



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA

GABRIEL ALVES LIMA

ANÁLISE DE PESTICIDAS EM ÁGUA
Revisão das Técnicas de Extração

Brasília - DF

2025

GABRIEL ALVES LIMA

ANÁLISE DE PESTICIDAS EM ÁGUA: revisão das técnicas de extração

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao departamento de farmácia da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília como requisito final para obtenção do título de Bacharel em Farmácia.

Professor Orientador: Prof^a. Dr^a. Eloisa Dutra Caldas

Co-orientador: Dr^a. Denise Carvalho Mello

Brasília – DF

2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a mim mesmo pelo esforço, pela dedicação e por ter mantido o foco ao longo de toda essa caminhada.

À minha mãe, agradeço pela dedicação e por todo o trabalho que sempre fez para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

Deixo também minha gratidão à minha orientadora, Professora Eloisa, por ter me acolhido no laboratório e por ter me dado a oportunidade de fazer parte do ambiente científico. Sua confiança e abertura foram fundamentais para que eu pudesse viver essa experiência acadêmica que contribuiu tanto para minha formação.

À minha coorientadora, Denise, deixo um agradecimento especial pela disponibilidade, pela ajuda e por sempre esclarecer minhas dúvidas com paciência durante todo o processo.

Agradeço ainda a todos do Laboratório de Toxicologia pela convivência, pelas trocas e pelo suporte no dia a dia.

Aos meus amigos, deixo meu agradecimento pela parceria, pelo incentivo e pelas conversas que ajudaram a tornar essa fase mais leve. Em especial a Juliana, Mariele, Giulia, Nara, Lucas e Isadora.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente durante minha jornada acadêmica.

"In a world filled with despair, we must still dare to dream." (Michael Jackson)

RESUMO

O presente trabalho consistiu em uma revisão bibliográfica com o objetivo de analisar e comparar a eficácia dos diferentes métodos de preparo de amostras de água para a análise subsequente de pesticidas, identificando as tendências atuais e os desafios analíticos e ambientais da área. A relevância do estudo foi contextualizada pelo cenário de contaminação de recursos hídricos e pela necessidade de métodos com elevada sensibilidade para atender aos limites de detecção estabelecidos pela legislação. O método de pesquisa envolveu a busca e seleção de artigos científicos em bases de dados como Google Scholar, PubMed e Scopus, utilizando descritores-chave como 'Pesticides', 'Water', 'Sample Preparation', 'SPE' e 'DLLME', no período de 2015 a 2025. Como resultados esperados, a revisão detalhou os fundamentos das técnicas convencionais, como a Extração Líquido-Líquido (LLE) e a Extração em Fase Sólida (SPE), e os princípios de microtécnicas modernas, incluindo a Microextração em Fase Sólida (SPME), a Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) e a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME). Além disso, métodos de concentração especializados, como a Liofilização, foram analisados, demonstrando ser uma técnica livre de solventes orgânicos na etapa de concentração e altamente eficaz para atingir sensibilidade ultrabaixa. A comparação dessas técnicas foi realizada em função de métricas de desempenho cruciais, como consumo de solvente, tempo de análise e limites de quantificação (LOQ). Em conclusão, foi demonstrado que as microtécnicas representam a principal tendência metodológica, oferecendo maior eficiência, menor custo ambiental e melhor desempenho analítico para a detecção multirresíduo em matrizes aquosas complexas.

Palavras-chave: Pesticidas, água, preparo de amostra, microextração.

ABSTRACT

This work consists of a bibliographic review aimed at analyzing and comparing the effectiveness of different water sample preparation methods for the subsequent analysis of pesticides, identifying current trends and the analytical and environmental challenges in the area. The relevance of the study was contextualized by the scenario of water resource contamination and the need for high-sensitivity methods to meet detection limits established by legislation. The research method involved searching and selecting scientific articles from databases such as Google Scholar, PubMed, and Scopus, using key descriptors such as 'Pesticides', 'Water', 'Sample Preparation', 'SPE', and 'DLLME', spanning the period from 2015 to 2025. As expected, the review detailed the fundamentals of conventional techniques, such as Liquid-Liquid Extraction (LLE) and Solid Phase Extraction (SPE), and the principles of modern microtechniques, including Solid-Phase Microextraction (SPME), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME). Additionally, specialized concentration methods, such as Lyophilization, were analyzed, demonstrating to be an organic solvent-free technique in the concentration step and highly effective in achieving ultra-low sensitivity. The comparison of these techniques was performed based on crucial performance metrics, such as solvent consumption, analysis time, and limits of quantification (LOQ). In conclusion, it was demonstrated that microtechniques represent the main methodological trend, offering greater efficiency, lower environmental cost, and improved analytical performance for multi-residue detection in complex aqueous matrices.

Key-words: Pesticides, water, sample preparation, microextraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES
(Figuras, gráficos, quadros)

Figura 1 – Fluxograma PRISMA de pesquisa	5
Figura 2 - Representação visual da LLE	7
Figura 3 - Etapas envolvidas na SPE	8
Figura 4 – Etapas envolvidas na DLLME	10
Figura 5 - Procedimento básico de operação da SPME	12
Figura 6 - Esquema de representação de SBSE	13

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo de Fluxos de Trabalho	15
Tabela 2 – Comparativo de Desempenho Analítico de Técnicas de Preparo de Amostras de Água	18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA – Ácido Aminometilfosfônico

BA μ E – Microextração Adsorptiva em Barra

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DES / NaDES – Solvente Eutético Profundo / Solventes Eutéticos Profundos Naturais

DI-SPME – *Direct Immersion – Solid Phase Microextraction* (Microextração em Fase Sólida por Imersão Direta)

DLLME – *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction* (Microextração Líquido-Líquido Dispersiva)

D-SPE – Extração em Fase Sólida Dispersiva

ECD – Detector por Captura de Elétrons

FMOC-Cl – Fluorenilmetilcloreto (reagente de derivatização)

GC-MS / GC-QMS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

GC/ECD – Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons

GCQ – Cromatografia Gasosa com Ion Trap

GM/MS – Gabinete do Ministro / Ministério da Saúde

HAPs – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HPLC-FLD – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Fluorescência

LabTox – Laboratório de Toxicologia do Departamento de Farmácia da Universidade de Brasília

LC-HRMS – Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massas de Alta Resolução

LC-MS/MS – Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem

LOD – *Limit of Detection* / Limite de Detecção

LOQ – *Limit of Quantification* / Limite de Quantificação

LLE – *Liquid-Liquid Extraction* (Extração Líquido-Líquido)

LMT – Limite Máximo Tolerável

MEFS – Microextração em Fase Sólida

PDMS – Polidimetilsiloxano

SBSE – *Stir Bar Sorptive Extraction* (Extração Sortiva em Barra de Agitação)

SDME – *Single-Drop Microextraction* (Microextração em Gota Única)

SPE – *Solid-Phase Extraction* (Extração em Fase Sólida)

SPME – *Solid-Phase Microextraction* (Microextração em Fase Sólida)

SOLLE – *Sugaring/Salting Out Liquid Liquid Extraction*

TF-SPME – Microextração em Fase Sólida de Filme Fino

UHPLC-MS/MS – Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem

UnB – Universidade de Brasília

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivos Gerais	2
2.2 Objetivos Específicos	2
3 METODOLOGIA	3
3.1 Estratégia de Busca e Bases de Dados	3
3.2 Critérios de Inclusão e Exclusão	4
3.3 Processo de Seleção e Análise de Dados	4
4 RESULTADOS	6
4.1 Fundamentação do Preparo de Amostras: Técnicas Convencionais (Macrotécnicas)	6
4.1.1 Extração Líquido-Líquido (LLE)	6
4.1.2 Extração em Fase Sólida (SPE)	7
4.2 Microtécnicas	9
4.2.1 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) e Microextração em Gota (SDME)	10
4.2.2 Microextração em Fase Sólida (SPME)	12
4.2.3 Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) e Microextração Adsorptiva em Barra (BAμE)	13
4.3 Detalhamento e Otimização das Microtécnicas em Água	14
4.3.1 Otimização dos Parâmetros da DLLME em Amostras Aquosas	14
4.3.2 Mecanismos e Inovação na SBSE/BAμE	15
4.3.3 Comparação de Fluxo de Trabalho e Aplicações Multirresíduo	15
4.4 ESTUDO DE CASO: Aplicações de Preparo de Amostras no Laboratório de Toxicologia da UnB (LabTox)	16

<i>4.4.1 Método Ultrassensível para Herbicidas Polares (Pires et al., 2023)</i>	16
<i>4.4.2 Abordagem Multirresíduo em Águas de Abastecimento (Pires et al., 2025)</i>	17
4.5 Síntese Comparativa de Desempenho Analítico (LD, LQ e Recuperação)	17
<i>4.5.1 Superioridade em Sensibilidade de Métodos de Concentração Especializados</i>	20
<i>4.5.2 Eficiência da Extração em Fase Sólida (SPE)</i>	20
<i>4.5.3 Desempenho Competitivo das Microtécnicas (DLLME e SPME)</i>	20
<i>4.5.4 Limitações de Técnicas Clássicas e Simples</i>	21
4.6 Tendências, Desafios e o Futuro da Análise Multirresíduo	21
<i>4.6.1 Automação e Sistemas Integrados</i>	21
<i>4.6.2 Inovação em sorventes e nanomateriais</i>	22
<i>4.6.3 O desafio da matriz e a análise multidimensional</i>	23
4.7 Revisão Específica de Aplicações e Matrizes de Água	23
<i>4.7.1 Água potável e abastecimento</i>	23
<i>4.7.2 Águas superficiais e subterrâneas</i>	24
5 DISCUSSÃO	24
5.1 Sensibilidade analítica: relação entre LOQ e volume de amostra	26
5.2 Transição para solventes alternativos	26
5.3 Superando o efeito de matriz e o futuro da automação	27
5.4. O Fluxo da revisão e as limitações metodológicas	27
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
7 REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por segurança alimentar, impulsionada pelo aumento populacional e pela intensificação das práticas agrícolas, levou a um uso massivo de pesticidas, substâncias essenciais para o controle de pragas e doenças. Contudo, o uso indiscriminado desses agroquímicos resulta na lixiviação, um processo natural em que a água remove substâncias solúveis no solo, nas rochas ou em outros materiais para os corpos d'água superficiais e subterrâneos, caracterizando uma grave ameaça à saúde pública e aos ecossistemas (Scorza Júnior; Silva, 2007; Ribeiro et al., 2007).

Essa ameaça se agrava porque, diferentemente da água na superfície, a poluição das reservas subterrâneas quase sempre passa despercebida, e sua utilização generalizada complica a identificação e o controle do problema. Por essa razão, medidas de proteção ou correção só acontecem depois que a contaminação já se espalhou por uma área grande do lençol freático. Considerando o papel cada vez maior da água subterrânea no fornecimento para as cidades, o monitoramento ambiental é fundamental para produzir dados que orientem as decisões e assegurem a identificação de níveis de poluição que representem risco à saúde humana (Ribeiro et al., 2007).

