

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 15/12/2024.

Thais Rodrigues

Preparo e aplicação de líquido iônico magnético na microextração líquido-líquido dispersiva para a determinação de retardantes de chama polibromados presentes em amostras de lodo de esgoto.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

Co-orientador: Prof. Dr. Josias de Oliveira Merib

Araraquara

2023

R696p

Rodrigues, Thais

Preparo e aplicação de líquido iônico magnético na microextração líquido-líquido dispersiva para a determinação de retardantes de chama polibromados presentes em amostras de lodo de esgoto / Thais Rodrigues. -- Araraquara, 2023

81 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Paulo Clairmont Feitosa de Gomes

Coorientador: Josias de Oliveira Merib

1. Líquidos iônicos. 2. Pirolise. 3. Desreguladores endócrinos. 4. Preparo de amostras (Química). 5. Cromatografia a gás. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Impacto potencial desta pesquisa

A presente pesquisa apresenta contribuições significativas para o estudo de detecção e quantificação dos diferentes retardantes de chama polibromados (PBDEs), os quais são categorizados como compostos químicos emergentes (CECs) devido à sua elevada persistência ambiental. A miniaturização dos métodos de preparo de amostra tem como propósito a redução na quantidade de amostra utilizada, enquanto a incorporação do líquido iônico magnético (MIL) proporciona a diminuição do uso de solventes orgânicos e tempo de extração, aplicando os princípios da química verde e facilitando etapa de separação da fase extratora da amostra analisada. Ao realizar a associação da utilização do MIL com a técnica de cromatografia gasosa com detector de massas e pirolisador integrado ao sistema de injeção (Py-CG/MS), é possível lograr conhecimento acerca da compatibilidade entre estes temas para uma nova metodologia eficiente na extração, detecção e quantificação de PBDES em matrizes de ambientais.

Potential impact of this research

This research presents significant contributions to the study of detection and quantification of different polybrominated flame retardants (PBDEs), which are categorized as emerging chemical compounds (CECs) due to their high environmental persistence. The miniaturization of sample preparation methods aims to reduce the amount of sample used, while the incorporation of magnetic ionic liquid (MIL) leads to a decrease in the use of organic solvents and extraction time, applying the principles of green chemistry and facilitating the separation step of the extracting phase from the analyzed sample. By combining the use of MIL with the gas chromatographic technique with mass spectrometry detector and pyrolyzer integrated into the injection system (Py-GC-MS), it is possible to gain knowledge about the compatibility between these elements for a new efficient methodology in the extraction, detection, and quantification of PBDEs in environmental matrices.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA
DISSERTAÇÃO:

"Preparo e aplicação de líquido iônico magnético na microextração
líquido- líquido dispersiva para a determinação de retardantes de
chama polibromados presentes em amostras de lodo de esgoto."

AUTORA: THAÍS RODRIGUES

ORIENTADOR: PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela
Comissão Examinadora:



Documento assinado digitalmente
PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES
Data: 15/12/2023 14:56:33-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP -
Araraquara



Documento assinado digitalmente
WANEISSA MELCHERT MATTOS
Data: 15/12/2023 15:23:04-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. WANEISSA MELCHERT MATTOS (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Exatas / Universidade de São Paulo/ Câmpus Piracicaba



Documento assinado digitalmente
CINTIA DUARTE DE FREITAS MILAGRE
Data: 15/12/2023 15:09:43-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. CÍNTIA DUARTE DE FREITAS MILAGRE (Participação Virtual)
Departamento de Bioquímica e Química Orgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 15 de dezembro de 2023

Instituto de Química - Câmpus de Araraquara -
Rua Prof. Francisco Degni, 85, 14800060, Araraquara - São Paulo
<http://www.iq.unesp.br/#/pos-graduacao/quimica-2/CNPJ>:
48.031.918/0027-63.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Thais Rodrigues

Nome em citações bibliográficas: RODRIGUES, T.; RODRIGUES, THAIS

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica. Rua Prof. Francisco Degni, 55, Quitandinha. 14800900 - Araraquara, SP - Brasil - Caixa-postal: 355.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2021 – 2023 - Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. Título: Preparo e aplicação de líquido iônico magnético na microextração líquido-líquido dispersiva para a determinação de retardantes de chama polibromados presentes em amostras de lodo de esgoto. Orientador: Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes. Coorientador: Josias de Oliveira Merib. Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil. Grande Área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química analítica e Cromatografia.

2014 – 2021 - Graduação em Licenciatura em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2009 – 2010 - Curso técnico/profissionalizante em Técnico em Química. Colégio Diocesano La Salle São Carlos, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2011 – 2014 - Auxiliar técnico de laboratório. FAI. UFSCar (Fundação de apoio Institucional Científico e Tecnológico na Universidade Federal de São Carlos).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

Martins, G. H.; Rodrigues, T.; Lamarca, R. S.; Ayala-Duran, S. C.; Silva, B. F.; Gomes, P. C. F. L. Continuous removal of caffeine in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass bioreactor: identification of transformation products. 2023.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

IV Workshop online INCT-DATREM. Título do trabalho: Síntese, caracterização e aplicação de líquido iônico magnético na determinação de contaminantes emergentes, 2021.

V Workshop INCT-DATREM. Título do trabalho: Síntese de líquido iônico magnético e aplicação no preparo de amostras. 2022.

VI Workshop INCT-DATREM. Título do trabalho: Determination of polybrominated flame retardants in sludge samples using magnetic ionic liquids and PY-GC-MS, 2023.

46^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Título do trabalho: Determination of polybrominated flame retardants in sludge samples using magnetic ionic liquids and PY-GC-MS", 2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me iluminar e permitir que eu chegasse onde estou. Trilhar este caminho só foi possível com o apoio, energia e força de várias pessoas, a quem dedico este projeto de vida. Especialmente à minha mãe Aparecida Luzinete Freitas da Silva por todas as lições que me proporcionou. Sou grata pelo amor e apoio incondicional. Quero expressar minha eterna gratidão ao meu marido Evandro Wesley da Costa, por sempre estar ao meu lado, me aconselhando em todos os momentos e por me apoiar em todas as minhas decisões e ideias malucas. Agradeço a minha irmã, Tamiris Rodrigues Sgobbi, a minha sobrinha Letícia Rodrigues Sgobbi e meu cunhado Deike Sgobbi, por todo o incentivo e os momentos de tranquilidade. Um agradecimento especial para a minha cachorra Kyra, por todos os momentos de brincadeira e carinho.

