

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir  
de 07/06/2026



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

**Sabrina dos Santos Ferreira**

**SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NATURAIS (NADES):  
PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA  
DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

São José do Rio Preto  
2024

**Sabrina dos Santos Ferreira**

**SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NATURAIS (NADES):  
PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA  
DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez  
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Clairmont F. L. Gomes

São José do Rio Preto  
2024

F383s Ferreira, Sabrina dos Santos  
Solventes eutéticos profundos naturais (NADES): preparo, caracterização e aplicação na determinação de contaminantes inorgânicos em amostras ambientais / Sabrina dos Santos Ferreira. -- São José do Rio Preto, 2024  
100 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto  
Orientador: Mario Henrique Gonzalez  
Coorientador: Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

1. Química analítica. 2. Química Verde. 3. Preparo de amostras. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

## **IMPACTO SOCIAL**

A pesquisa desenvolvida nesta tese converge com os objetivos de desenvolvimento sustentável da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas - ONU (2021), destacando-se os objetivos: número dois - fome zero e agricultura sustentável; número seis - água potável; e número doze - consumo e produção responsáveis.

## **SOCIAL IMPACT**

The research developed in this thesis aligns with the seventeen sustainable development goals of the United Nations - UN 2030 Agenda (2021), highlighting the goals: number two - zero hunger and sustainable agriculture; number six - drinking water; and number twelve - responsible consumption and production.

**Sabrina dos Santos Ferreira**

**SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NATURAIS (NADES):  
PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA  
DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez  
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto  
Orientador

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edilene Cristina Ferreira  
UNESP – Câmpus Araraquara

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup>. Clarice Dias Britto do Amaral  
UFPR – Curitiba

Prof. Dr. Geórgia Christina Labuto Araújo  
UNIFESP – Câmpus Diadema

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luana Novaes Santos  
UESC – Ilhéus

São José do Rio Preto  
07 de junho de 2024

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar meu agradecimento à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" campus São José do Rio Preto, ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), ao Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos (INCT-DATREM), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e às instituições e organizações que tornaram este trabalho possível ao fornecer infraestrutura e recursos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez, pela dedicada orientação, disponibilidade, e sobretudo pelo apoio incondicional durante todo esse período. Agradeço também ao Prof. Dr. Paulo Clairmont F. L. Gomes pela coorientação e apoio à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Thiago Burgo pelas excelentes contribuições à pesquisa.

À Embrapa, especialmente à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rita de Araújo Nogueira, pelo apoio e infraestrutura disponibilizada para execução do trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Inovação em Química Analítica Verde (GIQAV), especialmente Rafaela Silva Lamarca e Leandro dos Santos Silva pela parceria e conhecimentos compartilhados. Ao Floriatan Santos Costa pela parceria e fundamentais contribuições à pesquisa.

Aos meus pais, o meu imenso obrigada, pelo amor e apoio incondicional dedicados a mim.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e torcida direcionados às minhas conquistas. Principalmente à minha prima Madiane, da qual o carinho e as palavras de incentivo sempre me deram muita força.

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização desta etapa da minha formação profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O desenvolvimento de solventes verdes é um exemplo dos esforços para a produção de novos materiais sustentáveis com base nos princípios da Química Analítica Verde (GAC). Os solventes eutéticos profundos naturais (NADES) e os solventes eutéticos profundos à base de aminoácidos (AADES) são uma nova possibilidade de misturas, caracterizados pela baixa toxicidade, biodegradabilidade e simplicidade de preparação que tem apresentado uma diversidade de aplicações na Química e especialmente no preparo de amostras. Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de dois novos métodos de preparo de NADES e AADES: por agitação e por rotaevaporação. Foram preparados NADES à base de ácido cítrico/xilitol/água e ácido cítrico/ácido málico/água na proporção em massa de 42:13:45 (% m m<sup>-1</sup>) e AADES à base de ácido cítrico/ $\beta$ -alanina/água na proporção em massa de 43,75:12,5:43,75 (% m m<sup>-1</sup>). A presença de ligações de hidrogênio, que caracterizam a formação do solvente, foi evidenciada por análises de espectroscopia de infravermelho (IV). Algumas propriedades físico-químicas foram avaliadas como, densidade, viscosidade, ponto de fusão e polaridade e observou-se que os métodos de preparo empregados foram capazes de modular a viscosidade desses NADES e AADES em decorrência da perda de água durante o processo. Esta composição de solventes NADES e AADES também foi utilizada no preparo de amostra de solo, lodo e sedimento. O método de extração assistida por micro-ondas (MAE) com detecção por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) foi otimizado por um planejamento fatorial Doehlert que indicou uma condição ótima de extração de 140°C por 50 min com a razão m/V de 60:1 utilizando os solventes à base de xilitol e de  $\beta$ -alanina para extração de As e Cd. Neste trabalho também foi apresentada a comparação entre cinco diferentes métricas (NEMI, GAPI, *Analytical Eco Scale*, AGREE e WAC) de avaliação das características ambientalmente amigáveis de três métodos de preparo de amostras de material vegetal (MAE, UAE e MW-AD) empregando NADES e ácido nítrico como solventes extratores de analitos inorgânicos. Com exceção do NEMI, todas as ferramentas utilizadas, com diferentes níveis de complexidade, mostraram-se úteis para avaliar e comparar o verde dos métodos de preparo das amostras de acordo com os objetivos do avaliador, e foram capazes de incluir os principais princípios da GAC.

**Palavras chave:** Química Analítica Verde. AADES. Preparo de amostras. Elementos tóxicos. ICP-MS.

## ABSTRACT

The development of green solvents is an example of efforts to produce new sustainable materials based on the principles of Green Analytical Chemistry (GAC). Natural deep eutectic solvents (NADES) are a new possibility of fluids, characterized by low toxicity, biodegradability and simplicity of preparation that have presented a diversity of applications in Chemistry and especially in sample preparation. In this work, two new methods of preparation of NADES and AADES were developed: by stirring and by rotary evaporation. NADES were prepared based on citric acid/xylitol/water and citric acid/malic acid/water in a mass ratio of 42:13:45 (% m m<sup>-1</sup>) and AADES based on citric acid/ $\beta$ -alanine/water in the mass ratio of 43.75:12.5:43.75 (% m m<sup>-1</sup>). The presence of hydrogen bonds, which characterize the formation of the solvent, was evidenced by infrared (IR) spectroscopy analyses, some physical-chemical properties were evaluated, such as density, viscosity, freezing point and polarity, and it was observed that the preparation methods employed are able to modulate the viscosity of these NADES and AADES due to the loss of water during the process. This composition of NADES and AADES solvents was also used in the preparation of soil, sludge and sediment sample. The method of microwave assisted extraction (MAE) with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was optimized by a Doehlert factorial design that indicated an optimal extraction condition of 140°C for 50 min with the m/V ratio of 60:1 using xylitol or  $\beta$ -alanine based solvent for extraction of As and Cd. This work also presents a comparison between five different metrics (NEMI, GAPI, Analytical Eco Scale, AGREE and WAC) for evaluating the environmentally friendly characteristics of three methods of preparing samples of plant material (MAE, UAE and MW-AD) using NADES and nitric acid as extractor solvents for inorganic analytes. With the exception of NEMI, all the tools used, with different levels of complexity, proved to be useful to evaluate and compare the greenness of sample preparation methods, according to the evaluator's objectives, and were able to include the main principles of GAC.