O monitoramento da qualidade da água, portanto, exige uma vigilância analítica rigorosa para garantir a conformidade com as legislações vigentes. Essas legislações impõem Limites Máximos Toléráveis (LMT) em concentrações na faixa de nanogramas por litro (ng/L) para muitos compostos, conforme estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e pela resolução CONAMA nº 396/2008, que trata da classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Além disso, a Portaria GM/MS nº 888/2021 estabelece os padrões de potabilidade para a água destinada ao consumo humano, incluindo limites específicos para a presença de pesticidas.

A análise de resíduos de pesticidas em água apresenta um obstáculo importante: as concentrações desses contaminantes são, em geral, relativamente baixas. Por esta razão, a etapa de preparo da amostra acaba sendo o ponto mais crítico e demorado de todo processo analítico (Barbosa, 2015). É precisamente ali que se decide a capacidade de alcançar patamares adequados nos limites de detecção (LOD), que é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio, e nos limites de quantificação (LOQ), que é a menor quantidade

do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis, o centro da presente investigação (Inmetro, 2020). Caso a preparação se revele ineficaz ou insuficiente, a consequência imediata é o comprometimento da precisão, da seletividade e da sensibilidade do método cromatográfico subsequente. O desafio primordial está na tarefa de selecionar ou desenvolver metodologias de extração que sejam robustas e rápidas, capazes de oferecer uma pré-concentração substancial dos analitos, ao passo que garantam a minimização da coextração dos interferentes naturais da matriz aquosa (Barbosa, 2015; Avellar, 2020).

A comunidade científica tem respondido a essa necessidade com uma vasta gama de estudos, no entanto, a maioria dos estudos foca em classes específicas de pesticidas ou em uma única técnica de extração. A deficiência está na carência de uma revisão comparativa atualizada que sintetize o desempenho das principais técnicas de extração.

Deste modo, a ideia central deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sistemática focada nos procedimentos utilizados no preparo de amostras de água destinadas à análise de pesticidas em água, realizando uma comparação entre as práticas tradicionais e as microtécnicas desenvolvidas recentemente.

A importância do presente estudo reside na sua ligação com as necessidades da comunidade acadêmica, bem como do setor laboratorial, visto que se destina a prover uma visão atualizada e clara das metodologias analíticas mais promissoras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Realizar uma revisão bibliográfica sobre os métodos de preparo de amostras de água para análise de pesticidas, comparando as técnicas tradicionais (macrotécnicas) e as microtécnicas modernas.

2.2 Objetivos Específicos

- Contextualizar a relevância do tema, descrevendo o cenário da contaminação de recursos hídricos por pesticidas e a importância da etapa de preparo de amostra.

- Apresentar e detalhar os fundamentos das técnicas de extração convencionais (macrotécnicas), como a Extração Líquido-Líquido (LLE) e a Extração em Fase Sólida (SPE).
- Explorar os princípios das microtécnicas de preparo de amostra, como a Microextração em Fase Sólida (SPME), a Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) e a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME).
- Comparar o desempenho analítico e as características das técnicas (tradicionais vs. microtécnicas) em relação a parâmetros-chave, como consumo de solvente, tempo de análise e Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ).
- Identificar as principais tendências metodológicas (ex: automação, novos sorventes) e os desafios remanescentes na análise multirresíduo de pesticidas em matrizes aquosas complexas.

3 METODOLOGIA

Para o delineamento metodológico deste Trabalho de Conclusão de Curso, optou-se pela **Revisão Bibliográfica**. Esta abordagem é considerada como indispensável para a síntese do conhecimento científico dentro de um campo de estudo específico. Isso ocorre porque a revisão emprega procedimentos rigorosos e de elevada transparência, que são projetados para identificar, selecionar e, finalmente, proceder à avaliação crítica dos estudos que sejam mais relevantes para a resolução da questão central da pesquisa.

A questão norteadora é: "Quais são as diferenças de desempenho e as tendências atuais entre as técnicas convencionais e as microtécnicas de preparo de amostras de água para a análise de pesticidas?"

3.1. Estratégia de Busca e Bases de Dados

A busca por estudos primários foi conduzida principalmente nas bases de dados eletrônicas indexadas pelo Google Scholar, Periódico CAPES, PubMed, Scopus e SciELO, garantindo a abrangência da literatura nacional e internacional.

A estratégia de busca utilizou a combinação dos seguintes Descritores e palavras-chave, combinados com operadores booleanos (AND, OR):

- Conjunto 1 (Tema): "Pesticides" AND "Water" AND "Sample Preparation"

- Conjunto 2 (Técnicas): "SPE" OR "SPME" OR "DLLME" OR "SBSE"

A busca foi limitada a fontes publicadas nos idiomas português e inglês no período de 2015 a 2025, visando capturar as publicações mais recentes e as principais tendências metodológicas.

3.2. Critérios de Inclusão e Exclusão

Para a seleção dos artigos, foram definidos os seguintes critérios:

- Critérios de Inclusão: Artigos originais, teses e dissertações publicados entre 2015 e 2025 que detalhem a aplicação, otimização ou comparação de métodos de preparo de amostras na matriz água (superficial, subterrânea, potável) para análise de resíduos de pesticidas, com foco nas técnicas de LLE, SPE, DLLME, SPME, SDME ou SBSE/BA μ E.
- Critérios de Exclusão: Artigos que abordem a análise de pesticidas em matrizes sólidas (alimentos, solo, sedimentos) ou fluidos biológicos; artigos de tratamento/remediação em escala piloto; ou estudos que não apresentem dados técnicos de desempenho analítico (Ex: LOD/LOQ, consumo de solvente, tempo de preparo).

3.3. Processo de Seleção e Análise de Dados

O procedimento de seleção do material bibliográfico foi conduzido por meio de três fases. A fase inicial, denominada Identificação, implicou na aplicação de estratégias de pesquisa nas bases de dados, o que resultou na identificação preliminar de 236 documentos potenciais, cuja consideração se deu a partir de seus títulos e resumos. Na sequência, efetuou-se a Triagem, que abrangeu tanto a eliminação de duplicatas quanto a leitura introdutória; nesta etapa, um montante de 178 artigos foi descartado por não se adequarem ao tema principal ou ao período temporal estabelecido.

Os 58 documentos que restaram avançaram para a fase de Elegibilidade. Nesta etapa, a leitura integral dos textos permitiu a exclusão de 27 estudos. O motivo primordial do descarte desses trabalhos foi a incapacidade de fornecer o detalhamento requerido sobre as técnicas de preparo de amostra especificamente na matriz aquosa, dado que se concentravam sobretudo em matrizes complexas, sólidas ou em métodos de tratamento e remediação. Como resultado deste rigor metodológico, a Inclusão Final limitou-se a 31

trabalhos, que englobam artigos originais, dissertações e teses e compuseram o *corpus* definitivo de análise para a presente revisão (Figura 1).

A análise de dados foi majoritariamente qualitativa e comparativa. Foram extraídas informações cruciais de cada estudo, como tipo de técnica de extração, volume de amostra, consumo de solvente, tempo de preparo e o desempenho analítico (focando em LOD e LOQ), para serem discutidas de forma crítica na Seção 4.

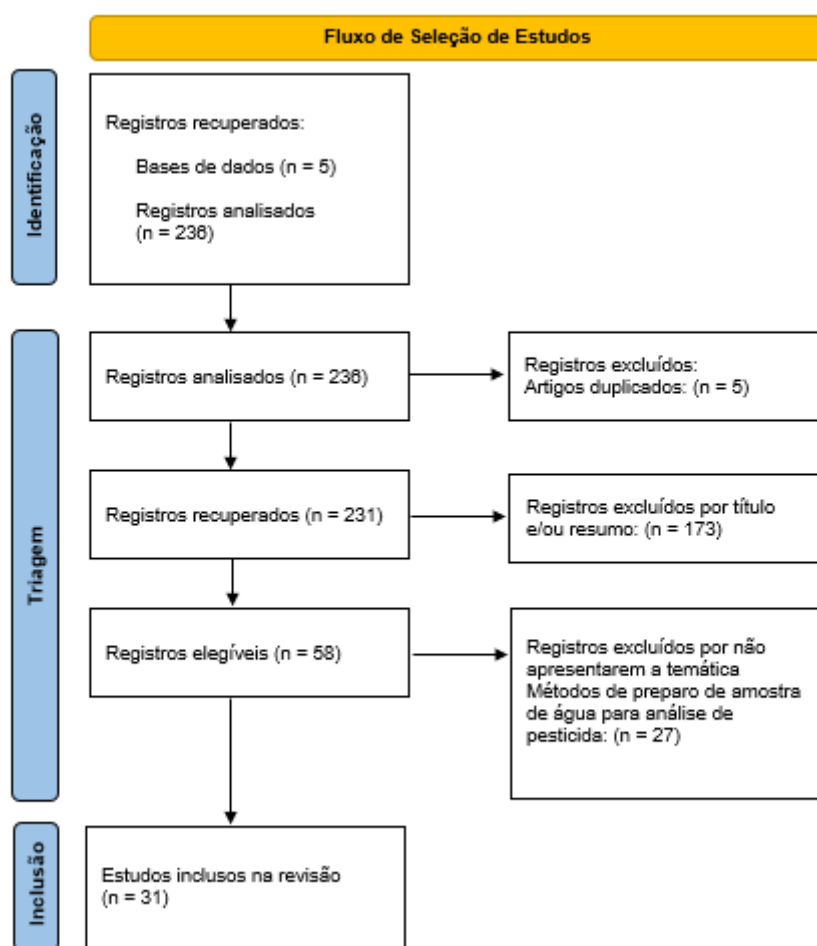


Figura 1 – Fluxograma PRISMA de Pesquisa

4 RESULTADOS

4.1. Fundamentação do Preparo de Amostras: Técnicas Convencionais (Macrotécnicas)

O preparo de amostras é uma etapa importante na determinação de resíduos de pesticidas em matrizes aquosas, sendo frequentemente considerado o ponto mais demorado e complexo do processo analítico (Barbosa, 2015). Tradicionalmente, essa etapa é dominada pelas chamadas macrotécnicas, que envolvem grandes volumes de amostra e elevado consumo de solventes orgânicos (Acosta; Cipriani-Ávila, 2019; Menezes, 2019). As duas abordagens convencionais mais prevalentes e importantes para a análise de água são a Extração Líquido-Líquido (LLE) e a Extração em Fase Sólida (SPE) (Soares, 2025).

4.1.1. Extração Líquido-Líquido (LLE)

A Extração Líquido-Líquido (LLE) baseia-se na partição de um analito entre duas fases imiscíveis, tipicamente a amostra aquosa e um solvente orgânico extrator (Acosta; Cipriani-Ávila, 2019). Embora seja uma técnica estabelecida e eficaz para a extração de pesticidas de diferentes polaridades, ela vem sendo gradualmente substituída, principalmente por não se alinhar aos princípios de sustentabilidade da Química Verde (Cardoso, 2016).