Um agradecimento especial ao meu orientador, o Professor Paulo Claimont Feitosa de Lima Gomes. Além de ser meu orientador, é um grande amigo. Sou grata por sua fé constante em mim, por sua orientação exemplar, fundamentada em um alto nível de rigor científico. Aprecio sua constante e frutífera dedicação, bem como sua visão crítica e oportuna. Seu incansável empenho, embora desafiador de maneira saudável, enriqueceu cada etapa do trabalho realizado. A sua orientação foi de grande importância para o meu crescimento profissional.

Agradeço ao meu coorientador, Josias de Oliveira Merib, por todo seu ensinamento e por toda a sua disponibilidade mesmo com a distância. Suas correções e sugestões, foram essenciais para tornar este trabalho melhor.

Quero expressar minha gratidão à Bianca Ferreira da Silva, uma grande amiga e a pessoa ao qual me incentivou a entrar na vida acadêmica e sempre me proporcionou muita ajuda e motivação para enfrentar todos os desafios, desde a graduação e até o momento atual. Muitos dos conhecimentos que tenho hoje foi graças a sua dedicação e boa vontade em me ensinar, muito obrigada por me transmitir a paixão pela espectrometria de massas. Muito obrigada por me encorajar mesmo morando em outro país.

À Karen Chibana, amiga que fiz durante a graduação e embarcou comigo no sonho da pós-graduação. Obrigada pelo companheirismo diário no laboratório e na vida. Você tornou os dias de trabalho muito mais leves e divertidos. Obrigada por me ajudar em todos os momentos que precisei. Obrigada por todo apoio ao longo desta caminhada. Dividimos os sonhos, as alegrias

e as dificuldades juntas. Obrigada por me transmitir tanta paz e tranquilidade e muito obrigada por embarcar em minhas risadas sem motivo, obrigada por tudo!

Aos amigos do grupo de pesquisa Saidy e Gabriel e os amigos do departamento, Guilherme Isquibola, Lucas Silva, Caio César, Thais Betone, Caroline Prudencio e Evilim Martinez ao pessoal do NDCON, Kalliny, Lilian, João Pedro e Hernán, nós passamos mais tempo juntos do que em nossa casa, com a nossa família. Conviver com vocês ao longo desses dois anos foi sensacional. Muito obrigada por toda forma de ajuda, pela companhia durante um café, pelas inúmeras conversas e risadas. Vocês são muito especiais e tornam o trabalho muito mais agradável. Agradeço à Vanda, dona da cantina do IQ, por todo o carinho prestado desde a graduação.

As alunas de iniciação científica Letícia e Iara pela colaboração vocês são ótimas e excelentes profissionais e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

Agradeço a Ana Claudia Rubio minha professora de inglês que me ajudou em diversos momentos e por todos os ensinamentos.

As minhas amigas Ana, Vanessa, Paola e Vitória, obrigada por sempre me escutarem e por todas as reuniões nas quais me ajudaram a relaxar nos momentos mais difíceis da minha vida. A minha grande amiga Nathalia Cristina que mesmo com a distância na qual moramos sempre estava ao meu lado.

Por fim, o meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

Quero expressar minha gratidão ao Instituto de Química da UNESP-Araraquara e ao programa de pós-graduação em química, que proporcionaram ensinamentos valiosos, uma educação pública de alta qualidade e diversas oportunidades ao longo do meu percurso acadêmico. Agradeço igualmente a todos os meus professores, que compartilharam seu conhecimento comigo e desempenharam um papel fundamental na minha formação. Por fim, agradeço ao órgão de fomento na qual “O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Processo 161860/2021-4”.

Agradeço à banca de avaliação, que aceitou participar e contribuir para o sucesso deste trabalho.

“Ninguém pode voltar atrás e fazer um novo
começo. Mas qualquer um pode recomeçar e
fazer um novo fim.”

Chico Xavier

RESUMO

Algumas classes de substâncias são classificadas como compostos químicos emergentes (CECs), uma vez que são encontradas em diversos tipos de amostras, incluindo amostras ambientais como água e esgoto. Os CECs são caracterizados pela elevada persistência ambiental e pela falta de legislação para o seu controle e monitoramento. Para determinar esses contaminantes, geralmente são usadas técnicas de cromatografias acopladas à espectrometria de massas. Entretanto, geralmente são necessárias técnicas de preparação de amostras previamente à análise instrumental as quais se apresentam como estratégia viável neste tipo de análise. Nesse contexto, destaca-se a importância da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), pois permite reduzir o volume da amostra e dos solventes. Atualmente, diferentes solventes tem sido empregados incluindo líquidos iônicos magnéticos (MILs) os quais apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos líquidos iônicos possuindo respostas adicionais aos campos magnéticos devido à incorporação de um componente paramagnético na estrutura química. Portanto, o uso de MIL no DLLME simplifica o procedimento excluindo a etapa de centrifugação. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi preparar um líquido iônico magnético (MIL) e aplicá-lo na DLLME como solvente de extrator, a fim de analisar retardantes de chama éter difenil polibromados (PBDEs) em amostras de lodo de esgoto por GC/MS. O PBDE 8, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153 foram selecionados, e a amostra foi introduzida no GC/MS usando um pirolisador. Os parâmetros DLLME e de introdução de amostra foram otimizados usando um planejamento fatorial multivariado. O MIL preparado foi o $([P_{66614}^+]_2[MnCl_4^{2-}])$ e caracterizado por UV-Vis, infravermelho (FTIR), Raman e Análise térmica. No método cromatográfico foi utilizado um pirolisador na etapa de introdução da amostra (Py-GC-MS), as condições de injeção foram otimizadas em abordagens multivariadas por Box-Behnken usando três variáveis. A condição ideal alcançada foi temperatura de 220 °C, tempo de pirólise de 0,6 min e o volume de injeção de 9,00 µL. As condições otimizadas da DLLME por delineamento composto central (CCD) foram 10 mg de MIL, 3,00 µL de acetonitrila (ACN) como solvente dispersor e um tempo de extração de 120 s com volume de amostra de 8,50 mL. As condições otimizadas para Py e DLLME permitiram a separação adequada de PBDEs em amostras de lodo, sem a etapa de centrifugação. Obteve-se os valores de precisão entre 0,11 % e 12,5 % com limite de detecção (LOD) de 44,4 µg L⁻¹ PBDE 28, 16,9 µg L⁻¹ PBDE 47 e PBDE 99, 33,0 µg L⁻¹ PBDE 100 e 375 µg L⁻¹ PBDE 153. Foi possível quantificar o PBDE 28 na amostra de lodo de esgoto presente na concentração de 800 µg L⁻¹. O método desenvolvido se mostrou eficiente para a extração de todos os PBDEs de compostos estudados e o líquido iônico magnético se mostrou preciso quando associado à técnica de DLLME.