**Keywords:** Green Analytical Chemistry. AADES. Sample preparation. Toxic elements. ICP-MS.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Trabalhos publicados entre 2019 e 2024 empregando NADES no preparo de amostra para determinação elementar reportados pelo WoS.....	24
<b>Tabela 2</b> - Dados sobre a composição dos NADES e AADES preparados.....	30
<b>Tabela 3</b> - Pontos de fusão dos componentes e dos solventes preparados por três métodos.....	37
<b>Tabela 4</b> - Valores de densidade e viscosidade experimentais (média $\pm$ desvio padrão, n=3) dos NADES e AADES a temperatura de 24°C.....	40
<b>Tabela 5</b> - Valores de Et (30) e $\lambda_{\max}$ para NADES e AADES preparados por diferentes métodos.....	42
<b>Tabela 6</b> - Informações operacionais dos métodos de preparo de NADES e AADES empregados.....	43
<b>Tabela 7</b> - Matriz do planejamento fatorial do tipo Doehlert com os fatores e níveis avaliados.....	48
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros instrumentais para as análises de $^{75}\text{As}^+$ , $^{111}\text{Cd}^+$ e $^{52}\text{Cr}^+$ por ICP-MS.....	50
<b>Tabela 9</b> - Valores de referência (média $\pm$ desvio padrão) para os teores extraíveis atribuídos aos elementos determinados no material de referência de solo (RM-Agro E2002a, EMBRAPA).....	52
<b>Tabela 10</b> - Porcentagem de recuperação de As e Cd no material certificado de solo (RM-Agro E2002a) para otimização do método de preparo de amostra MAE utilizando AADES Ala-CA.....	53
<b>Tabela 11</b> - Porcentagem de recuperação de As e Cd no material certificado de solo (RM-Agro E2002a) para otimização do método de preparo de amostra MAE utilizando NADES Xyl-CA.....	54
<b>Tabela 12</b> - Porcentagem de recuperação de As e Cd no material certificado de solo (RM-Agro E2002a) para otimização do método de preparo de amostra MAE utilizando NADES MA-CA.....	55
<b>Tabela 13</b> - Matriz experimental do planejamento Doehlert e os valores das respostas múltiplas (RM) dos modelos selecionados para extração de As e Cd.....	57
<b>Tabela 14</b> - Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento Doehlert (nível de confiança de 95%) para AADES Ala-CA (2,5 mL min <sup>-1</sup> ).....	57
<b>Tabela 15</b> - Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento Doehlert (nível de confiança de 95%) para NADES MA-CA (2,0 mL min <sup>-1</sup> de He).....	58

<b>Tabela 16</b> - Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento Doehlert (nível de confiança de 95%) para NADES Xyl-CA (2,0 mL min <sup>-1</sup> de He).....	58
<b>Tabela 17</b> - Condições otimizadas pré-determinadas para MAE empregando NADES Xyl-CA (vazão gás He de 2,0 mL) ou AADES Ala-CA (vazão gás He de 2,5 mL) para extração de As e Cd e determinação simultânea por ICP-MS.....	61
<b>Tabela 18</b> - Concentrações de As e Cd (média ± desvio padrão, n=3) e recuperações empregando o método convencional (MW-AD) e o método otimizado (MAE) em material de referência utilizando NADES Xyl-CA e AADES Ala-CA.....	62
<b>Tabela 19</b> - Valores obtidos para os parâmetros analíticos do método de referência (MW-AD) e do método proposto MAE utilizando NADES Xyl-CA e AADES Ala-CA. .....	64
<b>Tabela 20</b> - Curvas de calibração obtidas para o método de referência (MW-AD) e para o método proposto MAE utilizando NADES Xyl-CA e AADES Ala-CA.....	64
<b>Tabela 21</b> - Concentrações de As e Cd (média ± incerteza, n=3) e recuperações empregando o método convencional (MW-AD) e o método otimizado (MAE) em material de referência certificado e em amostras reais utilizando NADES Xyl-CA e AADES Ala-CA.....	67

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Espectros ATR-FTIR dos reagentes iniciais e dos NADES e AADES preparados usando três diferentes métodos para (a) Xyl-CA, (b) MA-CA e (c) Ala-CA..... 32
- Figura 2** - Espectros ATR-FTIR comparando o NADES MA-CA preparado por agitação com aquecimento e os mesmos componentes apenas homogeneizados sob agitação..... 35
- Figura 3** - Curvas DSC para AADES Ala-CA obtido usando os diferentes métodos (A) agitação; (B) agitação/aquecimento e (C) rotaevaporação..... 36
- Figura 4** - Curva *Liquidus* para uma solução ideal de ácido cítrico/ácido málico 0,7;0,3 (fração molar) em função da fração molar de água..... 39
- Figura 5** - Gráficos de Pareto para os efeitos padronizados para recuperação de As e Cd (%) obtidos para MAE utilizando NADES Xyl-CA (He a 2,0 mL min<sup>-1</sup>)..... 59
- Figura 6** - Gráficos de Pareto para os efeitos padronizados para recuperação de As e Cd (%) obtidos para MAE utilizando AADES Ala-CA (He a 2,0 mL min<sup>-1</sup>)..... 59
- Figura 7** - Gráfico de contorno e superfície obtidos a partir do modelo matemático para recuperação de As e Cd (%) obtidos para MAE utilizando para AADES Ala-CA..... 60
- Figura 8** - Gráfico de contorno e superfície obtidos a partir do modelo matemático para recuperação de As e Cd (%) obtidos para MAE utilizando para NADES Xyl-CA..... 60
- Figura 9** - Comparação do perfil verde do método MAE empregando NADES Xyl-CA, Ala-CA e ácido nítrico como solventes extratores a partir da ferramenta AGREEprep.. 68
- Figura 10** - Esquema e pictograma da ferramenta NEMI.....74
- Figura 11** - Esquema e pictograma da ferramenta GAPI.....75
- Figura 12** - Esquema e pictograma da ferramenta AGREE.....77
- Figura 13** - Uso de NEMI para comparação dos perfis verde de três diferentes métodos de extração empregando NADES e ácido nítrico como solventes extratores..... 78
- Figura 14** – Uso de GAPI para comparação dos perfis verde de três diferentes métodos de extração empregando NADES e ácido nítrico como solventes extratores..... 79
- Figura 15** – Uso do AGREE para comparação dos perfis verde de três diferentes métodos de extração empregando o NADES (XYL-CA e MA-CA) e ácido nítrico como solventes extratores..... 81

**Figura 16** - Comparação dos perfis verdes obtidos utilizando a ferramenta WAC-12 RGB aplicada aos três diferentes métodos de extração, tendo como solventes extratores o NADES (XYL-CA e MA-CA) e o ácido nítrico..... 82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AADES:** Solvente eutético profundo à base de aminoácidos (do inglês, *amino acid-based deep eutectic solvent*)

**AADES Ala-CA:** AADES preparado a partir de ácido cítrico e  $\beta$ -alanina

**AGREE:** Métrica analítica de sustentabilidade (do inglês: *Analytical greenness metric*)

**AGREEprep:** Métrica analítica do preparo de amostra sustentável (do inglês: *Analytical greenness metric for sample preparation*)