Os principais pontos fracos da LLE incluem o alto consumo de solvente orgânico, o que gera um grande volume de resíduos tóxicos e elevados custos de descarte (Acosta; Cipriani-Ávila, 2019). Ademais, o processo pode ser demorado, exigir múltiplas etapas manuais e ser suscetível à formação de emulsões estáveis, as quais comprometem a eficiência da extração e a precisão dos resultados analíticos (Barbosa, 2015). Para melhorar o desempenho da extração de compostos orgânicos em água, variantes da técnica utilizam o *salting-out*, adicionando sais para modificar a força iônica e favorecer a partição dos analitos para a fase orgânica (Acosta; Cipriani-Ávila, 2019).

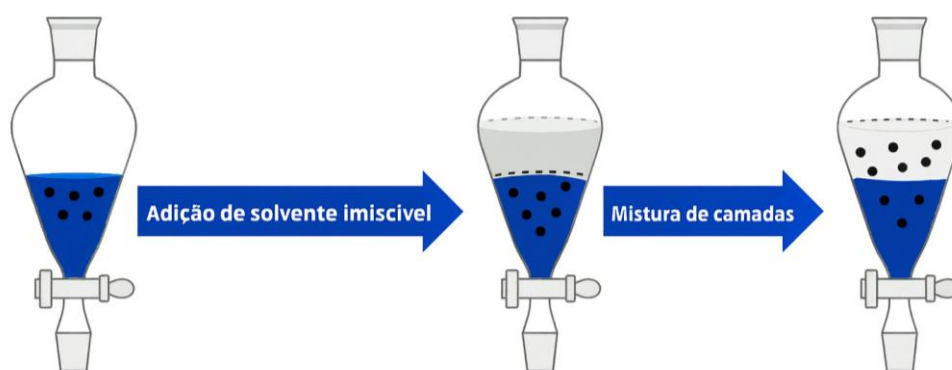


Figura 2 – Representação visual da LLE (criada no Biorender, 2025).

Apesar das desvantagens e da tendência de miniaturização na química analítica, a LLE ainda é empregada em investigações específicas, como no monitoramento de pesticidas persistentes, como os organoclorados, em matrizes ambientais complexas. O trabalho de Leal-Acosta et al. (2022) ilustra essa aplicação, utilizando a LLE para a extração de organoclorados e organofosforados em amostras de água de uma lagoa costeira no México. El-Gawad (2016) validou um método de LLE para resíduos de pesticidas organoclorados em água, utilizando Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), demonstrando que a técnica continua sendo utilizada para análise quantitativa de compostos lipofílicos persistentes. Outra frente de pesquisa foca na otimização da técnica clássica para mitigar suas desvantagens. Mandal et al. (2024) compararam a LLE convencional a uma variação otimizada, denominada SOLLE (*Sugaring/Salting Out LLE*), para a extração do acefato. O estudo demonstrou que, por meio de uma seleção racional de solventes, a eficiência da extração pode ser aprimorada, destacando que o refinamento de métodos clássicos ainda é uma abordagem válida.

4.1.2. Extração em Fase Sólida (SPE)

A Extração em Fase Sólida (SPE) surgiu como a primeira alternativa de grande escala à LLE, introduzindo o conceito de separação baseada na retenção em uma fase sólida (Menezes, 2019). Esta técnica utiliza cartuchos ou discos empacotados com sorventes para isolar os analitos da amostra líquida, reduzindo muito o volume de solvente orgânico necessário em comparação com a LLE (Maciel, 2022). O processo é dividido em quatro

etapas principais: condicionamento do sorvente, carregamento da amostra, lavagem dos interferentes e, por fim, a eluição dos analitos concentrados (Menezes, 2019).

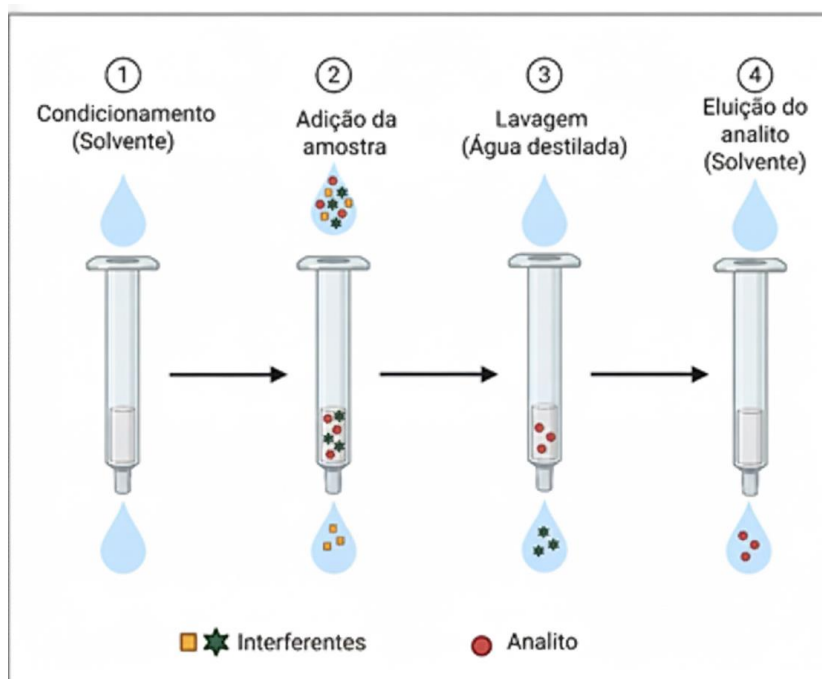


Figura 3 – Etapas envolvidas na SPE (criada no Biorender, 2025).

A SPE apresenta vantagens importantes em matrizes aquosas, como a capacidade de pré-concentrar grandes volumes de água em um pequeno volume de eluente, o que é fundamental para atingir os baixos LOQs requeridos pelas normas regulatórias de água potável (Menezes, 2019). A versatilidade da SPE permite o uso de diferentes mecanismos de interação (fase reversa, troca iônica, adsorção) para isolar classes específicas de pesticidas (Sartore, 2024).

A SPE, quando operada manualmente, ainda apresenta desvantagens marcantes. O procedimento requer uma quantidade de tempo considerável e resulta em uma sequência de fases operacionais que são muitas vezes repetitivas. Além disso, o método é vulnerável ao chamado efeito de matriz, um fenômeno que interfere na medição do composto de interesse (analito), alterando sua resposta cromatográfica quando comparada à resposta obtida em solvente puro, devido à presença de componentes da amostra. Essa fragilidade resulta do fato de que os componentes da amostra que não constituem os analitos de interesse (os denominados não-analitos) são capazes de saturar a fase estacionária ou de exercer

interferência direta nela. A concretização deste fenômeno, por sua vez, resulta na diminuição da recuperação eficiente dos pesticidas (Cardoso; Freitas, 2020).

No cenário brasileiro, a robustez da SPE é comprovada pelo seu acoplamento a sistemas cromatográficos de ultra-alta eficiência. Um exemplo é o trabalho de Avellar (2020), que desenvolveu e validou um método para a determinação multirresíduo de pesticidas em água, em que se empregou a SPE em combinação com a UHPLC-MS/MS (Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem) para aliar a alta capacidade de pré-concentração da extração em fase sólida com a sensibilidade e seletividade avançadas do detector. A pesquisa, que utilizou o sorvente polimérico Oasis HLB, permitiu a análise de diversos pesticidas de diferentes classes em águas de abastecimento, validando um fluxo analítico de alta produtividade para o monitoramento da qualidade da água.

Em um contexto internacional, Prajapati et al. (2022), ao investigar a contaminação de um rio canadense sob forte influência agrícola, empregaram a SPE para a análise de pesticidas, com foco em herbicidas, os contaminantes detectados com maior frequência nas amostras de água da região. As recuperações médias variaram de 93 a 159%.

A versatilidade da SPE também permitiu o desenvolvimento de variações para superar desafios analíticos, como a análise de pesticidas altamente polares (hidrofílicos). Para compostos como o glifosato, que possuem baixa retenção em sorventes convencionais, a solução encontrada é a SPE com derivatização, que utiliza uma modificação química prévia. Essa etapa adiciona uma parte menos polar à molécula, permitindo sua retenção e posterior análise.

Outra evolução importante da técnica está na tendência de miniaturização. O método evoluiu para a Extração em Fase Sólida Dispersiva (D-SPE), que utiliza o sorvente disperso na amostra, maximizando o contato superficial. Demonstrações dessa inovação incluem o trabalho de Wu et al. (2015), que validaram a D-SPE utilizando o grafeno como sorvente para a extração de herbicidas triazina e inseticidas neonicotina de amostras de água ambiental. O estudo demonstrou a eficácia da aplicação de nanomateriais de carbono para otimizar a pré-concentração.

4.2. Microtécnicas

O desenvolvimento da SPE trouxe avanços notáveis, como simplificação, automação e miniaturização. Nos últimos anos, impulsionados pelos princípios da Química Verde, diversos

estudos têm proposto métodos miniaturizados de preparo de amostras, combinando eficiência e baixo custo (Kurowska-Susdorf et al., 2019). Conhecidas como microextração, essas técnicas apresentam vantagens como redução no uso de solventes, além da necessidade de volumes menores de amostra para realização da extração (Avellar, 2020).

4.2.1. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) e Microextração em Gota (SDME)

A Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) é amplamente reconhecida devido à sua notável eficiência e rapidez operacional. O procedimento essencial da técnica consiste na dispersão acelerada de quantidades diminutas de solvente extrator e de solvente dispersor, sendo que ambos os solventes devem possuir miscibilidade na fase aquosa da amostra (Barbosa, 2015).

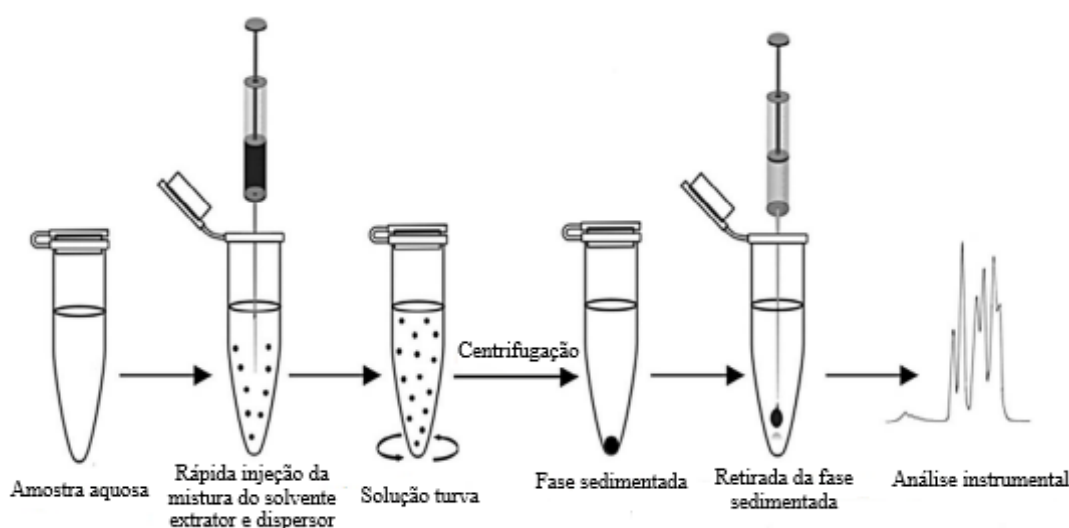


Figura 4 – Etapas envolvidas na DLLME (Cardoso, 2016).