Palavras-chave: líquido iônico magnético; contaminantes emergentes; PBDE; DLLME; cromatografia gasosa; pirolisador.

ABSTRACT

Some classes of substances are classified as emerging chemical compounds (CECs) because they are found in various types of samples, including environmental samples like water and sewage. CECs are characterized by high environmental persistence and a lack of legislation for their control and monitoring. To determine these contaminants, chromatographic techniques coupled with mass spectrometry are commonly used. However, sample preparation techniques are often required prior to instrumental analysis, which are a viable strategy in this type of analysis. In this context, the importance of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) stands out because it allows reducing the sample and solvent volume. Currently, different solvents have been employed, including magnetic ionic liquids (MILs), which have physicochemical properties similar to ionic liquids and exhibit additional responses to magnetic fields due to the incorporation of a paramagnetic component into their chemical structure. Therefore, the use of MIL in DLLME simplifies the procedure by excluding the centrifugation step. Thus, the aim of this research was to prepare a magnetic ionic liquid (MIL) and apply it in DLLME as an extraction solvent to analyze polybrominated diphenyl ether flame retardants (PBDEs) in sewage sludge samples by GC/MS. PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, and PBDE 153 were selected, and the sample was introduced into GC/MS using a pyrolyzer. DLLME and sample introduction parameters were optimized using a multivariate factorial design. The prepared MIL was $([P_{66614}^+])_2[MnCl_4^{2-}])$ and characterized by UV-Vis, infrared (FTIR), Raman, and thermal analysis. In the chromatographic method, a pyrolyzer was used in the sample introduction stage (Py-GC-MS), and the injection conditions were optimized using a Box-Behnken multivariate approach with three variables. The ideal condition reached was a temperature of 220°C, pyrolysis time of 0.6 minutes, and an injection volume of 9.00 μL . The optimized conditions for DLLME using a central composite design (CCD) were 10 mg of MIL, 3.00 μL of acetonitrile (ACN) as the dispersing solvent, and an extraction time of 120 seconds with a sample volume of 8.50 mL. The optimized Py and DLLME conditions allowed for the proper separation of PBDEs in sludge samples without the centrifugation step. Precision values ranged from 0.11% to 12.5% with a detection limit (LOD) of 44.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PBDE 28, 16.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PBDE 47 and PBDE 99, 33.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PBDE 100, and 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PBDE 153. It was possible to quantify PBDE 28 in the sewage sludge sample at a concentration of 800 $\mu\text{g L}^{-1}$. The developed method proved to be efficient for the extraction of all the studied PBDE compounds, and the magnetic ionic liquid showed accuracy when combined with the DLLME technique.

Keywords: magnetic ionic liquid; emerging contaminants; PBDE; DLLME; gas chromatography; pyrolyzer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Índice de atendimento esgoto no ano de 2020 com as porcentagens regionais.	18
Figura 2. Estrutura plana das moléculas de PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153.	21
Figura 3. Semelhança entre as estruturas dos hormônios tireoidianos e a estrutura base dos PBDEs.	22
Figura 4. Ilustração da parte interna do pirolisador com a porta amostra nas posições inicial e de análise.	25
Figura 5. Principais estruturas de ânions e cátions mais utilizados nos ILs e MILs.	28
Figura 6. Delineamento composto central sendo $k=3$ e axiais $\sqrt{3}$. As bolas azuis são a parte cúbica, as bolas verdes representam os pontos axiais e a bola vermelha representa o ponto central.	32
Figura 7. Distribuição espacial dos pontos experimentais de um planejamento Box-Behnken para otimização de $k=3$	33
Figura 8. Ilustração do processo de DLLME usando o MIL como solvente extrator. a) Amostra aquosa fortificada com $500 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em MeOH. b) Adição do MIL na amostra diluído em ACN. c) Amostra turva após 120 segundos de agitação manual. d) Recolhimento do MIL contendo os analitos de interesse com o auxílio do ímã de neodímio.	40
Figura 9. Foto do reagente trihexiltetradecilfosfônio (precursor IL), o MIL ($[\text{P}_{6,6,6,14}^+][\text{MnCl}_4^{2-}]$) preparado e sua estrutura descrita por Santos 2013.	46
Figura 10. Comparação dos espectros UV-Vis do precursor trihexiltetradecilfosfônio $[\text{P}_{6,6,6,14}^+][\text{Cl}^-]$ (linha preta) e do MIL sintetizado ($[\text{P}_{6,6,6,14}^+][\text{MnCl}_4^{2-}]$).	47
Figura 11. Espectro de FTIR do MIL (linha vermelha) e dos seus precursores (trihexiltetradecilfosfônio linha preta e o sal cloreto de manganês (linha azul). (Resolução espectral: 4 cm^{-1} FTIR).	48
Figura 12. Espectro Raman do MIL (linha vermelha) e de seus precursores (trihexiltetradecilfosfônio linha preta e o sal cloreto de manganês linha azul). (Resolução espectral: 4 cm^{-1} FTIR e 1 cm^{-1} Raman).	49
Figura 13. Termograma obtido pela análise do MIL (linha preta) e a sua derivada (linha vermelha).	50
Figura 14. Espectro de massas do A) PBDE 28, B) PBDE 47, C) PBDE 99, D) PBDE 100, E) PBDE 153, na concentração de 20 mg L^{-1} em MeOH.	51
Figura 15. Cromatograma dos íons extraídos (XIC) obtido pela análise de uma mistura de solução padrão de $6,00 \text{ mg L}^{-1}$ do PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153, BrB e BrB-D5 em MeOH.	53
Figura 16. Cromatograma de íons extraídos (XIC) obtido pela análise de uma mistura de solução padrão de 1 mg L^{-1} do PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100 e PBDE 153 em MeOH.	53
Figura 17. XIC obtido pela análise de uma mistura de solução padrão de 2 mg L^{-1} do PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100 e PBDE 153 em MeOH para as diferentes temperaturas testadas.	54
Figura 18. Gráfico de Pareto obtido para a otimização da injeção usando experimento Box-Behnken.	56
Figura 19. Superfícies de respostas adquirida após a otimização da injeção do pirolisador usando delineamento Box-Behnken.	57