**ANOVA:** Análise de variância (do inglês, *analysis of variance*)

**AOAC:** Associação Oficial de Químicos Analíticos (do inglês, *Association of official analytical chemists*)

**ATR-FTIR:** Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared*)

**DES:** Solvente eutético profundo (do inglês, *deep eutectic solvent*)

**DSC:** Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *differential scanning calorimetry*)

**Embrapa:** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

**GAPI:** Índice de procedimento analítico verde (do inglês, *Green analytical procedure Index*)

**GAC:** Química analítica verde (do inglês, *Green analytical chemistry*)

**GSP:** Preparo de amostra verde (do inglês, *Green sample preparation*)

**HBA:** Receptor de ligações de hidrogênio (do inglês, *hydrogen bond acceptor*)

**HBD:** Doador de ligações de hidrogênio (do inglês, *hydrogen bond donor*)

**ICP-OES:** Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*)

**ICP-MS:** Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, *inductively coupled plasma-mass spectrometry*)

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**KED:** Discriminação por Energia Cinética (do inglês, *kinetic energy discrimination*)

**MAE:** Extração assistida por radiação micro-ondas (do inglês, *microwave-assisted extraction*)

**MW-AD:** Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas (do inglês, *microwave assisted acid digestion*)

**NADES:** Solvente eutético profundo natural (do inglês, *natural deep eutectic solvent*)

**NADES AM-CA:** NADES preparado a partir de ácido cítrico e ácido málico

**NADES Xyl-CA:** NADES preparado a partir de ácido cítrico e xilitol

**NEMI:** Índice Nacional de Métodos Ambientais (do inglês, *National Environmental Methods Index*)

**QV:** Química verde

**RPq:** Relacionado à voltagem aplicada às hastes do quadrupolo

**R%:** Porcentagem de recuperação

**RF:** Potência de radiofrequência (do inglês, *radiofrequency power*)

**RGB:** Vermelho, verde e azul (do inglês, *red, green, blue*)

**RM-Agro E2002a:** Material de referência de solo arenoso produzido pela Embrapa

**UAE:** Extração assistida por ultrassom (do inglês, *ultrasound-assisted extraction*)

**WAC:** Química analítica Branca (do inglês, *White analytical chemistry*)

**WoS:** *Web of Science*

## SUMÁRIO

<b>1 CAPÍTULO I .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
1.2.1 <b>Objetivo Geral .....</b>	18
1.2.2 <b>Objetivos Específicos.....</b>	18
1.2.2.1 <b>Objetivos Específicos Capítulo III .....</b>	18
1.2.2.2 <b>Objetivos Específicos Capítulo IV .....</b>	18
1.2.2.3 <b>Objetivos Específicos Capítulo V .....</b>	18
<b>2 CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Química Analítica Verde .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Solventes Eutéticos Profundos Naturais .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 NADES no preparo de amostras para determinação elementar.....</b>	<b>23</b>
<b>3 CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DE NOVOS MÉTODOS VERDES DE PREPARO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NATURAIS E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Introdução.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Materiais e Método .....</b>	<b>29</b>
3.2.1 <b>Reagentes .....</b>	29
3.2.2 <b>Preparo por Agitação sem Aquecimento .....</b>	29
3.2.3 <b>Preparo por Rotaevaporação .....</b>	30
3.2.4 <b>Preparo por Agitação com Aquecimento.....</b>	30
3.2.5 <b>Caracterização dos NADES e AADES.....</b>	31
<b>3.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>32</b>
3.3.1 <b>Característica Eutética e Propriedades Físico-químicas.....</b>	32
3.3.2 <b>Avaliação Ecológica.....</b>	42
<b>3.4 Conclusões Parciais.....</b>	<b>43</b>

<b>4 CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DE NADES E AADES EM MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS AMBIENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS POR ICP-MS.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Introdução.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2 Materiais e Método .....</b>	<b>46</b>
4.1.1 Materiais, Reagentes e Amostras .....	46
4.1.2 Preparo de Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES).....	46
4.1.3 Otimização Multivariada do Método MAE Utilizando NADES e AADES como Solventes Extratores.....	47
4.2.4 Digestão Ácida Assistida por Micro-ondas (MW-AD).....	49
4.1.5 Determinação Elementar por ICP-MS.....	49
4.2.6 Parâmetros de Desempenho.....	50
4.2.7 Avaliação Ecológica.....	51
<b>4.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
4.3.1 Otimização e Aplicação de Método Verde de Preparo de Amostra Empregando NADES e AASDES.....	51
4.3.2 Parâmetros de Desempenho.....	61
4.3.3 Avaliação Ecológica.....	68
<b>4.4 Conclusões Parciais .....</b>	<b>68</b>
<b>5 CAPÍTULO V - AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE OU CONDIÇÃO AMIGÁVEL AO MEIO AMBIENTE DE PROCEDIMENTOS USANDO NADES NO PREPARO DE AMOSTRAS VEGETAIS: COMPARAÇÃO DE CINCO MÉTRICAS VERDES.....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Introdução .....</b>	<b>70</b>
<b>5.2 Materiais e Método .....</b>	<b>72</b>
5.2.1 Reagentes e Amostras .....	72
5.2.2 Preparação do NADES.....	72
5.2.3 Digestão Ácida Assistida por Micro-Ondas (MW-AD) .....	73
5.2.4 Extração Assistida por Ultrassom (UAE) com NADES.....	73
5.2.5 Extração Assistida por Micro-Ondas (MAE) com NADES.....	73
5.2.6 Métricas para Avaliação da Sustentabilidade de Métodos Analíticos.....	74
<b>5.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>78</b>
<b>5.4 Conclusões Parciais .....</b>	<b>83</b>

<b>6 CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO E DESAFIOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE A – EXPRESSÃO PARA A SOLUBILIDADE IDEAL DERIVADA A PARTIR DO POTENCIAL QUÍMICO.....</b>	<b>100</b>

# 1 CAPÍTULO I

## 1.1 Introdução

Diferentes metodologias e estratégias analíticas têm sido desenvolvidas para superar limitações relacionadas à determinação química e ao preparo de amostras, especialmente para análise elementar de concentrações em nível traço e em amostras de alta complexidade como as matrizes ambientais (SOARES DA SILVA BURATO, 2020).

Dentre essas metodologias se destacam os processos envolvendo os princípios da Química Analítica Verde, que priorizam a manipulação mínima das amostras, a redução e substituição de reagentes e solventes, emprego de fontes energéticas mais eficientes, menor risco ao analista e reduzida geração de resíduos químicos (ARMENTA; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2008). O desenvolvimento de solventes verdes é um exemplo da produção de novos materiais sustentáveis com base nos princípios da Química Analítica Verde (GAC, do inglês, *Green Analytical Chemistry*), sendo inclusive um dos principais objetivos dessa área científica (GHANDI, 2014; PACHECO-FERNÁNDEZ; PINO, 2019)

O interesse no desenvolvimento de solventes sustentáveis se dá pela busca por substituir os solventes derivados de petróleo e de elevada periculosidade, considerando a, atualmente, inevitável utilização de solventes no preparo de amostras, etapa crítica e ainda essencial para a disponibilização de analitos de matrizes sólidas ou com considerável teor de matéria orgânica dissolvida (CVJETKO BUBALO et al., 2015; ESPINO et al., 2016).