O método DLLME resulta em altos fatores de pré-concentração e utiliza volumes de solvente extrator na ordem de microlitros, representando uma alternativa mais verde à LLE tradicional (Barbosa, 2015). Barbosa (2015) detalhou o desenvolvimento de métodos baseados na DLLME para determinação multirresíduo de pesticidas, fármacos e produtos de cuidado pessoal em amostras de água, consolidando-a como uma técnica de escolha para análises de rotina. No seu estudo, desenvolveu um método de DLLME utilizando a água

como demulsificante, uma abordagem inovadora que reforça a versatilidade da técnica para diferentes classes de contaminantes.

Pinto et al. (2018) desenvolveram um método sensível, rápido e de baixo custo para a quantificação de glifosato, glufosinato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em água de irrigação. Eles combinaram a DLLME com a derivatização *in situ* (utilizando FMOC-Cl) e detecção por UHPLC-MS/MS, alcançando LODs de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ para glifosato, $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para glufosinato e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para AMPA. Na aplicação em amostras reais, o glifosato foi detectado apenas em águas superficiais.

Sereshti et al. (2022) desenvolveram uma técnica de DLLME sustentável baseada no uso de dois novos solventes eutéticos profundos naturais (NaDESs), que são misturas binárias ou ternárias de componentes naturais (doadores e aceptores de ligação de hidrogênio) que, devido à formação de intensas ligações intermoleculares, exibem um abaixamento do ponto de fusão em relação aos seus constituintes puros, permitindo o uso como extratores líquidos sustentáveis. Eles prepararam um NaDES hidrofóbico (à base de timol e álcool miristílico) e um NaDES ternário hidrofílico, aplicando-os com sucesso à extração de multiclases de pesticidas em diferentes águas ambientais. Os LODs variaram de $0,001$ a $0,030 \mu\text{g L}^{-1}$ e os LOQs variaram de $0,003$ a $0,090 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a recuperação variou de 63,7 a 104,5%, demonstrando a alta sensibilidade do método.

Outra variação é a Microextração em Gota Única (SDME), na qual a extração é realizada com uma única gota de solvente extrator, que é suspensa na ponta de uma agulha de seringa ou outro dispositivo, entrando em contato com a amostra aquosa. O procedimento se baseia na partição dos analitos da amostra para essa microgota, que atua como fase extratora (Carvalho, 2019). Embora seja extremamente limpa em termos de consumo de solvente, a SDME pode ser mais demorada e sua estabilidade é um desafio técnico, sendo, em muitos casos, substituída por variações mais robustas, como a DLLME (Carvalho, 2019).

Apesar dos desafios, a SDME tem sido otimizada devido à sua simplicidade e baixo consumo de solvente. Mourabit et al. (2024) investigaram a aplicação da SDME para a determinação rápida e sensível de endossulfan (um inseticida organoclorado) e seus metabólitos em amostras de água coletadas na região de Loukkos, no Marrocos. A técnica foi acoplada à Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas de *Ion Trap* (GCQ). Os resultados destacaram a SDME como uma técnica eficiente e sustentável para o monitoramento ambiental, alcançando limites de detecção que variaram de $0,3$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos investigados.

4.2.2. Microextração em Fase Sólida (SPME)

A técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME) utiliza um sorvente sólido para reter os analitos, mas em formato miniaturizado (Nunes, 2022).

Dentre os métodos de microextração, a SPME é a mais utilizada. A operação da técnica é baseada na imersão de uma fibra revestida por uma fase sorvente usualmente PDMS (Polidimetilsiloxano). A imersão se dá diretamente na matriz aquosa (conhecida como modalidade DI-SPME) ou através da exposição da fibra ao *Headspace* (Haro, 2018). Após a finalização do processo extrativo, a fibra é conduzida ao injetor do cromatógrafo, onde é realizada a dessorção (seja por via térmica ou com solvente), o que torna desnecessário o uso de grandes volumes de solvente de eluição (Haro, 2018).

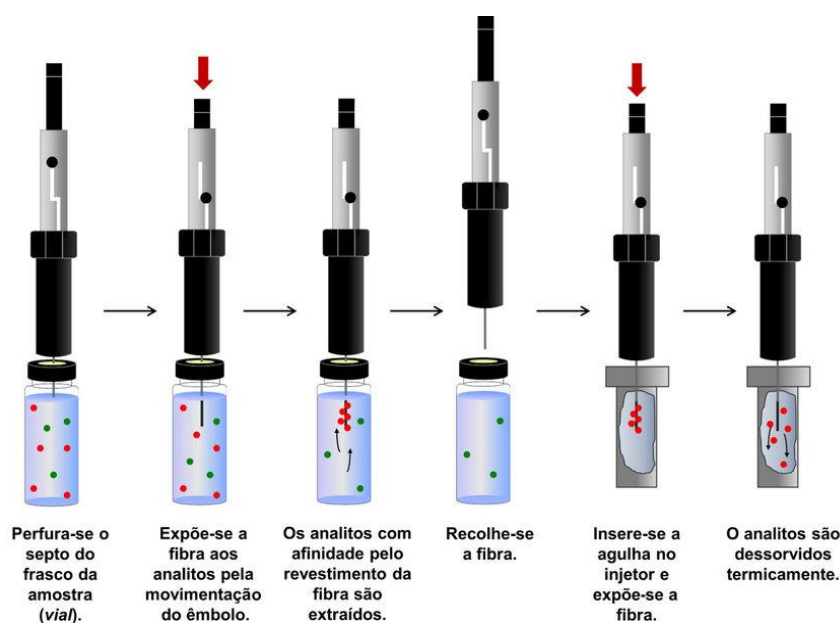


Figura 5 - Procedimento básico de operação da SPME.

Fonte: NASCIMENTO et al., 2018.

Esta característica dá à SPME o status de técnica *solvent-free* (livre de solvente) na etapa de extração (Cardoso, 2016). Recentemente, o avanço representado pela SPME de Filme Fino (TF-SPME), conforme demonstrado por Braga (2025), aprimorou o desempenho da técnica. Essa inovação aumenta a área de superfície da fase sorvente, resultando em ganhos notáveis tanto na frequência analítica, isto é, a capacidade de processar um número maior de amostras em menos tempo, quanto na sensibilidade do método.

Essa técnica foi aplicada por Rickert et al. (2020) no desenvolvimento de uma análise para 204 pesticidas multirresíduos em água de processo de estações de tratamento de esgoto. Os pesquisadores otimizaram um fluxo de trabalho utilizando dispositivos TF-SPME acoplados à Cromatografia Líquida de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (LC-HRMS). A sensibilidade demonstrada foi excelente, onde mais de 80% dos analitos selecionados tiveram LOQs abaixo de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. O protocolo otimizado permitiu um tempo de extração de apenas 10 minutos, validando a eficiência da TF-SPME para matrizes aquosas complexas.

4.2.3. Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) e Microextração Adsorptiva em Barra (BA μ E)

A Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) é uma técnica de microextração sem solvente que representa uma evolução da SPME. Seu princípio fundamental é combinar a agitação e a extração em um único dispositivo: uma barra magnética revestida com uma espessa camada de sorvente (Cancillier, 2018). O aumento substancial da quantidade de fase sorvente (geralmente polidimetilsiloxano, PDMS) em comparação com a fibra de SPME resulta em uma maior capacidade de extração e, conseqüentemente, em limites de detecção mais baixos (Cancillier, 2018; Hinz, 2021).

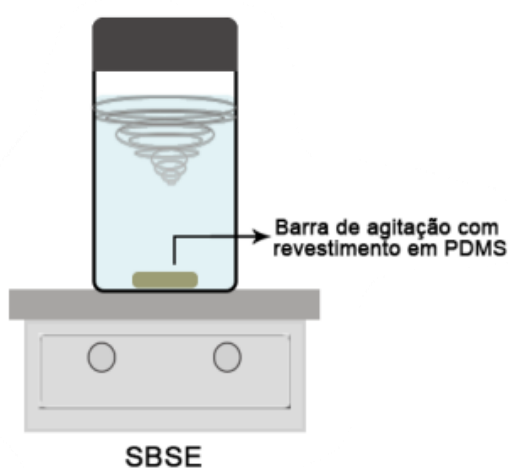


Figura 6 – Esquema de representação de SBSE

(Adaptado de Hinz, 2021).

Para expandir o espectro de analitos e superar a limitação do PDMS (eficiente principalmente para compostos apolares), a técnica evoluiu, sendo frequentemente referida como Microextração Adsorbtiva em Barra (BA μ E) (Cancillier, 2018). O termo BA μ E é utilizado para englobar o desenvolvimento de barras com novos materiais sorventes, mais sustentáveis e eficientes (Hinz, 2021).

Estudos recentes exemplificam esse avanço com o foco na substituição do sorvente polimérico tradicional. Hinz (2021) explorou o uso de cortiça em barras de BA μ E para a determinação de pesticidas organoclorados em amostras de água, comprovando a eficácia e a viabilidade de materiais sustentáveis como alternativa aos polímeros sintéticos.

4.3. Detalhamento e Otimização das Microtécnicas em Água

4.3.1. Otimização dos Parâmetros da DLLME em Amostras Aquosas

A DLLME, técnica cuja eficácia depende da veloz formação de uma emulsão, mostra um desempenho que está ligado à otimização precisa de variáveis (Barbosa, 2015). Para uma extração bem-sucedida de pesticidas na matriz aquosa, são três os principais fatores críticos. A primeira variável é a escolha do Solvente Extrator e Dispersor: requer-se que o solvente extrator possua alta afinidade pelos analitos (pesticidas) e que apresente baixa solubilidade na água. Em contraste, o solvente dispersor tem a função crítica de ser miscível tanto na água quanto no extrator, garantindo a formação da dispersão fina da emulsão (Barbosa, 2015).

Uma seleção de solventes apropriada tem o efeito de minimizar a quantidade de extrator necessária, elevando o fator de pré-concentração. A segunda variável, o pH, é decisiva para pesticidas que contêm grupos ionizáveis, como ocorre com alguns herbicidas (Barbosa, 2015). A extração ideal somente ocorre quando o analito está na sua configuração não-ionizada, facilitando sua partição para a fase orgânica apolar. Por essa razão, os procedimentos analíticos de sucesso costumam ajustar o pH da amostra antes da extração. Por último, o efeito *salting-out* constitui uma estratégia de otimização frequentemente empregada na DLLME.