Figura 20. Cromatograma de íons extraído (XIC) obtido pela análise de uma mistura de solução padrão de 10 mg L ⁻¹ PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153, BrB e BrB-D5 em hexano na condição de injeção otimizada.	58
Figura 21. Estudo da adição do MIL de massa fixa com volumes diferentes de solvente dispersor (ACN).....	59
Figura 22. Gráfico de Pareto do planejamento 2 ⁴ para a condição da DLLME utilizando o MIL como solvente extrator e água como amostra.	60
Figura 23. A) Superfície de resposta obtidas comparando solvente dispersor x tempo, B) Superfície de resposta obtidas comparando tempo x amostra e C) Superfície de resposta obtidas comparando tempo x massa de MIL no planejamento 2 ⁴ para a condição da DLLME utilizando o MIL como solvente extrator e água como amostra.	61
Figura 24. Gráfico de Pareto obtido no planejamento CCD para obter a melhor condição da DLLME utilizando o MIL como solvente extrator e água como amostra.	63
Figura 25. A) Superfície de resposta obtidas comparando volume de amostra utilizada com volume de solvente dispersor e B) Superfície de resposta obtidas comparando massa utilizada de MIL com volume de solvente dispersor, obtidas no planejamento CCD para obter a melhor condição da DLLME utilizando o MIL como solvente extrator e água como amostra.	63
Figura 26. Cromatograma de íons extraído (XIC) do PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100 e PBDE 153 após a DLLME/MIL otimizada.....	64
Figura 27. Curva analítica obtidas para o PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100 e PBDE 153 em hexano.	65
Figura 28. Cromatograma dos íons extraídos (XIC) do lodo após aplicação da DLLME/MIL sem adição de padrão.	69
Figura 29. Curva de adição de padrão do PBDE 28 feita na amostra de lodo usando o método proposto.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Extensão dos rios brasileiros comprometidos por DBO segundo ANA.....	19
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153 e BrB.	23
Tabela 3. Janelas de detecção utilizadas no modo SIM.	37
Tabela 4. Variáveis e níveis utilizados no planejamento 2^3 para otimização da introdução da amostra no pirolisador.	41
Tabela 5. Matriz codificada referente aos experimentos do planejamento fatorial completo 2^3 aplicado na otimização da introdução da amostra no pirolisador.	41
Tabela 6. Variáveis e níveis utilizados no planejamento de Box-Behnken.....	42
Tabela 7. Matriz codificada referente aos experimentos feitos no planejamento de Box-Behnken.....	42
Tabela 8. Matriz codificada referente aos experimentos do planejamento fatorial completo 2^4 para a otimização da extração DLLME/MIL em água.	43
Tabela 9. Níveis utilizados no planejamento CCD para otimização da DLLME/MIL em água.....	44
Tabela 10. Matriz codificada para o planejamento CCD para a DLLME/MIL em água.	44
Tabela 11. Tempo de retenção e íons selecionados dos analitos usados no modo SIM.....	54
Tabela 12. Resultados dos cálculos de assimetria (A_s) e o fator de alargamentos (TF) para os analitos estudados.	58
Tabela 13. Parâmetros físico-químicos do pool de amostra.....	65
Tabela 14. Parâmetros de precisão (RSD %), LOD e LOQ para o PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100 e PBDE 153 obtidos para as diferentes concentrações da curva de calibração em hexano (n=3).....	66
Tabela 15. Concentração de PBDEs encontrados em amostras de lodo de esgoto e sedimentos e comparação do método de DLLME/MIL proposto com outros presentes na literatura.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A _s	Assimetria
BrB	Bromobenzeno
CCD	Delineamento composto central
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EGA	Análise de gases evoluídos
EI	Ionização por elétrons
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FDA	Agência Federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
GC	Cromatografia gasosa
HS	Extração por headspace
ILs	Líquidos iônicos
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LLE	Extração líquido-líquido
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
MILs	Líquidos iônicos magnéticos
MS	Espectrometria de massas
PBDE 100	Éter 2,2',4,4',6- Pentabromodifenílico
PBDE 153	Éter 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenílico
PBDE 28	Éter 2,4,4'-TriBDE,2,4,4'- tribromodifenílico

PBDE 47	Éter 2,2',4,4'-Tetrabromodifenílico Éter
PBDE 99	Éter 2,2',4,4',5- Pentabromodifenílico
PBDEs	Éteres difenílicos polibromados
PTV	Vaporização com temperatura programada
Py	Pirolisador
RDSE	Extração em disco rotativo de extração
R _s	Resolução
RSD	Relação sinal/ruído
SCAN	Modo varredura de íons
SIM	Modo íons selecionados
SINIS	Sistema Nacional de Informações sobre saneamento
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Microextração em fase sólida
TF	Fator de alargamento
TG	Análise de termogravimétrica
TOC	Carbono orgânico total
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Saneamento no Brasil	18
1.2. Retardantes de chama bromados	20
1.3. Py-GC-MS	23
1.3.1. Introdução da amostra	24
1.4. Preparo de amostra	26
1.5. Líquidos iônicos (ILs) e Líquidos iônicos magnéticos (MILs)	27
1.6. Estado da arte relativo ao uso de ILs e MILs	28
1.7.1. Delineamento composto central (CCD)	31
1.7.2. Planejamento Box-Behnken	32
2. OBJETIVO	34
2.1. Objetivos Específicos	34
3. METODOLOGIA	35
3.1. Materiais e adequação dos métodos utilizados	35
3.2. Separação cromatográfica	36
3.3. Figuras de qualidade do método proposto	37
3.4. Preparo e caracterização do MIL ($[P_{66614}^+]_2[MnCl_4^{2-}]$)	38
3.5. Preparo de amostra DLLME/MIL	39
3.6. Avaliação da influência de temperatura na análise dos PBDEs usando pirolisador	40
3.7. Otimização da introdução da amostra no pirolisador	40
3.8. Otimização da extração DLLME/MIL	43
3.9. Estudo Solubilidade MIL	45
3.10. Amostras de lodo	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Caracterização MIL	45
4.2. Desenvolvimento do Método Cromatográfico Py-GC-MS	50
4.3. Avaliação da temperatura do Pirolisador e os efeitos na separação dos PBDEs	54
4.4. Planejamento Box-Behnken para otimização da temperatura de introdução da amostra	55
4.5. Estudo de Solubilidade do MIL	58
4.6. Otimização da DLLME/MIL usando planejamento composto central	59
4.7. Caracterização Físico-Química da Amostra	64
4.8. Parâmetros de qualidade do método	65
4.8.1. Curva de adição padrão na amostra de lodo utilizando DLLME/MIL	68
5. CONCLUSÕES	75