Os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês *Deep Eutectic Solvents*) têm se mostrado como uma nova e promissora classe de solvente verde com notável diversidade de aplicações, especialmente na análise química, com potencial relevante para o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para determinação elementar eficazes e sustentáveis.

Neste contexto, o presente estudo concentrou-se no desenvolvimento de novos métodos de preparo de solventes eutéticos profundos naturais (NADES) e do uso desses solventes no desenvolvimento de métodos analíticos de preparo de amostras. Esta tese está estruturada em seções que apresentam os resultados de três trabalhos alinhados ao objetivo geral desta pesquisa. Primeiramente, no **CAPÍTULO III** é discutido o desenvolvimento de novos métodos de preparo de NADES e de solventes eutéticos profundos à base de aminoácidos (AADES). Em seguida, no **CAPÍTULO IV**, é descrito um método de extração assistida por micro-ondas usando solventes NADES e AADES

aplicado no preparo de amostra de solo, lodo e sedimento. Por fim, no **CAPÍTULO V**, é apresentada uma avaliação do uso de diferentes ferramentas métricas verde (Índice Nacional de Métodos Ambientais (NEMI, do inglês *National Environmental Methods Index*), Índice de procedimento analítico verde (GAPI, do inglês *Green analytical procedure Index*), *Analytical Eco-Scale*, AGREE e Química analítica Branca (WAC, do inglês *White Analytical Chemistry*) aplicadas para avaliação de três métodos de preparo de amostras de tecido vegetal para determinação de elementar.

## 6 CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO E DESAFIOS FUTUROS

O desenvolvimento de metodologias analíticas que priorizem procedimentos que garantam a adequação aos critérios de sustentabilidade mantendo elevado desempenho analítico, representa o ponto chave para o progresso da química analítica na atualidade. Os solventes eutéticos profundos apresentam inúmeras vantagens como solventes verdes e podem contribuir para a resolução de desafios analíticos atuais e futuros.

Neste trabalho dois novos métodos de preparo de NADES e AADES, por agitação sem aquecimento e por rotaevaporação, foram desenvolvidos e avaliados. A caracterização dos NADES à base de ácido cítrico/xilitol/água e ácido cítrico/ácido málico/água na proporção em massa de 42:13:45 (% m m<sup>-1</sup>) e AADES à base de ácido cítrico/ $\beta$ -alanina/água na proporção em massa de 43,75:12,5:43,75 (% m m<sup>-1</sup>) apresentaram o perfil dos espectros de infravermelho semelhante aos NADES e AADES preparados pelo método de referência com agitação e aquecimento, apresentando uma leve mudança para os solventes preparados pelo método de rotaevaporação. O mesmo comportamento foi observado para as medidas de viscosidade e ponto de fusão obtidos, indicando que o método por rotaevaporação foi capaz de modular essas propriedades desses NADES e AADES em decorrência da perda de água durante o processo. Estes solventes estão sendo avaliados para extração de contaminantes e proposição de seu uso para o preparo de amostras.

O emprego desses solventes em extração assistida por radiação micro-ondas (MAE) foi otimizado para o preparo de amostra de solo. Os resultados obtidos a partir das condições de extração otimizadas demonstraram a eficiência de NADES e AADES na extração de As e Cd em solo. Além de evidenciar o potencial desses solventes para o desenvolvimento de métodos em acordo com a GAC mantendo a eficiência analítica com a geração de resíduo biodegradável e maior segurança ao analista e ao meio ambiente.

Ainda, a aplicação de cinco ferramenta métricas para avaliação e comparação do verde de métodos de preparo de amostras empregando NADES confirmou o caráter verde desses procedimentos mesmo com ferramentas mais criteriosas. Além disso, foi possível obter um panorama sobre a aplicação e eficácia de diferentes métricas verdes na avaliação da sustentabilidade de métodos de preparo de amostras.

Os métodos apresentados e as estratégias de avaliação de sustentabilidade exploradas nesta tese representam avanços significativos no âmbito do emprego de

solventes eutéticos profundo no preparo de amostra que contribuem em termos de versatilidade e eficácia para o desempenho analítico atrelado à sustentabilidade – critérios essenciais para o desenvolvimento e progresso da Química Analítica Verde. A elucidação dos mecanismos de interação entre os componentes para a formação dos NADES assim como do mecanismo de interação entre NADES e analitos elementares, bem como dos fatores envolvidos na interação NADES-amostra, são etapas para estudos futuros necessários para implementação desses solventes de forma eficaz no preparo de amostras.

**REFERÊNCIAS**

ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; MCKENZIE, Katy J.; OBI, Stephen U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.l.], v. 51, n. 4, p. 1280-1282, 27 jun. 2006. DOI:10.1021/je060038c. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/je060038c>. Acesso em: 25 maio 23.

ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; MUNRO, Helen L.; RASHEED, Raymond K.; TAMBYRAJAH, Vasuki. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. **Chemical Communications**, [S.l.], n. 19, p. 2010-2011, 2001.

DOI:10.1039/b106357j. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=b106357j>. Acesso em: 25 maio 23.

ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K.; TAMBYRAJAH, Vasuki. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, [S.l.], n. 1, p. 70-71, 26 nov. 2003.

DOI:10.1039/b210714g. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=b210714g>. Acesso em: 15 dez. 22.

AL-AMMAR, Assad S.; REITZNEROVÁ, Eva; BARNES, Ramon M. Feasibility of using beryllium as internal reference to reduce non-spectroscopic carbon species matrix effect in the inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) determination of boron in biological samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S.l.], v. 54, n. 13, p. 1813–1820, 1999. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00124-X. Acesso em: 20 maio. 2024.

ALTAMASH, Tausif; NASSER, Mustafa S.; ELHAMARNAH, Yousef; MAGZOUB, Musaab; ULLAH, Ruh; QIBLAWEY, Hazim; APARICIO, Santiago; ATILHAN, Mert. Gas solubility and rheological behavior study of betaine and alanine based natural deep eutectic solvents (NADES). **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 256, p. 286–295, 2018. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2018.02.049. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732217361342>. Acesso em: 23 out. 2022.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: principles and practice.

**Chem. Soc. Rev.**, [S.l.], v. 39, n. 1, p. 301-312, 2010. DOI:10.1039/b918763b.

Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=B918763B>. Acesso em: 15 dez. 23.

ANASTAS, Paul T. Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology Development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 29, n. 3, p. 167-175, set. 1999. DOI:10.1080/10408349891199356. Disponível em:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408349891199356>. Acesso em: 14 dez. 2022.

ANSCHAU, Kellen F.; ENDERS, Michele S.P.; SENGER, Caroline M.; DUARTE, Fabio A.; DRESSLER, Valderi L.; MULLER, Edson I. A novel strategy for medical foods digestion and subsequent elemental determination using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, [S.l.], v. 147, p. 1055-1060, 2019. DOI:10.1016/j.microc.2019.04.009. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X18315042>. Acesso em: 29 mar. 22.

AOAC. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Em: LATIMER, G. W. (org.). **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 20. ed. Rockville: AOAC International, 2016. p. 18.