A adição de sais (tipicamente NaCl) na amostra aquosa tem o efeito de reduzir a solubilidade do solvente extrator e, conseqüentemente, dos próprios analitos na fase aquosa, forçando-os a migrar para a fase orgânica, o que resulta em um notável aprimoramento na eficiência de extração (Barbosa, 2015). Barbosa (2015) ilustrou claramente como a variação

minuciosa desses parâmetros é fundamental para transformar a DLLME em um método rápido e eficiente para análise multirresíduo em água.

4.3.2. Mecanismos e inovação na SBSE/BA μ E

A Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE) ou Microextração Adsorptiva em Barra (BA μ E) baseia-se em um princípio de extração por equilíbrio, onde os analitos migram da amostra aquosa para o revestimento sorvente (geralmente PDMS) até que a concentração na amostra e no sorvente se equilibrem (Cancillier, 2018).

A principal vantagem da SBSE é a espessura da fase sorvente, que é significativamente maior do que a fibra de SPME, conferindo à técnica uma alta capacidade de massa. Isso permite a extração de maior quantidade de analito, resultando em LOD excepcionalmente baixos, especialmente para compostos apolares e semipolares (Cancillier, 2018).

O tempo de extração na SBSE é maior do que na DLLME, pois o sistema deve atingir o equilíbrio de partição. A agitação vigorosa da barra magnética é vital para diminuir a espessura da camada de difusão ao redor do sorvente e acelerar o processo (Cancillier, 2018).

4.3.3. Comparação de Fluxo de Trabalho e Aplicações Multirresíduo

A análise multirresíduo (determinação simultânea de múltiplas classes de pesticidas) é um campo em que a SPE e as microtécnicas competem diretamente (Nunes, 2022). A **Tabela 1** mostra uma comparação dos fluxos de trabalho das principais técnicas utilizadas.

Tabela 1 Comparativo de Fluxos de Trabalho

Característica	SPE	DLLME	SBSE/BA μ E
Consumo de Solvente	Baixo a Moderado	Mínimo (μ L)	Mínimo (Dessorção)
Volume de Amostra	Alto (100–1000 mL)	Baixo (1–10 mL)	Baixo (10–100 mL)
Tempo de Preparo	Moderado (Etapas de condicionamento longas)	Rápido (Segundos/Minutos)	Moderado (Extração por equilíbrio)

Característica	SPE	DLLME	SBSE/BA μ E
Aplicação Multirresíduo	Excelente, dependente do cartucho/sorvente.	Boa, ideal para analitos apolares/semipolares.	Excelente, alta capacidade de massa

Fonte: Elaborado com base nos estudos de Barbosa (2015), Cancillier (2018), Hinz (2021) e Menezes (2019).

Enquanto a SPE é robusta, a miniaturização (MEFS e DLLME) oferece uma maior frequência analítica, aumentando significativamente a produtividade do método, o que é importante para um monitoramento em larga escala (Braga, 2025). No contexto de multirresíduos em água, técnicas como a MEFS têm demonstrado ser uma solução eficiente, combinando alta sensibilidade com o uso reduzido de reagentes, consolidando a mudança do padrão da macrotécnica para a microtécnica (Nunes, 2022).

4.4. ESTUDO DE CASO: Aplicações de preparo de amostras no Laboratório de Toxicologia da UnB (LabTox)

O Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília tem liderado pesquisas sobre a contaminação por pesticidas em recursos hídricos, uma questão de saúde pública e ambiental no Cerrado. A necessidade de detecção em níveis de ultratraços, impostos por baixos limites regulatórios, exige o desenvolvimento de metodologias altamente otimizadas. Os estudos de caso a seguir ilustram duas abordagens de preparo de amostras baseadas nas características dos analitos de interesse.

4.4.1. Método Ultrassensível para herbicidas polares (Pires et al., 2023)

Este estudo abordou um dos maiores desafios da toxicologia analítica de água, a detecção de herbicidas extremamente polares, como o glifosato, o AMPA (seu principal metabólito) e o glufosinato. Devido à sua alta hidrofilia, esses compostos têm baixa retenção em sorventes de SPE tradicionais, que exigem métodos alternativos de pré-concentração. Para alcançar LOQ ultrabaixos, Pires et al. (2023) empregaram a liofilização como a principal técnica de concentração. Nessa abordagem, 10 mL de amostra de água foram congelados e submetidos ao processo de sublimação, resultando em um resíduo seco. Em seguida, esse resíduo foi ressuspenso em apenas 500 μ L de solvente, o que proporcionou um fator de concentração de 20 vezes. O método validado para águas superficiais e subterrâneas permitiu

a quantificação ultrasensível com um LOQ de $0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$ para o glifosato. O sucesso desta abordagem demonstra que a Liofilização é uma técnica “limpa” (livre de solventes orgânicos na etapa de concentração) e eficaz para analitos polares, desde que a matriz não seja excessivamente complexa. A aplicação em amostras reais da Bacia do Rio Preto revelou a presença de glifosato e AMPA em todas as 52 amostras de água subterrânea analisadas, destacando a importância de métodos ultrasensíveis.

4.4.2. Abordagem multirresíduo em águas de abastecimento (Pires et al., 2025)

Em contraste com a análise focada em herbicidas polares, o estudo de Pires et al. (2025) buscou uma abordagem multirresíduo capaz de extrair e analisar simultaneamente 77 pesticidas e metabólitos com ampla variação de polaridade em águas subterrâneas e superficiais. O método selecionado também foi a liofilização, utilizando o congelamento da amostra seguido de sublimação, proporcionando concentração da amostra em 20 vezes. Esta é uma técnica autônoma, simples de executar e permite a pré-concentração de amostras com baixo volume de solvente orgânico, sendo seguida pela determinação por UHPLC–MS/MS. O método demonstrou alta eficácia, com recuperações variando entre 30% e 100% para os compostos validados. A pesquisa detectou 19 diferentes compostos, sendo o herbicida atrazina e seu metabólito atrazina-2-hidroxi os mais prevalentes nas amostras de água.

Este estudo também mostrou, pela primeira vez, pesticidas além de glifosato, AMPA e glufosinato nas águas subterrâneas do Distrito Federal, em uma área dedicada à agricultura. Esse resultado merece atenção porque a contaminação da água superficial, como nascentes, rios e reservatórios, pode acabar se deslocando para o subsolo e atingir poços e cisternas usados pela população. Isso reforça a importância de acompanhar de perto a qualidade da água na região e de adotar medidas que reduzam a exposição tanto ambiental quanto humana.

4.5. Síntese comparativa de desempenho Analítico (LOD, LOQ e recuperação)

A escolha da técnica de preparo de amostra envolve equilibrar diferentes necessidades, como alcançar a sensibilidade desejada (baixos LDs e LQs), garantir rapidez na execução, reduzir o uso de solventes e lidar adequadamente com a complexidade da matriz. A **Tabela 2** apresenta, de forma sintetizada, o desempenho analítico dos principais métodos discutidos nesta revisão.

Tabela 2 Comparativo de Desempenho Analítico de Técnicas de Preparo de Amostras de Água

Técnica de Preparo (método)	Analitos	Matriz	Faixa de LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa de LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação Média (%)	Referência
LLE (HPLC-FLD)	15 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	Água potável, água natural e águas residuais	N/A	N/A	61% - 114%	Acosta-Cipriani (2019)
SPE (UHPLCMS/MS)	Multirresíduo (94 pesticidas)	Água de rio, poço artesiano, barragem e água tratada	0,01 - 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,04 - 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$	70 – 120%	Avellar (2020)
SD-DLLME (LC-MS/MS)	Multirresíduo (58 pesticidas)	Água de abastecimento e superficial	N/A	> 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ (individualmente, exceto para 9 compostos que variaram entre 0,25 e 1,25 $\mu\text{g L}^{-1}$)	70 – 120%	Barbosa (2015)
TF-SPME (HPLC-MS)	Carbendazim, simazina, carbofurano, atrazina, diuron e tebuconazol	Água de arrozais	0,015 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,05 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	62 – 114%	Braga (2025)
BA μ E (HPLC-DAD)	Multirresíduo (5 pesticidas)	Águas superficiais	1,51 a 2,27 $\mu\text{g L}^{-1}$	5,00 a 7,50 $\mu\text{g L}^{-1}$	80 – 120%	Cancillier (2018)
LLE (GC-QMS)	18 pesticidas organoclorados	Água de sistemas de irrigação e	0,04 – 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,159 – 0,254 $\mu\text{g L}^{-1}$	81,4 – 85,0%	El-Gawad (2016)

		abastecimento				
DI-SPME (GC/MS)	Endossulfam I, Endossulfam II, 2,3,7,8- TCDD	Águas superficiais	6,0 - 533,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	10,0 - 916,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	N/A	Haro (2018)
BA μ E (GC/ECD)	10 pesticidas organoclorados	Água potável e superficiais (córrego e rio)	3,03 - 15,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	48 – 150% (água potável) 40 – 138% (água de córrego) 58 – 140% (água de rio)	Hinz (2021)
SPE (LC-MS/MS)	Multirresíduos (8 pesticidas)	Águas de abastecimento	0,005 – 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,01 - 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	51 – 158%	Menezes (2019)
SDME (GC-MS)	Endossulfan I Endossulfan II	Água superficial	0,3 – 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	N/A	N/A	Mourabit et al. (2024)
DLLME (UHPLC-MS/MS)	Glifosato, Glufosinato, AMPA	Águas de irrigação	0,05 - 0,35 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	94,9-118,1%	Pinto et al. (2018)
Concentração-Liofilização (LC-MS/MS)	Glifosato, Glufosinato, AMPA	Água superficial e subterrânea	0,0012 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,0025 $\mu\text{g L}^{-1}$	79 – 111%	Pires et al. (2023)
Concentração-Liofilização (UHPLC-MS/MS)	Multirresíduo (56 pesticidas)	Água superficial e subterrânea	N/A	0.0125 $\mu\text{g L}^{-1}$	30 – 100%	Pires et al. (2025)
TF- SPME (LC-HRMS)	11 triazinas e 5 neonicotinoides	Água de torneira e água de rio	0,03–0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$	N/A	83–108,9%	Wu et al. (2015)

4.5.1 Superioridade em Sensibilidade de Métodos de Concentração Especializados

Fica evidente que métodos altamente otimizados ou especializados são necessários para atingir os mais baixos LOQ, essenciais para o monitoramento de água.

A técnica que demonstrou o mais alto desempenho em termos de sensibilidade (menor LOQ) foi um método de concentração especializado (Pires et al., 2023). O método de Concentração-Liofilização (seguido por LC-MS/MS), aplicado para glifosato, glufosinato e AMPA em água superficial e subterrânea, alcançou o menor LOQ $0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$ (LOD de $0,0012 \mu\text{g L}^{-1}$) (Pires et al., 2023). Este resultado demonstra que a liofilização é uma técnica eficaz para a pré-concentração de analitos altamente polares de ultratraços, aproveitando um fator de concentração de 20 vezes (Pires et al., 2023).