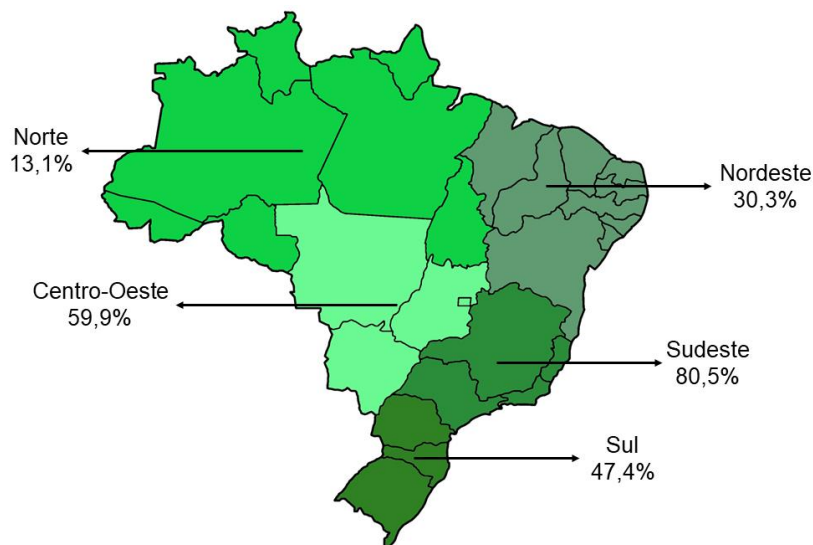
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
---	-----------

1. INTRODUÇÃO

1.1. Saneamento no Brasil

No Brasil o saneamento básico é precário, o Sistema Nacional de Informações sobre saneamento (SNIS) realiza pesquisa anualmente sobre o índice de atendimento de esgoto, as informações utilizadas na pesquisa são coletadas pelos prestadores de serviços de saneamento básico presentes em cada um dos municípios brasileiros. Em 2019 foi observado que no total de 4.225 municípios, 2.589 contém rede coletora de esgotos e 1.634 municípios não possuem sistema público de esgoto, ou seja, mais que a metade dos municípios não possuem sistema público de tratamento de esgoto, utilizando como alternativa fossas ou descarte do esgoto diretamente na natureza [1]. No ano de 2020 a média do país foi de 55,0% com um aumento de 0,9 ponto percentual referente ao ano de 2019, isso sem incluir a existência do tratamento do esgoto, se referindo apenas ao acesso da captação da rede pública coletora de esgoto [1]. Na Figura 1 está descrito por região a porcentagem total do índice de atendimento de esgoto, e como pode ser observado que a região com maior captação de esgoto é a região Sudeste devido a sua densa faixa populacional.

Figura 1. Índice de atendimento esgoto no ano de 2020 com as porcentagens regionais.



Fonte: Adaptado SNIS (2022).

De acordo com os dados divulgados pelo Trata Brasil 48,8% da população brasileira não têm acesso ao tratamento de esgoto, sendo despejados na natureza por ano cerca de 1,3 bilhões de litros que representa um total de 5,3 milhões de piscinas olímpicas de esgoto sem

tratamento. O lançamento de esgoto sem tratamento adequado coloca em risco a qualidade da água em áreas urbanas, afetando a saúde da população além de dificultar a utilização da jusante para o abastecimento [2].

No levantamento da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) de 2017 foi analisada a situação do esgoto sanitário em todos os municípios brasileiros, e seus impactos decorrentes aos lançamentos nos rios, lagos e reservatórios em todo o País. O estudo foi realizado utilizando os valores resultantes de concentrações da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), parâmetros como fósforo e nitrogênio visando o controle de eutrofização de lagos e reservatório, tendo como foco a contaminação de mananciais e jusantes [3].

Com os valores de DBO foi estimado a classificação dos trechos de rios conforme o enquadramento previsto na Resolução CONAMA nº 357/2005, sendo aceitáveis valores de DBO de até 3 mg O₂ L⁻¹. Foram apresentados que mais de 136 mil km de trechos de rio estão comprometidos conforme a Tabela 1. Foi obtido DBO acima de 10 mg L⁻¹, sendo que valores entre 5,0 e 10 mg L⁻¹ não permitem que a água seja usada para captação e abastecimento. Esse tipo de rio é classificado como classe 3 e 4 respectivamente, requerendo o tratamento prévio para que a água seja destinada para abastecimento. O seu uso é permitido para a navegação e paisagismo [3].

Tabela 1. Extensão dos rios brasileiros comprometidos por DBO segundo ANA.

Extensão Km	Concentração de DBO mg L⁻¹
1.656.930	Até 3
83.450	Acima de 10
27.040	Entre 5 e 10
25.760	Entre 3 e 5

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os tratamentos de esgotos sanitários têm como objetivo a redução de matéria orgânica, dos microrganismos patogênicos, dos sólidos em suspensão e, em circunstâncias especiais, dos nutrientes presentes nos esgotos sanitários, e supõem na ausência de resíduos tóxicos provenientes de indústrias. Os processos de tratamentos mais encontrados são constituídos por lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa, também são encontrados em diferentes

tratamentos como reator anaeróbio, tanque séptico associado a filtro anaeróbio, lagoa facultativa, reator anaeróbio seguido de filtro biológico [3].

A DBO juntamente com os padrões da qualidade da água estabelecidos pelo CONAMA nº357/2005, não fornece valores relativos, ou mesmo, consegue correlacionar a presença dos contaminantes emergentes em águas residuárias. Os contaminantes emergentes também são considerados micropoluentes, por serem encontrados em baixas concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} em estações de tratamento de água e esgoto [4].

