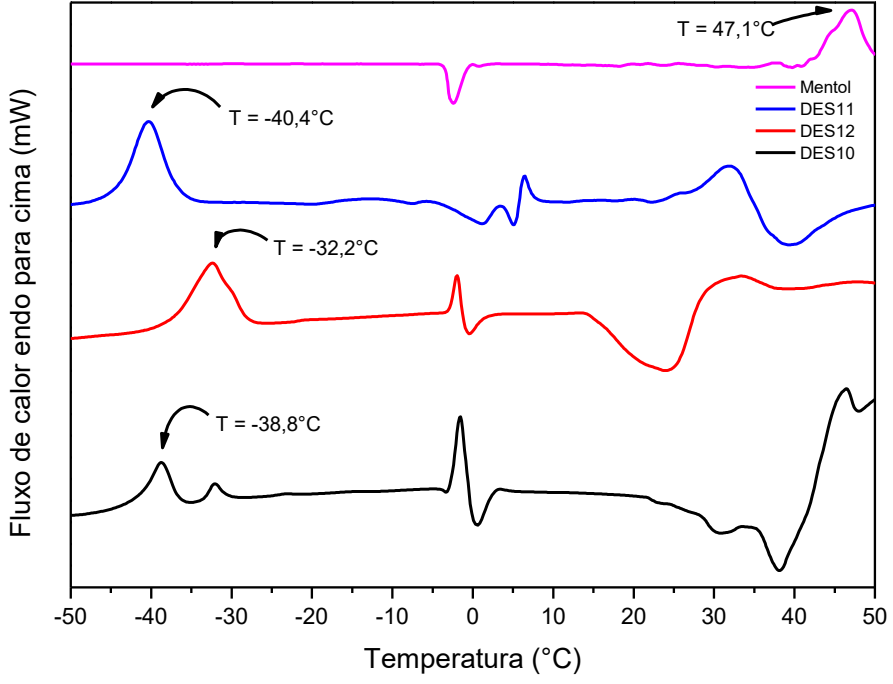
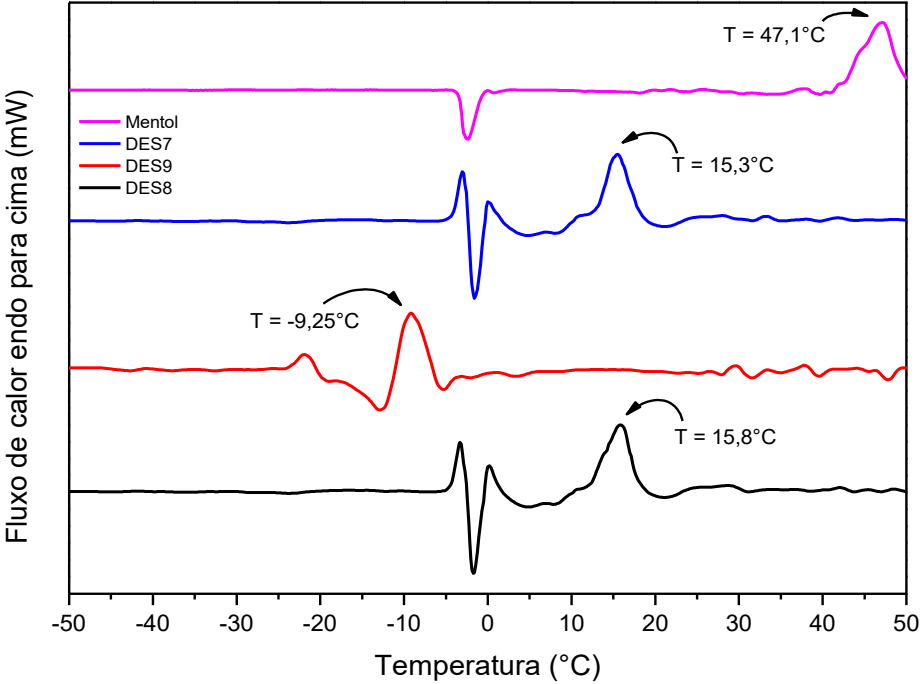
Fonte: O autor (2025).

ANEXO B

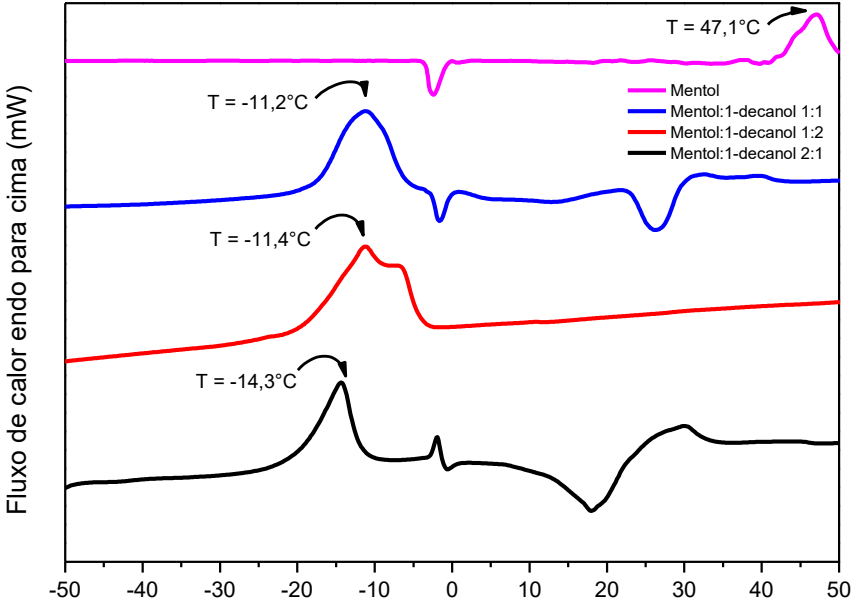
Gráficos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os 15 diferentes DES preparados



Fonte: O autor (2025).



Fonte: O autor (2025).



Fonte: O autor (2025).