ARAÚJO, Geórgia C. L.; GONZALEZ, Mário H.; FERREIRA, Antônio G.; NOGUEIRA, Ana Rita A.; NÓBREGA, Joaquim A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00164-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854702001647> Acesso em: 28 mar. 2022.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; LAGUARDIA, M. de. Green Analytical Chemistry. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 27, n. 6, p. 497-511, jun. 2008. DOI: [doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003](https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003). Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016599360800109X>. Acesso em: 22 jun. 22.

ASH, Christopher; TEJNECKÝ, Václav; BORŮVKA, Luboš; DRÁBEK, Ondřej. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, [S.l.], v. 187, p. 18-30, abr. 2016. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2016.01.009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772216300092>. Acesso em: 26 maio 23.

BENVENUTTI, Laís; ZIELINSKI, Acácio Antonio Ferreira; FERREIRA, Sandra Regina Salvador. Which is the best food emerging solvent: il, DES or NADES?. **Trends in Food Science & Technology**, [S.l.], v. 90, p. 133-146, ago. 2019. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.06.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.003>. Acesso em: 18 maio 23.

BEZERRA, Marcos Almeida; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; NOVAES, Cleber Galvão; SANTOS, Ana Maria Pinto dos; VALASQUES, Gisseli Souza; CERQUEIRA, Uillian Mozart Ferreira da Mata; ALVES, Juscelia Pereira dos Santos. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. **Talanta**, [S.l.], v. 194, p. 941-959, mar. 2019. DOI:10.1016/j.talanta.2018.10.088. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018311354>. Acesso em: 13 maio 24.

BILLIARD, Kayla M.; DERSHEM, Amanda R.; GIONFRIDDO, Emanuela. Implementing Green Analytical Methodologies Using Solid-Phase Microextraction: A Review. **Molecules** 2020, Vol. 25, Page 5297, [S.l.], v. 25, n. 22, p. 5297, 2020. DOI: 10.3390/MOLECULES25225297. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/22/5297/htm>. Acesso em: 28 mar. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 454, de de 01 de novembro de 2012**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. 2012.

CARVALHO, Marllon Santos De; MOREIRA, Raner Moacir; RIBEIRO, Kátia Daniela; ALMEIDA, Alex Magalhães De. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, [S.l.], v. 1, n. 3, p. 37–41, 2017. DOI: 10.22571/ACTABRA13201758. Disponível em:

<http://revistas.ufcg.edu.br/ActaBra/index.php/actabra/article/view/58>. Acesso em: 18 maio. 2024.

CHEMAT, Fareeda; ANJUM, Hirra; SHARIFF, Azmi Md; KUMAR, Perumal; MURUGESAN, Thanabalan. Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea +l-arginine) deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 218, p. 301–308, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.062. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732215310631>. Acesso em: 5 dez. 2022.

CHOI, Young Hae; VAN SPRONSEN, Jaap; DAI, Yuntao; VERBERNE, Marianne; HOLLMANN, Frank; ARENDS, Isabel W. C. E.; WITKAMP, Geert Jan; VERPOORTE, Robert. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? **Plant Physiology**, [S.l.], v. 156, n. 4, p. 1701–1705, 2011. DOI: 10.1104/PP.111.178426. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/156/4/1701/6108881>. Acesso em: 8 maio. 2022.

CHRISTOFOROU, Vasileios; MANOUSHI, Natalia; ZACHARIS, Constantinos K.; ANTHEMIDIS, Aristidis. A green flow-batch liquid phase microextraction lab-in-syringe platform based on natural deep eutectic solvents for toxic metal determination. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [S.l.], v. 39, p. 101567, jun. 2024. DOI:10.1016/j.scp.2024.101567. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352554124001426>. Acesso em: 16 jun 24.

COSTA, Floriatan Santos; MOREIRA, Luana Santos; SILVA, Alisson Moreira; SILVA, Rafael J.; DOS SANTOS, Mayara Padovan; DA SILVA, Erik Galvão Paranhos; GRASSI, Marco Tadeu; GONZALEZ, Mario Henrique; AMARAL, Clarice D. B. Natural deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction in the medicinal herb sample preparation and elemental determination by ICP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S.l.], v. 109, p. 104510, 2022. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104510. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157522001284>. Acesso em: 16 ago. 2022.

CUNHA, Sara C.; FERNANDES, José O. Extraction techniques with deep eutectic solvents. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 105, p. 225-239, ago. 2018. DOI:10.1016/j.trac.2018.05.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993618301183>. Acesso em: 26 maio 23.

BUBALO, Marina Cvjetko; VIDOVIĆ, Senka; REDOVNIKOVIĆ, Ivana Radojčić; JOKIĆ, Stela. Green solvents for green technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.l.], v. 90, n. 9, p. 1631-1639, 5 mar. 2015. Wiley. DOI:10.1002/jctb.4668. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.4668>. Acesso em: 08 ago. 23.

DAI, Yuntao; VAN SPRONSEN, Jaap; WITKAMP, Geert Jan; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 766, p. 61–68, 2013. a. DOI: 10.1016/j.aca.2012.12.019. Disponível em: DOI:10.1016/j.aca.2012.12.019. Acesso em: 04 maio. 23.

DAI, Yuntao; WITKAMP, Geert-Jan; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Natural Deep Eutectic Solvents as a New Extraction Media for Phenolic Metabolites in *Carthamus tinctorius* L. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 85, n. 13, p. 6272-6278, 11 jun. 2013. DOI:10.1021/ac400432p. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac400432p>. Acesso em: 15 dez. 22.

DAI, Yuntao; WITKAMP, Geert-Jan; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 187, p. 14-19, nov. 2015. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.123. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814615004951>. Acesso em: 15 dez. 22.

DAMILANO, Giacomo; LAITINEN, Antero; WILLBERG-KEYRILÄINEN, Pia; LAVONEN, Tiina; HÄKKINEN, Riina; DEHAEN, Wim; BINNEMANS, Koen; KUUTTI, Lauri. Effects of thiol substitution in deep-eutectic solvents (DESS) as solvents for metal oxides. **RSC Advances**, [S.l.], v. 10, n. 39, p. 23484-23490, 2020. DOI:10.1039/d0ra03696j. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D0RA03696J>. Acesso em: 26 maio 23.

DE LA GUARDIA, Miguel; GARRIGUES, Salvador. Chapter 1: Past, Present and Future of Green Analytical Chemistry. **RSC Green Chemistry**, [S.l.], n. 66, p. 1–18, 2020. DOI: 10.1039/9781788016148-00001. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9781788015370-00001/978-1-78801-537-0>. Acesso em: 28 mar. 2022.

ELIK, Adil; DOĞAN, Bünyamin; DEMIRBAŞ, Ahmet; HAQ, Hameed Ul; SANAUULLAH; ALTUNAY, Nail. Investigation of use of hydrophilic/hydrophobic NADESs for selective extraction of As(III) and Sb(III) ions in vegetable samples: air assisted liquid phase microextraction and chemometric optimization. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 451, p. 139538, set. 2024. DOI:10.1016/j.foodchem.2024.139538. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814624011889>. Acesso em: 16 jun. 24.