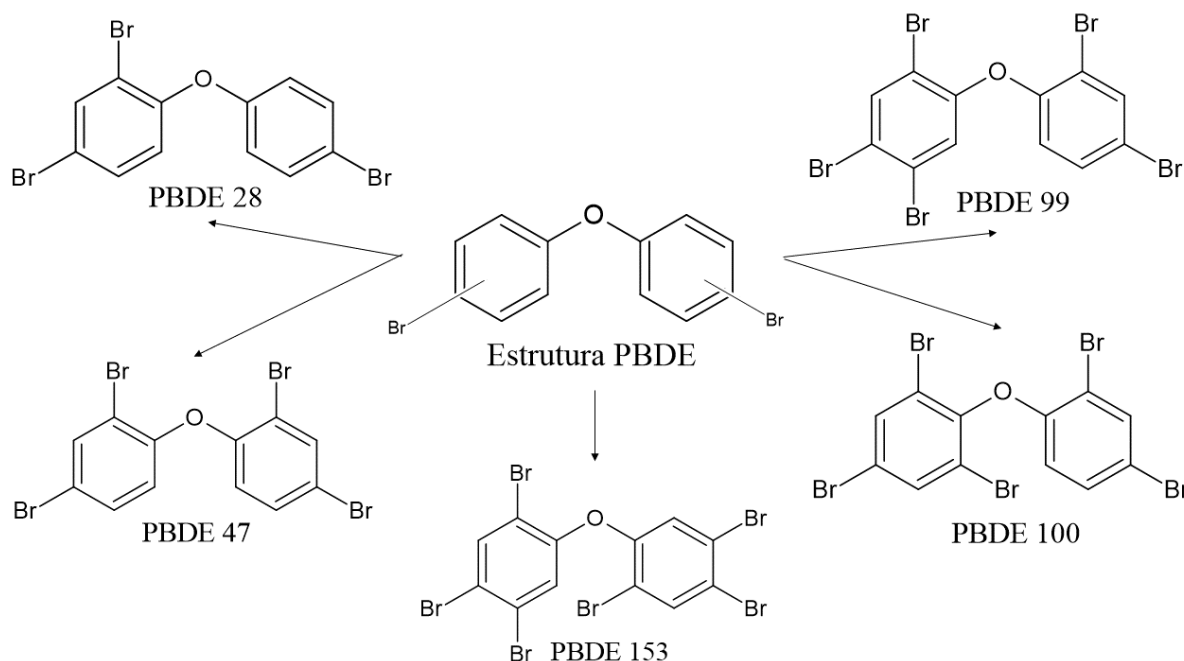
1.2. Retardantes de chama bromados

Diversas substâncias são consideradas contaminantes emergentes como os praguicidas, drogas ilícitas, fármacos, produtos de higiene pessoal, alquilfenóis e seus derivados, retardantes de chama bromados, compostos orgânicos perfluorados e outros. Alguns desses compostos são considerados desreguladores endócrinos, e causam danos morfológicos como alterações sexuais, além de puberdade feminina precoce, leucemia, câncer cerebral e distúrbios neurocomportamentais [5], [6].

A data de início de uso dos retardantes de chama foi 450 a.C., com os egípcios que usavam alume para reduzir a inflamabilidade da madeira, e cerca de 200 a.C. os romanos começaram a utilizar uma mistura de alume e vinagre para reduzir a possibilidade de combustão da madeira. Os retardantes de chama são aplicados em materiais inflamáveis para retardar o processo de queima, aumentando assim a possibilidade de fuga para um local sem chamas. Atualmente são usados retardantes de chama como os nitrogenados, fosforados e halogenados dentre os halogenados existem os clorados e os bromados [7].

Os compostos PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153 (Figura 2) são éteres difenílicos polibromados (PBDE), formados por um átomo de oxigênio (ligação éter) ligado a dois anéis benzênicos. Os átomos de bromo podem substituir os átomos de hidrogênio variando-se pelo número de átomos de bromo e sua posição resultando assim em 209 congêneres. PBDE com maior número de átomos de bromo tendem a se decompor em congêneres de menor quantidade de bromo por meio de vias bióticas ou abióticas, e também apresentam maior toxicidade [8], [9].

Figura 2. Estrutura plana das moléculas de PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153.