4.5.2 Eficiência da Extração em Fase Sólida (SPE)

A Extração em Fase Sólida (SPE) é validada pelos dados como uma metodologia de referência, particularmente eficaz para a triagem multirresíduo, devido à sua capacidade de pré-concentração de grandes volumes de amostra (Menezes, 2019; Avellar, 2020). A SPE acoplada à UHPLC-MS/MS para análise de 94 pesticidas multirresíduo em diferentes águas (rio, poço artesiano, barragem e tratada) apresentou excelente sensibilidade, com LODs variando de $0,01$ a $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ e LOQs entre $0,04$ e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ (Avellar, 2020). Outro estudo de SPE para multirresíduos (8 pesticidas) em águas de abastecimento atingiu LODs entre $0,005$ e $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e LOQs na faixa de $0,01$ a $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Menezes, 2019). A recuperação média para a SPE mostrou-se alta e aceitável, geralmente variando entre 70 e 120% (Avellar, 2020).

4.5.3 Desempenho Competitivo das Microtécnicas (DLLME e SPME)

As microtécnicas de extração demonstram capacidade de atingir sensibilidade elevada com a vantagem de menor consumo de solvente (Barbosa, 2015). A DLLME (UHPLC-MS/MS) para a quantificação de glifosato, glufosinato e AMPA em águas de irrigação alcançou LODs variando de $0,05$ a $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ e apresentou altas recuperações (94,9% a 118,1%) (Pinto et al., 2018). A TF-SPME também se destacou pela sensibilidade, com LODs entre $0,03$ e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ para triazinas e neonicotinoides em água de torneira e rio, e

recuperações médias de 83 a 108,9% (Wu et al., 2015). Isso confirma que variações otimizadas da SPME são altamente eficientes para alta frequência analítica (Braga, 2025).

4.5.4 Limitações de técnicas clássicas e simples

A tabela 2 também revela que técnicas com menor fator de pré-concentração ou métodos de microextração menos avançados tendem a apresentar LOQ mais altos (Haro, 2018). A LLE para 18 pesticidas organoclorados, embora com boa recuperação (81,4 – 85,0%), apresentou LOQs mais altos ($0,159 - 0,254 \mu\text{g L}^{-1}$) em comparação com a SPE e a liofilização (El-Gawad, 2016).

A DI-SPME, uma das formas mais simples de SPME, exibiu a menor sensibilidade na tabela, com LODs na faixa de 6,0 a 533,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LOQs entre 10,0 e 916,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para poluentes orgânicos persistentes (POPs) em águas superficiais, indicando que a eficiência depende crucialmente da otimização e do analito (Haro, 2018).

4.6. Tendências, desafios e o futuro da análise multirresíduo

A evolução do preparo de amostras na análise de pesticidas pode estar focada em três fatores-chave que definem as tendências para o futuro: a automação, o uso de novos sorventes e a superação dos desafios da matriz.

4.6.1. Automação e Sistemas Integrados

A principal tendência para aumentar a eficiência, a precisão e a frequência analítica é a integração e a automação das etapas de preparo de amostra (Maciel, 2022). O uso de sistemas *on-line* ou *off-line* totalmente automatizados, como demonstrado por Maciel (2022) e Sartore (2024), minimiza a intervenção humana, reduzindo o erro e o tempo de análise.

Um avanço de importância nessa área é a implementação da SPE-*on-line*. Nesta configuração, o carregamento, a lavagem e a eluição da amostra acontecem automaticamente, com a transferência do extrato sendo dirigida para a coluna analítica. O procedimento elimina a necessidade de qualquer intervenção manual, bem como o consumo de volumes adicionais de solventes de transferência. O sistema transforma o processo laboratorial em um método de análise contínua e, sobretudo, mais alinhado às práticas ambientais (Maciel, 2022).

A eficácia desta automação é evidente em estudos como o de López-Vázquez et al. (2023), que desenvolveram um procedimento direto, automatizado e altamente sensível para a determinação de seis pesticidas aniônicos, incluindo o glifosato e AMPA, em amostras de água ambiental. O método otimizado combina a concentração *on-line* de pequenos volumes de amostra (0,160 mL) com a separação em coluna de troca aniônica e detecção seletiva por LC-MS/MS. Essa aplicação demonstra como a automação da SPE-*on-line* é importante para a análise de contaminantes polares de difícil retenção em métodos *off-line*, garantindo alta precisão e sensibilidade.

A automação, no entanto, não é utilizada exclusivamente na SPE; o seu campo de aplicação inclui a microextração *on-line*. Esta modalidade permite o gerenciamento de volumes de amostra e de solvente ainda mais diminutos, utilizando precisão robótica para superar as limitações operacionais que são inerentes às microtécnicas manuais (Sartore, 2024). Sob uma perspectiva financeira, a integração estratégica da automação possui um investimento inicial elevado, mas que é justificado pela economia a longo prazo, impulsionada pela redução no consumo de solventes, a minimização dos custos de descarte de resíduos tóxicos e o aumento da frequência analítica. (Maciel, 2022).

A incorporação dessas plataformas integradas estabelece a via para a superação das restrições de tempo e reprodutibilidade, as quais são frequentemente apontadas como falhas nas metodologias executadas manualmente.

4.6.2. Inovação em sorventes e nanomateriais

O avanço na seletividade e na capacidade de extração das microtécnicas depende diretamente da inovação nos materiais sorventes (Soares, 2025). As pesquisas concentram-se em substituir os polímeros tradicionais (PDMS, C18) por materiais de alta performance e sustentáveis.

No cenário de novos materiais, os nanomateriais de carbono se destacam como protagonistas: nanotubos, grafeno e seus derivados proporcionam áreas de superfície mais elevadas. Tal característica confere maior afinidade e velocidade de extração para uma vasta gama de pesticidas (Barbosa, 2015). O grafeno, por exemplo, com a sua arquitetura laminar, mostrou ser um sorvente robusto e passível de reutilização. A aplicação desses nanomateriais em amostras aquosas demonstra o potencial para elevar substancialmente a sensibilidade das

microtécnicas, possibilitando, assim, que se atinjam níveis de quantificação ultrabaixos (Barbosa, 2015).

Além dos nanomateriais, a busca por sorventes sustentáveis e de base biológica é uma tendência na busca por processos mais sustentáveis (Cardoso, 2016). Materiais de baixo custo e ecologicamente corretos, como o uso de cortiça em barras de BA μ E (Hinz, 2021), demonstram a viabilidade de aliar a alta eficiência da SBSE com a sustentabilidade.

4.6.3. O Desafio da matriz e a análise multidimensional

Apesar de todos os avanços na miniaturização, o efeito de matriz em amostras ambientais mais complexas continua sendo um desafio analítico significativo, impactando a quantificação precisa de multirresíduos (Cardoso; Freitas, 2020). O efeito de matriz, onde componentes da amostra interferem na ionização durante a detecção (principalmente MS), exige etapas de limpeza de amostra mais eficazes (Cardoso; Freitas, 2020).

Para combater essa complexidade, a tendência é a adoção da Cromatografia Multidimensional (Sartore, 2024). A combinação de diferentes colunas cromatográficas em série ou o acoplamento de técnicas de separação avançadas com a microextração automatizada permite uma separação mais limpa e eficiente dos analitos dos interferentes, garantindo a precisão exigida na quantificação de pesticidas (Sartore, 2024).

4.7. Revisão específica de aplicações e matrizes de água

A aplicabilidade das técnicas de preparo de amostras depende do tipo de matriz aquosa a ser analisada. Esta seção discute como as metodologias se comportam em diferentes contextos ambientais e regulatórios (Cardoso; Freitas, 2020).

4.7.1. Água potável e abastecimento

Em águas destinadas ao consumo (potável e de abastecimento), a principal exigência é a sensibilidade extrema, pois os LMTs de pesticidas são muito baixos (na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$) (Menezes, 2019).

Nestas matrizes, a SPE ainda é amplamente utilizada devido à sua capacidade de processar grandes volumes de amostra (Menezes, 2019), o que contribui para atingir baixos

LMTs. Contudo, a SBSE/BA μ E e a SPME surgem como alternativas superiores para novos métodos, pois a limpeza inerente da água potável minimiza o efeito de matriz, permitindo que a alta capacidade de sorção das microtécnicas se traduza diretamente em sensibilidade (Cancillier, 2018; Haro, 2018).

O estudo de Menezes (2019), utilizando SPE em águas de abastecimento, reforça o uso da macrotécnica como padrão, mas a tendência aponta para a TF-SPME por sua alta frequência analítica, essencial para o monitoramento contínuo (Braga, 2025).

4.7.2. Águas superficiais e subterrâneas

As águas superficiais (incluindo rios e lagos) e, em menor medida, as subterrâneas, impõem um obstáculo significativo à análise devido à presença de matéria orgânica dissolvida, partículas em suspensão e flutuações no pH (Cardoso; Freitas, 2020). Nesse cenário, a DLLME, por sua velocidade, mostra-se ideal para o acompanhamento de picos de contaminação. Contudo, a metodologia exige a otimização rigorosa do *salting-out* para lidar de forma eficaz com a variação iônica da matriz (Barbosa, 2015). A principal desvantagem dessa técnica é a sua sensibilidade à turbidez, fator que pode prejudicar a formação eficiente da emulsão (Barbosa, 2015).

Nesses tipos de amostra, o efeito de matriz se manifesta de maneira mais acentuada. Esse cenário leva à preferência por metodologias capazes de oferecer uma limpeza mais eficiente do extrato. O desafio reforça a necessidade de acoplar a extração a sistemas de separação avançados, como a cromatografia multidimensional (Sartore, 2024). A matriz complexa, portanto, inviabiliza a utilização de métodos de extração que sejam excessivamente simples, independentemente da sua sustentabilidade (Cardoso; Freitas, 2020).

5 DISCUSSÃO

A análise crítica dos resultados desta revisão demonstra que a evolução no preparo de amostras para análise de pesticidas enfrenta um desafio, pois a exigência de alta sensibilidade para cumprir padrões regulatórios de ultratraços (LOQ ultrabaixo) deve ser equilibrada com a sustentabilidade metodológica e a alta frequência analítica. O confronto entre as metodologias estabelecidas revela um detalhe importante no desempenho analítico, indicando que a SPE se

mantém como uma metodologia de referência robusta e eficiente para a triagem multirresíduo em matrizes hídricas. Contudo, a superioridade em sensibilidade para analitos altamente polares ou específicos é frequentemente alcançada por métodos de concentração especializados (liofilização). Por outro lado, as microtécnicas de extração (DLLME e SBSE) representam a principal tendência de desenvolvimento, pois atingem um desempenho analítico competitivo com a SPE, mas a superam no quesito impacto ambiental, oferecendo o benefício adicional de serem *solvent-free* na etapa de extração. A escolha da técnica ideal, todavia, depende de um balanço prático, no qual, frequentemente, a velocidade da DLLME é substituída pela maior capacidade de massa da SBSE, em função do objetivo da rotina laboratorial (Nunes, 2022).