ESPINO, Magdalena; FERNÁNDEZ, María de Los Ángeles; GOMEZ, Federico J.V.; SILVA, María Fernanda. Natural designer solvents for greening analytical chemistry. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 76, p. 126-136, fev. 2016. DOI:10.1016/j.trac.2015.11.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993615300959>. Acesso em: 15 dez. 22.

FAROOQ, Muhammad Qamar; ABBASI, Nabeel Mujtaba; ANDERSON, Jared L. Deep eutectic solvents in separations: methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1633, p. 461613, dez. 2020. DOI:10.1016/j.chroma.2020.461613. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967320308876>. Acesso em: 8 dez. 22.

FERREIRA, Sérgio L.C; SANTOS, Walter N.L dos; QUINTELLA, Cristina M; B NETO, Benício; BOSQUE-SENDRA, Juan M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review. **Talanta**, [S.l.], v. 63, n. 4, p. 1061-1067, jul. 2004. DOI:10.1016/j.talanta.2004.01.015. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914004000384>. Acesso em: 17 ago. 22.

GABER, Yasser; TÖRNVALL, Ulrika; KUMAR, M. A.; ALI AMIN, Magdy; HATTI-KAUL, Rajni. HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool): A tool for profiling safety, health and environmental impacts of liquid chromatography methods. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 13, n. 8, p. 2021–2025, 2011. DOI: 10.1039/C0GC00667J. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/gc/c0gc00667j>. Acesso em: 28 mar. 2022.

GAŁUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław M.; KONIECZKA, Piotr; NAMIEŚNIK, Jacek. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 37, p. 61-72, jul. 2012. DOI:10.1016/j.trac.2012.03.013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993612001525>. Acesso em: 28 mar. 22.

GAŁUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław; NAMIEŚNIK, Jacek. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 50, p. 78-84, out. 2013. DOI:10.1016/j.trac.2013.04.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993613001234>. Acesso em: 24 maio 23.

GAMAL, Mohammed; NAGUIB, Ibrahim A.; PANDA, Dibya Sundar; ABDALLAH, Fatma F. Comparative study of four greenness assessment tools for selection of greenest analytical method for assay of hyoscine N-butyl bromide. **Analytical Methods**, [S.l.], v. 13, n. 3, p. 369–380, 2021. DOI: 10.1039/D0AY02169E. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ay/d0ay02169e>. Acesso em: 28 mar. 2022.

GARCÍA, Gregorio; ATILHAN, Mert; APARICIO, Santiago. An approach for the rationalization of melting temperature for deep eutectic solvents from DFT. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v. 634, p. 151-155, ago. 2015. DOI:10.1016/j.cplett.2015.06.017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261415004352>. Acesso em: 15 dez. 22.

GHANDI, Khashayar. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, [S.l.], v. 04, n. 01, p. 44-53, 2014. DOI:10.4236/gsc.2014.41008. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/gsc.2014.41008>. Acesso em: 22 maio 23.

NOVAES, Cleber G.; FERREIRA, Sergio L.C.; H.S. NETO, João; SANTANA, Fernanda A. de; PORTUGAL, Lindomar A.; GOICOECHEA, Héctor C. A Multiple Response Function for Optimization of Analytical Strategies Involving Multi-elemental Determination. **Current Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 94-101, 7 mar. 2016. DOI:10.2174/1573411011666150722220335. Disponível em: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&iissn=1573-4110&volume=12&issue=2&page=94>. Acesso em: 20 maio 24.

GONZALEZ, Mário H.; SOUZA, Gilberto B.; OLIVEIRA, Regina V.; FORATO, Lucimara A.; NÓBREGA, Joaquim A.; NOGUEIRA, Ana Rita A. Microwave-assisted

digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, [S.l.], v. 79, n. 2, p. 396–401, 2009. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2009.04.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914009002896> Acesso em: 28 mar. 2022.

GUARDIA, Miguel de La. An integrated approach of analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 10, n. 6, p. 429–437, 1999. DOI: 10.1590/S0103-50531999000600002. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/jbchs/a/yNPwnBfMztPhSxmXw7fdChj/?lang=en>. Acesso em: 14 dez. 2022.

GUIMARÃES, Taciana G. S.; ANDRADE, Daniel F.; SANTANA, Ana P. R.; MOSER, Poliana; FERREIRA, Sabrina S.; MENEZES, Iohanna M. N. R.; AMARAL, Clarice D. B.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H. Mixture design and physicochemical characterization of amino acid-based DEEP eutectic solvents (AADES) for sample preparation prior to elemental analysis. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 345, p. 117887, 2022. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.117887. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016773222102612X> Acesso em: 23 out. 2022.

GUTIÉRREZ, María C.; FERRER, María L.; MATEO, C. Reyes; MONTE, Francisco del. Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures. **Langmuir**, [S.l.], v. 25, n. 10, p. 5509-5515, 23 abr. 2009. DOI:10.1021/la900552b. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la900552b>. Acesso em: 22 maio 20.

HARTMAN, R.; HELMY, R.; AL-SAYAH, M.; WELCH, Christopher J. Analytical Method Volume Intensity (AMVI): A green chemistry metric for HPLC methodology in the pharmaceutical industry. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 13, n. 4, p. 934–939, 2011. DOI: 10.1039/C0GC00524J. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez87.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2011/gc/c0gc00524j>. Acesso em: 10 jan. 2022.

HESSEL, Volker; TRAN, Nam Nghiep; ASRAMI, Mahdiah Razi; TRAN, Quy Don; VAN DUC LONG, Nguyen; ESCRIBÀ-GELONCH, Marc; TEJADA, Jose Osorio; LINKE, Steffen; SUNDMACHER, Kai. Sustainability of green solvents – review and perspective. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 410–437, 2022. DOI: 10.1039/D1GC03662A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/gc/d1gc03662a>. Acesso em: 5 dez. 2022.

INMETRO. **Orientação sobre validação de Métodos Analíticos**. Rio de Janeiro, Brasil: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2020.

KALYNIUKOVA, Alina; HOLUŠA, Jaroslav; MUSIOLEK, David; SEDLAKOVA-KADUKOVA, Jana; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna; ANDRUCH, Vasil. Application of deep eutectic solvents for separation and determination of bioactive compounds in medicinal plants. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 172, p. 114047, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114047. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669021008128>. Acesso em: 29 mar. 2022.