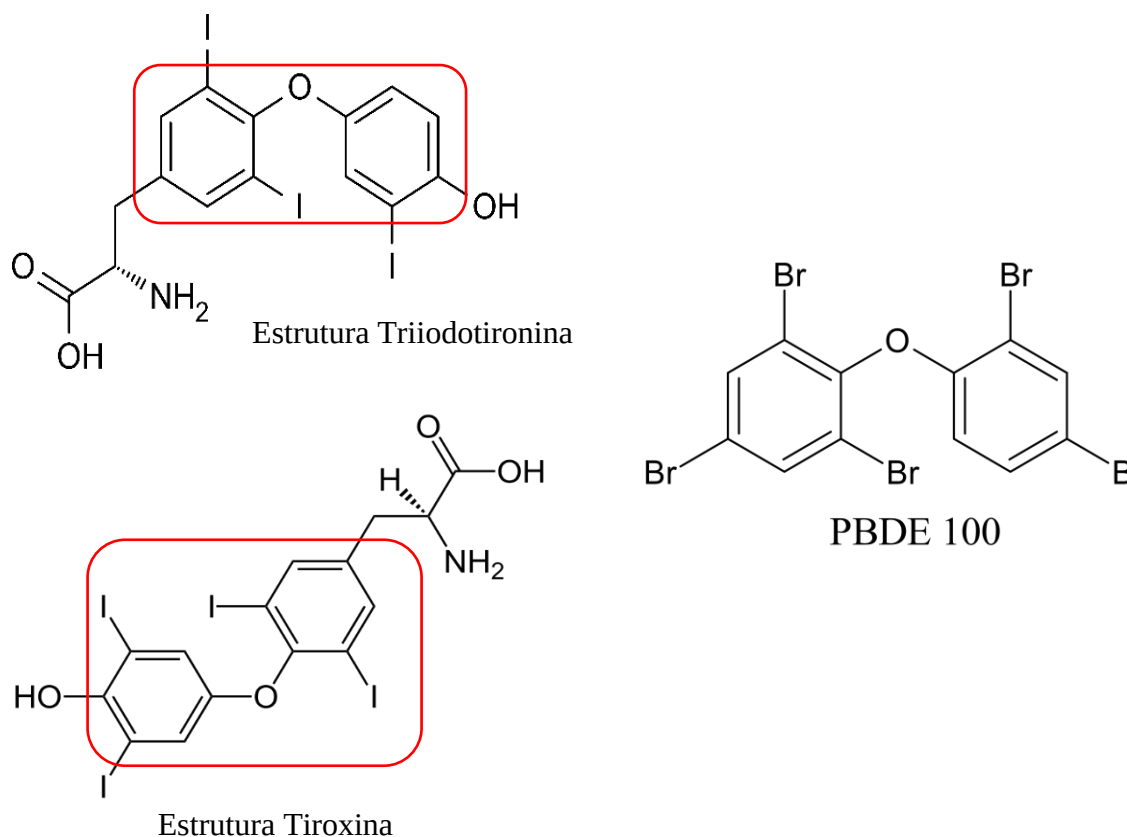


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os PBDEs possuem estruturas semelhantes aos hormônios tireoidiano (tiroxina T4 e triiodotironina T3) como é observado na Figura 3. Os átomos de Bromo e Iodo possuem semelhanças atômica, sendo classificados como halogênios pertencentes ao grupo 17 da Tabela Periódica. Ambos possuem sete elétrons no nível eletrônico mais externo e são diferenciados no número de níveis energéticos. Os dois elementos encontram-se como moléculas diatômicas e são coloridos, o $\text{Br}_2(\text{g})$, e no estado líquido são castanho avermelhado escuro, e o $\text{I}_2(\text{g})$ é violeta, ambos são eletronegativos [10].

Por causa da semelhança estrutural, podem ocorrer alterações nos níveis desses hormônios tireoidiano, devido a competição entre o substrato e seu receptor, levando assim a mudanças na sua concentração sérica. O seu mecanismo inclui a substituição da proteína de transporte da tireoide (transtirretina) e os receptores do hormônio tireoidiano, afetando o metabolismo da tiroxina (T4) [11], [12].

Figura 3. Semelhança entre as estruturas dos hormônios tireoidianos e a estrutura base dos PBDEs.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

No mercado mundial estima-se que a produção global de todos os PBDEs entre 1970 a 2005 foi no total cerca de 1,3 e 1,5 milhões de toneladas, sendo comercializados como três misturas éter difenílico penta-, octa- e deca-bromado, sendo denominados de acordo com os principais congêneres presentes nas misturas. São utilizados os PBDEs em produtos como computadores, TV e tecidos domésticos. No ano de 2009 as misturas de penta e octa-BDE foram regulamentadas globalmente, e apenas em 2019 a mistura deca-bromado foi regulamentada. São estimados que a emissão em uso, e os estoques de resíduos devem continuar até o ano de 2050. Os PBDEs possuem baixa pressão de vapor como é observado no Tabela 2, são lipofílicos, devido à resistência a degradação física, química e biológica são considerados persistentes, tóxicos e bioacumuláveis [5], [8], [13], [14].

O Bromobenzeno (BrB) pode ser encontrado em ambientes atmosféricos, terrestres e aquáticos, não é biodegradável, sendo conhecido pela sua alta toxicidade e resistência ambiental. Ao ser metabolizado gera hepatotoxicidade e seus metabólitos secundários são

altamente tóxicos aos rins. O BrB é utilizado em produções de pesticidas, solventes, aditivos para óleos de motor e também como intermediário de síntese orgânica [15], [16], [17].

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153 e BrB.

Compostos	MM (g mol ⁻¹)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	^a Log K
PBDE 28	406,9	1,43 x 10 ⁻⁴	6,70
PBDE 47	485,8	1,45 x 10 ⁻⁵	7,40
PBDE 99	564,7	7,76 x 10 ⁻⁶	8,20
PBDE 100	564,7	-	8,90
PBDE 153	643,6	-	8,90
BrB	157,0	0,55	3,00

* Os dados dessa tabela foram obtidos na plataforma de dados PubChem e NIST.

- Não encontrados na literatura

Estudos demonstram que em áreas industrializadas os níveis de PBDEs encontrados em peixes variam de 1,5 a 100 ng g⁻¹ e 30,6 a 281 ng g⁻¹ peso lipídico) na América do Norte e estuários de Taiwan, respectivamente. No leste da China os níveis são de 200 pg m⁻³ na atmosfera e nos sedimentos aproximadamente 0,02 a 46,6 ng g⁻¹ de peso seco [18].

Pesquisadores relataram que faltam informações disponíveis sobre o efeito tóxico do BrB no ambiente aquático, eles investigaram os efeitos ecotoxicológicos induzidos por BrB, por inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri*, inibição do crescimento da alga *Chlorella vulgaris* e imobilização do cladóceros *Daphnia magna*. Observaram que a consequência morfológica mais marcante foi a degeneração hidrópica, perda de células e distribuição de lisossomos ao redor do núcleo. Assim, o BrB foi classificado como tóxico para organismos aquáticos [18].

1.3. Py-GC-MS

Um dos métodos analíticos utilizados na determinação de contaminantes emergentes é a cromatografia gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS). A espectrometria de

massas é uma técnica que permite a separação, quantificação e identificação de compostos por meio da análise das razões massa/carga (m/z) oriundas da fragmentação/ionização do analito. A capacidade de filtrar os íons pela diferença m/z proporciona uma alta seletividade e sensibilidade, sendo utilizado em análises quantitativas. Existem vários tipos de fontes de ionização, sendo a mais comum a ionização por elétrons (EI). Na EI as moléculas são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia (70 eV) produzindo íons positivos, íons negativos e espécies neutras. Os íons positivos são dirigidos para o analisador por repulsão eletrostática. Devido à alta intensidade de energia, há o rompimento das moléculas gerando muitos fragmentos que são peculiares de cada grupo funcional presentes nas espécies moleculares analisadas [19].