Portanto, a evolução não implica a substituição total da SPE, mas sim a sua complementação e o seu desafio por metodologias que promovam a miniaturização e a redução drástica do consumo de solventes, mantendo o fator de pré-concentração necessário para atingir os LOQs exigidos

O principal desafio remanescente para todas as técnicas de pré-concentração é o efeito de matriz em amostras ambientais mais complexas, como as águas superficiais (Cardoso; Freitas, 2020). A presença de matéria orgânica na amostra é um fator que pode comprometer a seletividade e a precisão da quantificação. Essa situação exige etapas de limpeza mais rigorosas do que aquelas que a microextração manual consegue oferecer.

Neste ponto, a automação e a integração tecnológica ganham importância crítica (Maciel, 2022). A tendência atual aponta para o uso de sistemas *on-line*, como a SPE acoplada diretamente à instrumentação, e para a adoção de técnicas avançadas de separação, como a Cromatografia Multidimensional (Sartore, 2024). Esses recursos representam a solução final para a redução do efeito de matriz.

Os sistemas integrados conseguem combinar a eficiência da microextração com um poder de separação que assegura a pureza do pico analítico. Isso é vital, pois mantém a precisão nos níveis que a legislação exige, independentemente da complexidade da amostra de água (Sartore, 2024).

Em última análise, a agenda de pesquisa para os próximos anos é direcionada para a hibridização de tecnologias, buscando a máxima sustentabilidade (Soares, 2025). A inovação em materiais, como a utilização de nanomateriais de carbono e sorventes de base biológica (Hinz, 2021; Barbosa, 2015), é fundamental para aumentar a eficiência de extração, diminuindo o uso de solventes tóxicos. O rigor metodológico desta revisão, que resultou na seleção de 31 documentos relevantes (Seção 4.8.1), apesar da vasta literatura inicial, confirma

que a comunidade científica está focada em soluções que aliam o alto desempenho analítico à responsabilidade ambiental.

5.1. Sensibilidade analítica: relação entre LOQ e volume de amostra

O avanço na análise de pesticidas é marcado pelo paradoxo entre a exigência de LOQ ultrabaixos e a necessidade de métodos rápidos e minimamente invasivos (Menezes, 2019). A insuficiência da LLE e da SPE se torna evidente neste contexto. Embora a SPE consiga processar grandes volumes de amostra (100–1000 mL), o volume de eluição final elevado limita o Fator de Pré-Concentração (FPC) (Menezes, 2019).

As microtécnicas demonstram ser capazes de superar a limitação física das macro técnicas por meio da inversão da lógica volumétrica. Metodologias como a DLLME e a SBSE chegam a patamares parecidos de LOQ, utilizando apenas volumes de amostra situados entre 1 e 100 mL, visto que o volume da fase extratora é drasticamente reduzido para a escala de microlitros (Barbosa, 2015). A obtenção desse nível de eficiência está, todavia, ligada à otimização dos parâmetros físico-químicos; na DLLME, por exemplo, o pH e o efeito *salting-out* demandam controle rigoroso para assegurar que os analitos permaneçam na forma neutra, condição essencial para uma extração eficaz, embora seja uma etapa complexa para painéis multirresíduo (Barbosa, 2015).

A inovação na TF-SPME representa o expoente máximo da eficiência de volume. Graças à otimização da área de sorção e da cinética de extração, a TF-SPME assegura o alcance de alta frequência analítica, eliminando a dependência de um volume macroscópico de amostra para atingir a sensibilidade requerida (Braga, 2025).

5.2. Transição para solventes alternativos

O debate sobre a sustentabilidade é fundamental para discussões atuais, neste contexto, a investigação concentra-se na substituição dos solventes orgânicos que são voláteis e tóxicos pelos Solventes Eutéticos Profundos (DES). Esses compostos, que são frequentemente gerados a partir de componentes de baixo custo e toxicidade reduzida (a exemplo do cloreto de colina ou mentol) (Santos, 2021), surgem como uma alternativa promissora do setor. A aplicação de DESs na Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) possibilita a dispensa completa do solvente dispersor, conferindo à técnica maior limpeza e eficiência (Santos, 2021).

5.3. Superando o efeito de matriz e o futuro da automação

O desafio mais sério em águas ambientais complexas é o efeito de matriz, onde os componentes da amostra interferem na quantificação dos pesticidas, independentemente da técnica de extração utilizada (Cardoso; Freitas, 2020). Essa interferência, que se manifesta como supressão ou aumento do sinal na detecção por MS, é particularmente crítica em águas superficiais com alta carga orgânica (Cardoso; Freitas, 2020).

A solução para este problema não está na extração manual, mas na integração e automação do processo. A automação, como a SPE *on-line* ou a Microextração *on-line*, elimina a variabilidade da manipulação e garante a precisão no manuseio de microlitros (Maciel, 2022). Mais crucialmente, a automação permite o acoplamento de sistemas avançados.

A Cromatografia Multidimensional (como LC×LC ou GC×GC) (Sartore, 2024) surge como a solução possível para atenuar o efeito de matriz. A metodologia proporciona um poder de separação elevado, que se torna capaz de purificar o pico analítico dos interferentes da matriz, mesmo que o extrato obtido pela microextração esteja minimamente limpo. Desse modo, a união entre a Microextração eficaz, a automação instrumental e a separação multidimensional estabelecem uma nova referência analítica para a monitoração de ultratraços de pesticidas em matrizes aquosas.

5.4. O Fluxo da revisão e as limitações metodológicas

O processo de Revisão bibliográfica é, por si só, um resultado do estudo. A aplicação dos critérios de inclusão e exclusão na busca inicial (Apresentados na Seção 3.3) resultou na exclusão da maioria dos estudos identificados.

A exclusão de 148 estudos na triagem inicial (títulos e resumos) e de mais 27 estudos na leitura na íntegra (Seção 3.3) evidencia a dificuldade de encontrar estudos primários que se concentrem exclusivamente na análise de pesticidas em matrizes aquosas. A maioria dos artigos que não atenderam aos critérios focava em matrizes alimentícias (como *mel* e *maçã*) ou em processos de remediação e tratamento de água, e não em otimização do preparo de amostras para fins analíticos, justificando o *corpus* final de 31 documentos.

Toda revisão possui limitações em relação ao seu escopo. A limitação mais importante desta pesquisa está na impossibilidade de realizar uma análise estatística combinada dos resultados.

A grande diversidade de pesticidas, as diferentes matrizes aquosas (rio, subterrânea, potável) e os variados instrumentos de detecção (GC-MS, LC-MS/MS, etc.) utilizados nos 31 estudos primários impossibilitam a comparação estatística direta dos valores de LOQ. A comparação, portanto, foi conduzida de forma qualitativa e crítica, focando nas tendências e no desempenho relativo.

Propõe-se que estudos futuros realizem a avaliação objetiva dos métodos de extração (LLE, SPE, DLLME, SBSE) por meio de ferramentas métricas, utilizando o mesmo painel de pesticidas e a mesma matriz aquosa. Isso proporcionaria dados quantitativos robustos para a tomada de decisão laboratorial (Cardoso, 2016).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta Revisão Bibliográfica alcançou seu escopo ao confrontar as metodologias de preparo de amostras na matriz água, utilizadas para a análise de pesticidas. O estudo evidencia uma transição notória das macrotécnicas para as abordagens de miniaturização. O *corpus* da pesquisa analisada reforça que as microtécnicas (a exemplo de DLLME, SPME e SBSE) demonstram superioridade em relação às macrotécnicas (LLE e SPE) em custo-benefício e sustentabilidade. Tal superioridade é obtida pela drástica redução no consumo de solventes e pela otimização do tempo de preparo.

Somando a isso, o desempenho analítico, aferido pelos Limites de Quantificação (LQ), revela-se frequentemente competitivo nas microtécnicas, sobretudo quando há a integração de sorventes inovadores, o que, em última instância, consolida a miniaturização como o padrão de excelência na análise moderna.

Contudo, a revisão demonstrou que, para contaminantes altamente polares, como o glifosato, métodos de concentração especializados, especificamente a liofilização, são indispensáveis. Esta técnica se destacou por ser livre de solventes orgânicos na etapa de concentração e altamente eficiente na pré-concentração. A liofilização permitiu alcançar o menor LOQ ($0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$) para analitos polares, um nível de sensibilidade superior aos demais métodos avaliados.

As consequências da adoção da Microextração e dos métodos especializados, como liofilização, vão além do espaço do laboratório analítico, exercendo influência direta sobre o cumprimento das obrigações regulatórias. A possibilidade técnica de atingir LOQs na faixa de micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) é essencial. Tal precisão assegura a efetividade na vigilância dos padrões de segurança para água potável, protegendo, dessa forma, a saúde da população. Essa percepção se estabelece como um diferencial competitivo, permitindo aos laboratórios responderem às demandas crescentes de fiscalização que buscam monitorar contaminantes de surgimento recente (Menezes, 2019).

Sob o ponto de vista econômico, a conciliação entre a automação (Maciel, 2022) e a aplicação de metodologias verdes (Cardoso, 2016) desencadeia uma modificação na estrutura de custos operacionais. Apesar da instalação inicial de sistemas automatizados exigir um investimento considerável, o benefício financeiro a longo prazo é evidente.

A microextração, quando associada à automação, se consolida como uma estratégia que transforma a demanda por sustentabilidade em ganhos reais de eficiência econômica e de produtividade laboratorial.

Embora a implementação inicial de um sistema automatizado represente um investimento, a economia a longo prazo com a redução do consumo de solventes, a minimização dos custos de descarte de resíduos tóxicos e o aumento da frequência analítica justificam plenamente a transição. Esta relação custo-benefício reforça o argumento de que a sustentabilidade, quando bem aplicada, resulta em maior eficiência operacional.

A análise das tendências de inovação, combinada com o mapeamento dos desafios metodológicos existentes, demonstra a necessidade de se delinear uma agenda de pesquisa futura que seja direcionada à superação das limitações presentes. A prioridade para esta agenda deve ser a produção de estudos de caráter primário que disponibilizem dados comparativos e quantitativos de alta transparência. É imprescindível que essas investigações empreguem, de forma invariável, tanto a mesma matriz aquosa quanto um painel idêntico de pesticidas, permitindo, assim, que haja uma confrontação metodológica direta entre as diversas técnicas.

Nesse contexto, é possível identificar três direções estratégicas para avançar. Primeiramente, é crucial a validação de sorventes sustentáveis. Torna-se essencial investigar a estabilidade e a viabilidade de sorventes de base biológica e de baixo custo, como a cortiça ou polímeros naturais, quando integrados a sistemas automatizados de microextração. Este esforço visa legitimar a utilização de materiais que, além de sustentáveis, minimizem o custo operacional.

Segundamente, o foco da pesquisa deve ser sobre os modelos de automação *on-line*. A meta é viabilizar a alta frequência analítica e, conseqüentemente, diminuir o tempo total dedicado à análise.

Finalmente, faz-se necessária a implementação de uma Avaliação Métrica de Desempenho capaz de integrar indicadores estatísticos e operacionais, como reprodutibilidade, consistência dos resultados, eficiência de extração e custo por análise.