- KEITH, Lawrence H.; GRON, Liz U.; YOUNG, Jennifer L. Green Analytical Methodologies. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 107, n. 6, p. 2695–2708, 2007. DOI: 10.1021/CR068359E. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068359e>. Acesso em: 28 mar. 2022.
- LAVILLA, I.; ROMERO, V.; COSTAS, I.; BENDICHO, C. Greener derivatization in analytical chemistry. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 61, p. 1-10, out. 2014. DOI: 10.1016/j.trac.2014.05.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993614001289>. Acesso em: 20 out. 23.
- LI, Xiaoxia; ROW, Kyung Ho. Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation. **Journal Of Separation Science**, [S.l.], v. 39, n. 18, p. 3505-3520, 22 ago. 2016. Wiley. DOI:10.1002/jssc.201600633. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.201600633>. Acesso em: 12 abr. 23.
- LLOMPART, Maria; CELEIRO, Maria; DAGNAC, Thierry. Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 116, p. 136-150, jul. 2019. DOI: 10.1016/j.trac.2019.04.029. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993619301219>. Acesso em: 14 dez. 22.
- LÓPEZ-LORENTE, Ángela I.; PENA-PEREIRA, Francisco; PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; ZUIN, Vânia G.; OZKAN, Sibel A.; PSILLAKIS, Eleftheria. The ten principles of green sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 148, p. 116530, 2022. DOI: 10.1016/J.TRAC.2022.116530. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993622000139>. Acesso em: 25 maio. 2024.
- LÓPEZ, Romina; D'AMATO, Roberto; TRABALZA-MARINUCCI, Massimo; REGNI, Luca; PROETTI, Primo; MARATTA, Ariel; CERUTTI, Soledad; PACHECO, Pablo. Green and simple extraction of free seleno-amino acids from powdered and lyophilized milk samples with natural deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 326, p. 126965, 2020. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2020.126965. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993622000139>. Acesso em: 16 jun. 2024.
- MARTINS, Mônia A. R.; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, [S.l.], v. 48, n. 7, p. 962–982, 2019. DOI: 10.1007/s10953-018-0793-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0793-1>. Acesso em: 23 out. 2021.
- MOREIRA, Luana S.; SANTANA, Ana P. R.; COSTA, Floriatan S.; VERA, Josiane B.; GONZALEZ, Mario H.; DA SILVA, Erik G. P.; AMARAL, Clarice D. B. Enhanced extraction of arsenic and cadmium from environmental samples using a natural deep eutectic solvent and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. [S.l.], 2020. DOI: 10.1080/03067319.2020.1826460. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2020.1826460>. Acesso em: 23 out. 2022.
- NOWAK, Paweł Mateusz; WIETECHKA-POSŁUSZNY, Renata; PAWLISZYN, Janusz. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green

Analytical Chemistry and functionality. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 138, p. 116223, 2021. DOI: 10.1016/J.TRAC.2021.116223. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993621000455>. Acesso em: 28 mar. 2022.

OGIHARA, Wataru; AOYAMA, Takahiro; OHNO, Hiroyuki. Polarity Measurement for Ionic Liquids Containing Dissociable Protons. **Chemistry Letters**, [S.l.], v. 33, n. 11, p. 1414-1415, 2 out. 2004. DOI:10.1246/cl.2004.1414. Disponível em: <https://academic.oup.com/chemlett/article/33/11/1414/7385046>. Acesso em: 22 dez. 22.

OSOWSKA, Natalia; PADUSZYŃSKI, Kamil; MATCZUK, Magdalena; RUZIK, Lena. New solvents for metal extraction – NADES. Prediction and optimization of efficient extraction of selected metals by ICP-MS/MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S.l.], v. 36, n. 5, p. 946–953, 2021. DOI: 10.1039/DOJA00492H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ja/d0ja00492h>. Acesso em: 16 jun. 2024.

OSOWSKA, Natalia; RUZIK, Lena. New potentials in the extraction of trace metal using natural deep eutectic solvents (NADES). **Food Analytical Methods**, [S.l.], v. 12, n. 4, p. 926–935, 2019. DOI: 10.1007/S12161-018-01426-Y/FIGURES/5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-018-01426-y>. Acesso em: 16 jun. 2024.

PACHECO-FERNÁNDEZ, Idaira; PINO, Verónica. Green solvents in analytical chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S.l.], v. 18, p. 42–50, 2019. DOI: 10.1016/J.COGSC.2018.12.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452223618301391>. Acesso em: 13 fev. 2022.

PATELI, Ioanna M.; THOMPSON, Dana; ALABDULLAH, Sahar S. M.; ABBOTT, Andrew P.; JENKIN, Gawen R. T.; HARTLEY, Jennifer M. The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 22, n. 16, p. 5476–5486, 2020. DOI: 10.1039/D0GC02023K. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D0GC02023K>. Acesso em: 13 jul. 2023.

PENA-PEREIRA, Francisco; TOBISZEWSKI, Marek; WOJNOWSKI, Wojciech; PSILLAKIS, Eleftheria. A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation. **Advances in Sample Preparation**, [S.l.], v. 3, p. 100025, 2022. DOI: 10.1016/J.SAMPRE.2022.100025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772582022000225>. Acesso em: 25 maio. 2024.

PENA-PEREIRA, Francisco; WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek. AGREE - Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020. DOI: 10.1021/ACS.ANALCHEM.0C01887/SUPPL\_FILE/AC0C01887\_SI\_001.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.0c01887>. Acesso em: 29 mar. 2022.

PŁOTKA-WASYLKA, J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index. **Talanta**, [S.l.], v. 181, p. 204–209, 2018. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2018.01.013. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018300195>. Acesso em: 28 mar. 2022.

PŁOTKA-WASYLKA, Justyna; RUTKOWSKA, Małgorzata; OWCZAREK, Katarzyna; TOBISZEWSKI, Marek; NAMIEŚNIK, Jacek. Extraction with environmentally friendly solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 91, p. 12–25, 2017. DOI: 10.1016/J.TRAC.2017.03.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993617300870>. Acesso em: 22 maio. 2024.

PŁOTKA-WASYLKA, Justyna; WOJNOWSKI, Wojciech. Complementary green analytical procedure index (ComplexGAPI) and software. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 23, n. 21, p. 8657–8665, 2021. DOI: 10.1039/D1GC02318G. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/gc/d1gc02318g>. Acesso em: 27 nov. 2022.

QIN, Hao; HU, Xutao; WANG, Jingwen; CHENG, Hongye; CHEN, Lifang; QI, Zhiwen. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. **Green Energy & Environment**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 8–21, 2020. DOI: 10.1016/J.GEE.2019.03.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468025718301432>. Acesso em: 14 dez. 2022.

RAHMAN, Md Sajjadur; ROY, Ranen; JADHAV, Balawanthrao; HOSSAIN, Md Nayeem; HALIM, Mohammad A.; RAYNIE, Douglas E. Formulation, structure, and applications of therapeutic and amino acid-based deep eutectic solvents: an overview. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 321, p. 114745, jan. 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114745. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220369877>. Acesso em: 07 abr. 22.

RASHID, Shahidah Nusailah; HIZADDIN, Haneef F.; HAYYAN, Adeeb; CHAN, Shee En; HASIKIN, Khairunnisa; RAZAK, Sarah Abdul; MOKHTAR, Mohd Istajib; AZIZAN, Muhammad Mokhzaini. A kinetic study of ex-situ soil remediation by nickel extraction using natural deep eutectic solvent. **Environmental Technology**, [S.l.], 2023. DOI: 10.1080/09593330.2023.2283093. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2023.2283093>. Acesso em: 16 jun. 2024.

REICHARDT, Christian. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 94, n. 8, p. 2319–2358, 1994. DOI: 10.1021/CR00032A005/ASSET/CR00032A005.FP.PNG\_V03. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00032a005>. Acesso em: 14 dez. 2022.

RUZIK, Lena; DYONIZIAK, Aleksandra. Natural Deep Eutectic Solvents as a Key Metal Extractant for Fractionation in Speciation Analysis. **Molecules** 2022, Vol. 27, Page 1063, [S.l.], v. 27, n. 3, p. 1063, 2022. DOI: 10.3390/MOLECULES27031063. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/3/1063>. Acesso em: 16 jun. 2024.