O emprego rigoroso destas ferramentas permitirá classificar e quantificar, de maneira objetiva, todas as metodologias de extração (LLE, SPE, DLLME, SBSE, liofilização) em uma amostra de água idêntica, fornecendo, assim, o suporte técnico para a tomada de decisão estratégica em laboratórios de monitoramento.

Em conclusão, o campo da Química Analítica avança em direção à hibridização tecnológica. Esta junção entre a microextração eficiente, a inovação em nanomateriais e a automação instrumental constitui uma solução capaz de garantir a segurança, a sustentabilidade e a capacidade de detecção, no nível de ultratraços analíticos, exigidos para o monitoramento ambiental na próxima década.

7 REFERÊNCIAS

- ACOSTA, R. H.; CIPRIANI-ÁVILA, E. S. **Determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) em amostras aquosas por HPLC-FLD com extração líquido-líquido por salting-out.** (2019): 95-110. Disponível em: <http://www.deboni.he.com.br/Periodico31.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- AVELLAR, A. A. d. S. **Determinação multirresíduo de agrotóxicos em água empregando SPE e UHPLC-MS/MS.** 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/23080>. Acesso em: 27 out. 2025.
- BARBOSA, F. H. F. **Desenvolvimento de método de amostragem de agrotóxicos em águas utilizando nanotubos de carbono e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-A4USLE/1/disserta__o_frederico_hayala_fernandes_barbosa.pdf. Acesso em: 5 nov. 2025.
- BARBOSA, S. C. **Desenvolvimento de métodos baseados na DLLME com demulsificante água para determinação multiresíduo de agrotóxicos e fármacos e produtos de cuida pessoal em amostras de água.** 2015. Tese (Doutorado em Química Tecnológica e ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015. Disponível em: <https://ppgqta.furg.br/dissertacoes-e-teses/113-publicacoes-de-2015/933-10596tese-sergiane-caldas-barbosa>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- BRAGA, C. P. **Desenvolvimento de metodologia de alta frequência analítica para determinação de pesticidas multiclasse em água de plantação de arroz por microextração em fase sólida de filme fino.** 2025. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2025. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/265327/PQMC1154-D.pdf?sequence=-1>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).** Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.* Diário Oficial da União: Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).** Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. *Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.* Diário Oficial da União: Brasília, DF, 7 abr. 2008.
- BRASIL. **Ministério da Saúde.** Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. *Estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.* Diário Oficial da União: Brasília, DF, 7 maio 2021.
- CANCILLIER, M. **Uso de microextração adsortiva em barra (BA μ E) para a extração de agrotóxicos e contaminantes emergentes em amostras de mananciais e**

determinação por HPLC-DAD. 2018. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/198287/PQMC0891-D.pdf?sequence=-1>. Acesso em: 5 nov. 2025.

CARDOSO, L. V. **Desenvolvimento de métodos analíticos verdes para determinação de multiresíduos de agrotóxicos, fármacos e produtos de cuidado pessoal em amostras de água.** 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016. Disponível em: <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000011318.pdf>. Acesso em: 2 nov. 2025.

CARDOSO, J. M.; FREITAS, S. S. **Avaliação do efeito de matriz na quantificação dos agrotóxicos parationa metílica, folpet e mirex em água por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC/ECD).** Brazilian Journal of Development, [S. l.], v. 6, n. 12, p. 98803–98816, 2020. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/21741>. Acesso em: 5 nov. 2025.

CARVALHO, R. R. R. **Validação de um método simples e rápido para quantificação de praguicidas organoclorados (OCPs) em amostras ambientais utilizando microextração em gota e quantificação por CG-MS: aplicação na degradação de OCPs utilizando nanocompostos.** 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufvjm.edu.br/items/0a2dac66-baf6-4a18-a7f2-71e01e196dd5>. Acesso em: 5 nov. 2025.

EL-GAWAD H. A. **Validation method of organochlorine pesticides residues in water using gas chromatography–quadruple mass.** *Water Science*, 30(2), 96–107, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/citedby/10.1016/j.wsj.2016.10.001?scroll=top&needAccess=true>. Acesso em 5 nov. 2025.

HARO, R. A. G. **Novo método para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em água usando DI-SPME-GC/MS e estudo de remediação com eficientes nanomateriais.** (2018). Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/items/5986c575-3014-4966-aa8d-888ebadb7de7>. Acesso em: 5 nov. 2025.

HINZ, J. S. **Explorando o uso de barras de cortiça em BAμE: determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC/ECD.** 2021. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/227102/PQMC0999-D.pdf?sequence=-1>. Acesso em: 5 nov. 2025.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** DOQ-CGCRE-008. Brasília: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2020.

- KUROWSKA-SUSDORF, A.; ZWIERZDZYNSKI, M.; BEVANDA, A. M.; TALIC, S.; IVANKOVIC, A.; PŁOTKA-WASYLKA, J. **Green analytical chemistry: Social dimension and teaching**. Trends in Analytical Chemistry, v. 111, p. 185-196, 2019.
- LEAL-ACOSTA, M. L.; BASTIDAS-BASTIDAS, P. d. J.; CRUZ-ACEVEDO, E.; AGUILAR-JIMÉNEZ, E. E.; PEREA-DOMÍNGUEZ, X. P.; MARTÍNEZ-ÁLVAREZ, I. G.; LEYVA-MORALES, J. B. **Pesticides in water and sediments of Chacahua-Pastoria Lagoon System, Oaxaca Coast, Mexico**. Science of the Total Environment, v. 174, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X2101211X>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- LÓPEZ-VÁZQUEZ, J.; PÉREZ-MAYÁN, L.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, V.; CELA, R.; RODRÍGUEZ, I. **Direct, automated and sensitive determination of glyphosate and related anionic pesticides in environmental water samples using solid-phase extraction on-line combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, v. 1687, p. 463697, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967322008883>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- MACIEL, E. V. S. **Sistemas automatizados integrando preparo de amostra, cromatografia líquida e espectrometria de massas como uma ferramenta analítica eficiente e ambientalmente amigável**. 2022. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. doi:10.11606/T.75.2022.tde-24032022-143732. Acesso em: 5 nov. 2025.
- MANDAL P., GUPTA R., PATHAK S., MANISHA, SRIVASTAVA A., KAUR G. **Quantitative and Qualitative Profiling and Extraction of Acephate Pesticide Residues in Soil and Water using SOLLE and LLE Coupled with Multidimensional Chromatographic Techniques and UV-Visible Spectroscopy**. Journal of Indian Academy of Forensic Medicine. 2024;46(2):277-282. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.48165/jiafm.2024.46.2.17>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- MENEZES, M. G. G. **Desenvolvimento de um método multirresíduos de agrotóxicos em águas de abastecimento do estado do Ceará usando LC-MS/MS-SPE**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/59884>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- MOURABIT F., MHAMED A., ELHOUSSEN A., MOURABIT N. **Single-drop microextraction application for the rapid and sensitive determination of endosulfan and its metabolites in water samples**. E3S Web of Conferences, 2024. Disponível em: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2024/32/e3sconf_iccr2023_04005/e3sconf_iccr2023_04005.html. Acesso em: 5 nov. 2025.
- NASCIMENTO, R. F. do; CLECIUS, A.; BARBOSA, P.; SILVA, V. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260.%20>. Acesso em: 04/12/2025

- NUNES, G. L. **QuEChERS e MEFS: Técnicas de preparo de amostras para análise cromatográfica de resíduos de pesticidas em água e alimentos**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/69976/3/2022_tcc_glnunes.pdf. Acesso em: 5 nov. 2025.
- PINTO, E.; SOARES, A. G.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. **Quantitative analysis of glyphosate, glufosinate and AMPA in irrigation water by in situ derivatization–dispersive liquid–liquid microextraction combined with UPLC-MS/MS**. *Analytical Methods*, v. 10, p. 554–561, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ay/c7ay02722b#!divAbstract>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- PIRES, N.L.; ARAÚJO, E.P.d.; MUNIZ, D.H.d.F.; OLIVEIRA FILHO, E.C.; CALDAS, E.D. **An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil**, *Science of The Total Environment*, Volume 875, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723011154>. Acesso em: 27 out. 2025.
- PIRES, N.L.; ARAÚJO, E.P.d.; MUNIZ, D.H.d.F.; OLIVEIRA FILHO, E.C.; CALDAS, E.D. **Pesticides in Ground and Surface Water from the Rio Preto Hydrographic Basin, an Important Agricultural Area in the Midwestern Region of Brazil**. *Water* **2025**, 17, 1186. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/17/8/1186>. Acesso em: 27 out. 2025.
- PRAJAPATI, S.; CHALLIS, J. K.; JARDINE, T. D.; BRINKMANN, M. **Levels of pesticides and trace metals in water, sediment, and fish of a large, agriculturally-dominated river**. *Chemosphere*, v. 308, pt. 1, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653522027291>. Acesso em: 5 nov. 2025.
- RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. **Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar**. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007. DOI: 10.1590/S010
- RICKERT D. A., SINGH V., THIRUKUMARAN M., GRANDY J. J., BELINATO J. R., LASHGARI M., PAWLISZYN J. **Comprehensive Analysis of Multiresidue Pesticides from Process Water Obtained from Wastewater Treatment Facilities Using Solid-Phase Microextraction**. *Environmental Science & Technology*, 2020. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.est.0c04875?ref=article_openPDF. Acesso em: 5 nov. 2025
- SARTORE, D. M. **Cromatografia líquida multidimensional para microextração e análise automatizada de canabinoides em fluidos biológicos**. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024. doi:10.11606/T.75.2024.tde-25102024-111834. Acesso em: 5 nov. 2025.

- SCORZA JÚNIOR, R. P.; SILVA, J. P. **Potencial de contaminação da água subterrânea por pesticidas na Bacia do Rio Dourados, MS**. Embrapa, 2007. 20 p. (Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 17, p. 87–106). Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/252107>. Acesso em: 5 nov. 2025
- SERESHTI, H.; SERAJ, M.; SOLTANI, S.; NODEH, H. R.; SHOJAAEE ALIABADI, M. H.; TAGHIZADEH, M. **Development of a sustainable dispersive liquid–liquid microextraction based on novel hydrophobic and hydrophilic natural deep eutectic solvents for the analysis of multiclass pesticides in water**. Microchemical Journal, v. 178, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X22000546?via%3Dihub>. Acesso em 5 nov. 2025.
- SOARES, M. A. S. C. **Avaliação de tecnologias de microextração alternativas para monitorização e controle da qualidade da água-aplicação aos pesticidas organofosforados**. 2025. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2025. Disponível em: https://repositorio.ulisboa.pt/bitstream/10400.5/101891/1/TM_Maria_Soares.pdf. Acesso em: 5 nov. 2025.
- WU, X. L.; MENG, L.; WU, Y.; LUK, Y.-Y.; MA, Y.; DU, Y. **Evaluation of graphene for dispersive solid-phase extraction of 11 triazine herbicides and 5 neonicotinoid insecticides from water**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, n. 9, p. 1903–1911, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/RgmwwccGdDj8yxzJrWxxrRx/>. Acesso em: 5 nov. 2025.