SAJID, Muhammad; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna. Green analytical chemistry metrics: A review. **Talanta**, [S.l.], v. 238, p. 123046, 2022. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2021.123046. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914021009681>. Acesso em: 28 mar. 2022.

SANTANA, Ana P. R.; ANDRADE, Daniel F.; GUIMARÃES, Taciana G. S.; AMARAL, Clarice D. B.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H. Synthesis of natural deep eutectic solvents using a mixture design for extraction of animal and plant samples prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, [S.l.], v. 216, p. 120956, 2020. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2020.120956. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914020302472>. Acesso em: 28 mar. 2022.

SANTANA, Ana P. R.; ANDRADE, Daniel F.; GUIMARÃES, Taciana G. S.; AMARAL, Clarice D. B.; OLIVEIRA, Andrea; NOGUEIRA D E, Ana R. A.; GONZALEZ, Mario H. Solventes eutéticos naturais profundos (nades) no preparo de amostras de rocha fosfática e suplemento mineral para determinação elementar por técnicas de plasma. **Química Nova**, [S.l.], v. 44, n. 6, p. 689–695, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170723. Disponível em: DOI:10.21577/0100-4042.20170723. Acesso em: 17 jun. 2024.

SANTANA, Ana P. R.; ANDRADE, Daniel F.; MORA-VARGAS, Jorge A.; AMARAL, Clarice D. B.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H. Natural deep eutectic solvents for sample preparation prior to elemental analysis by plasma-based techniques. **Talanta**, [S.l.], v. 199, p. 361–369, 2019. a. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.02.083. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914019302267>. Acesso em: 28 mar. 2022.

SANTANA, Ana P. R.; MORA-VARGAS, Jorge A.; GUIMARÃES, Taciana G. S.; AMARAL, Clarice D. B.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H. Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 293, p. 111452, 2019. b. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111452. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111452>. 28 mar. 2022.

SANTANA, Ana P. R.; NASCIMENTO, Patricia de Andrade; GUIMARÃES, Taciana G. S.; RIBEIRO MENEZES, Iohanna M. N.; ANDRADE, Daniel F.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H. (Re) thinking towards a sustainable analytical chemistry: Part I: Inorganic elemental sample treatment, and Part II: Alternative solvents and extraction techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 152, p. 116596, 2022. DOI: 10.1016/J.TRAC.2022.116596. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993622000796>. Acesso em: 14 dez. 2022.

SANTOS, Herick M.; COUTINHO, Janclei P.; AMORIM, Fábio Alan C.; LÔBO, Ivon P.; MOREIRA, Luana S.; NASCIMENTO, Madson M.; DE JESUS, Raildo M. Microwave-assisted digestion using diluted HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for macro and microelements determination in guarana samples by ICP OES. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 273, p. 159–165, 2019. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2017.12.074. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814617320459>. Acesso em: 28 mar. 2022.

SAVI, Lizandra Kamradt; CARPINÉ, Danielle; WASZCZYNSKYJ, Nina; RIBANI, Rosemary Hoffmann; HAMINIUK, Charles Windson Isidoro. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, [S.l.], v. 488, p. 40–47, 2019. DOI: 10.1016/J.FLUID.2019.01.025. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381219300391>. Acesso em: 5 dez. 2022.

SHIKOV, Alexander N. et al. The Ability of Acid-Based Natural Deep Eutectic Solvents to Co-Extract Elements from the Roots of *Glycyrrhiza glabra* L. and Associated Health Risks. **Molecules**, [S.l.], v. 27, n. 22, p. 7690, 2022. DOI: 10.3390/MOLECULES27227690/S1. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/22/7690/htm>. Acesso em: 16 jun. 2024.

SHISHOV, Andrey; BULATOV, Andrey; LOCATELLI, Marcello; CARRADORI, Simone; ANDRUCH, Vasil. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. **Microchemical Journal**, [S.l.], v. 135, p. 33–38, 2017. DOI: 10.1016/J.MICROC.2017.07.015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X17306203>. Acesso em: 22 jan. 2023.

SHISHOV, Andrey; POCHIVALOV, Aleksei; NUGBIENYO, Lawrence; ANDRUCH, Vasil; BULATOV, Andrey. Deep eutectic solvents are not only effective extractants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 129, p. 115956, 2020. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115956. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993620301850>. Acesso em: 28 mar. 2022.

THOMAS, Robert. **Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. [s.l.]: CRC Press, 2013.

TOBISZEWSKI, Marek; ORŁOWSKI, Aleksander. Multicriteria decision analysis in ranking of analytical procedures for aldrin determination in water. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1387, p. 116–122, 2015. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2015.02.009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967315002198>. Acesso em: 28 mar. 2022.

U.S. EPA. **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Revision 1. Washington, DC.

VAN AKEN, Koen; STREKOWSKI, Lucjan; PATINY, Luc. EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. **Beilstein Journal of Organic Chemistry** 2:3, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 3, 2006. DOI: 10.1186/1860-5397-2-3. Disponível em: <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/2/3>. Acesso em: 5 jan. 2023.

VINATORU, M.; MASON, T. J.; CALINESCU, I. Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 97, p. 159–178, 2017. DOI: 10.1016/J.TRAC.2017.09.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993617302091>. Acesso em: 29 mar. 2022.

WANG, Chao; LI, Shuo; SUN, Peng; YU, Zhao; YANG, Xue. Vortex-assisted hydrophobic natural deep eutectic solvent liquid-liquid microextraction for the removal of silver ions from environmental water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S.l.], v. 416, n. 4, p. 873–882, 2024. DOI: 10.1007/S00216-023-05073-Z/TABLES/5.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-023-05073-z>. Acesso em: 16 jun. 2024.

WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek; PENA-PEREIRA, Francisco; PSILLAKIS, Eleftheria. AGREEprep – Analytical greenness metric for sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 149, p. 116553, 2022. DOI: 10.1016/J.TRAC.2022.116553. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016599362200036X>. Acesso em: 25 maio. 2024.

YANG, Xiaofang; YAN, Caixia; SUN, Yiping; LIU, Yong; YANG, Shengchun; DENG, Qingwen; TAN, Zhiqiang; WEN, Xiaodong. Application of deep eutectic solvents in the pre-processing of atomic spectrometry analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 149, p. 116555, 2022. DOI: 10.1016/J.TRAC.2022.116555. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993622000383>. Acesso em: 14 dez. 2022.

YILMAZ, Erkan; SOYLAK, Mustafa. Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium (III/VI) in environmental samples. **Talanta**, [S. l.], v. 160, p. 680–685, 2016. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2016.08.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914016305744>. Acesso em: 14 dez. 2022.

YUAN, Ziwen; LIU, Hang; YONG, Wai Fen; SHE, Qianhong; ESTEBAN, Jesús. Status and advances of deep eutectic solvents for metal separation and recovery. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 24, n. 5, p. 1895-1929, 2022. DOI:10.1039/d1gc03851f. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D1GC03851F>. Acesso em: 26 maio 23.

ZHANG, Qinghua; VIGIER, Karine de Oliveira; ROYER, Sébastien; JÉRÔME, François. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 41, n. 21, p. 7108, 2012. DOI:10.1039/c2cs35178a. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=c2cs35178a>. Acesso em: 20 maio 2020.