1.3.1. Introdução da amostra

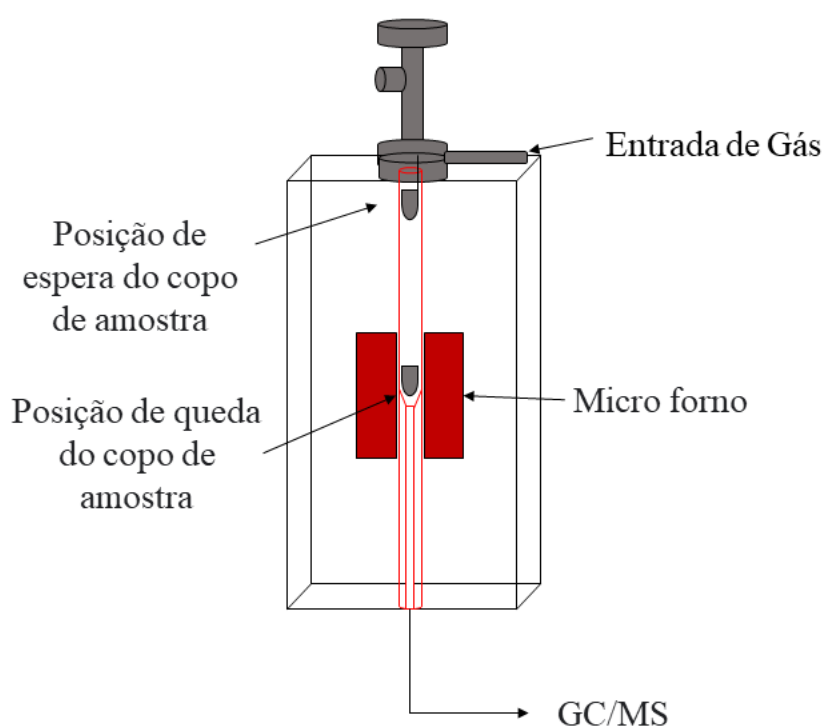
O sistema de introdução de amostra deve permitir a entrada rápida e quantitativa da amostra na corrente de gás de arraste no caso da cromatografia gasosa. Ao se utilizar uma coluna cromatográfica capilar o sistema de introdução de amostra tradicional, consiste nos modos split, splitless, on-column e vaporização com temperatura programada (PTV). No modo split a injeção é realizada com divisão da amostra enquanto no modo splitless não acontece a divisão da amostra sendo ambas injeções feitas no injetor aquecido, no qual acontece a vaporização da amostra. A injeção on-column toda a amostra é introduzida diretamente na coluna conhecida como entrada fria. O PTV é uma porta de injeção com capacidade de ser aquecida muito rapidamente a uma taxa definida e programada [20].

Além das introduções de amostras tradicionais, há os dispositivos auxiliares de amostras os quais introduzem amostras na coluna cromatográfica quando a injeção com seringa é inadequada um exemplo, quando utilizadas amostras sólidas. Existem dispositivos os quais incluem amostradores automáticos headspace, dessorventes térmicos e pirolisadores. Esses dispositivos de amostragem podem ser conectados diretamente à coluna ou a uma entrada existente.

Dentre os dispositivos citados o pirolisador é usado para clivar termicamente amostras não voláteis em fragmentos voláteis que podem ser analisados por cromatografia gasosa. A pirólise combinada à cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (Py-GC-MS) amplia a aplicação dessa técnica, sendo uma ferramenta essencial na determinação de contaminantes emergentes em amostras sólidas e semissólidas.

O sistema de introdução de amostra consiste em colocar uma quantidade de amostra em um cadinho que desce para um miniforno pré-aquecido do pirolisador, em seguida, a amostra é aquecida sob as condições de temperatura programadas (Figura 4), e analisada no GC/MS. Esta técnica oferece vantagens por utilizar pequena quantidade de amostras, recomendados 0,10 a 0,50 mg ou um volume de no máximo 80 μ L, obtendo uma análise rápida e precisa [21], [22].

Figura 4. Ilustração da parte interna do pirolisador com a porta amostra nas posições inicial e de análise.



Fonte. Adaptado Seerley, M.E. e Lynch, J.M 2023

O sistema de pirólise pode ser operado no modo pulsado no qual utilizam um filamento aquecido ou pirolise de ponto de Curie que utilizam metal ferromagnético indutivamente aquecido com radiofrequência. Além disso, pode ser feita pirólise contínua utilizando forno ou microforno vertical, possibilitando diferentes programações térmicas. Essa ferramenta permite uma análise rápida, auxilia na minimização de ocorrência das reações secundárias, já que a amostra é instantaneamente direcionada para a separação na coluna cromatográfica [23].

Existem algumas abordagens que podem utilizar o pirolisador, como em análise de gases evoluídos (EGA) para compreender as características térmicas totais de uma amostra. Nessa análise a amostra é aquecida lentamente, e o MS também pode ser operado a uma

velocidade de varredura lenta. Também pode ser realizada análise de pirólise rápida (single-shot) com temperatura fixa, e a pirólise em duas etapas (double-shot) no qual pode ser realizada uma rampa de aquecimento, usando diferentes patamares de temperatura [23], [24], [25].

1.4. Preparo de amostra

Em um panorama geral observa-se que a etapa de preparo de amostras demanda grande quantidade de tempo, é passível de erros. Estima-se que o preparo de amostra representa até 99% do tempo total de uma análise. Esses processos utilizam grandes volumes de amostras e de solventes. Dependendo da natureza da amostra há a necessidade de tratamentos físicos como lavagem, secagem, moagem e peneiramento ou tratamentos químicos como as extrações convencionais como a extração líquido-líquido (LLE). Além desta, a extração sólido-líquido do tipo Soxhlet que apresenta tempo de análise médio de 16 a 24 horas. Há ainda, a extração em fase sólida (SPE); extração por headspace (HS) que estão presentes nos métodos oficiais para preparo de amostra. O preparo de amostra é etapa essencial, e antecede a introdução de amostra nos equipamentos analíticos. O objetivo dessa etapa é compatibilizar a amostra, de forma que possa ser analisada, sem causar danos ao equipamento usado. Além disso, esta etapa também permite um aumento da detectabilidade dos analitos que são encontrados em baixas concentrações nas mais variadas matrizes [26]

Dentre as diversas técnicas de preparo de amostras, as técnicas de microextração têm sido amplamente usadas na determinação dos contaminantes emergentes. A miniaturização da extração possibilita a diminuição da quantidade de solventes utilizados, requer menor quantidade de amostra, reduz etapas, e possíveis perdas dos analitos, bem como a contaminação cruzada. A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é baseada no sistema ternário de solventes: amostra aquosa (fase doadora), solvente dispersor e solvente extrator (fase receptora) alcançando o equilíbrio rapidamente. O solvente extrator deve ser imiscível na amostra e conter alta capacidade de extração ao analito, o solvente dispersor deve ser solúvel na fase doadora e na receptora. O procedimento para a realização da técnica consiste em injetar na amostra a solução contendo os dois solventes para a formação de uma solução turva que será centrifugada e retirada para a análise [27]. Na DLLME são comumente utilizados solventes clorados de alta densidade, tais como o clorofórmio, clorobenzeno e tetracloreto de carbono, o que favorece o processo de separação por centrifugação. Surgindo assim, a necessidade de usar solventes menos tóxicos, dentre os quais, os líquidos iônicos e os líquidos iônicos magnéticos que são o tema dessa dissertação. Os líquidos iônicos já foram utilizados como fase extratoras

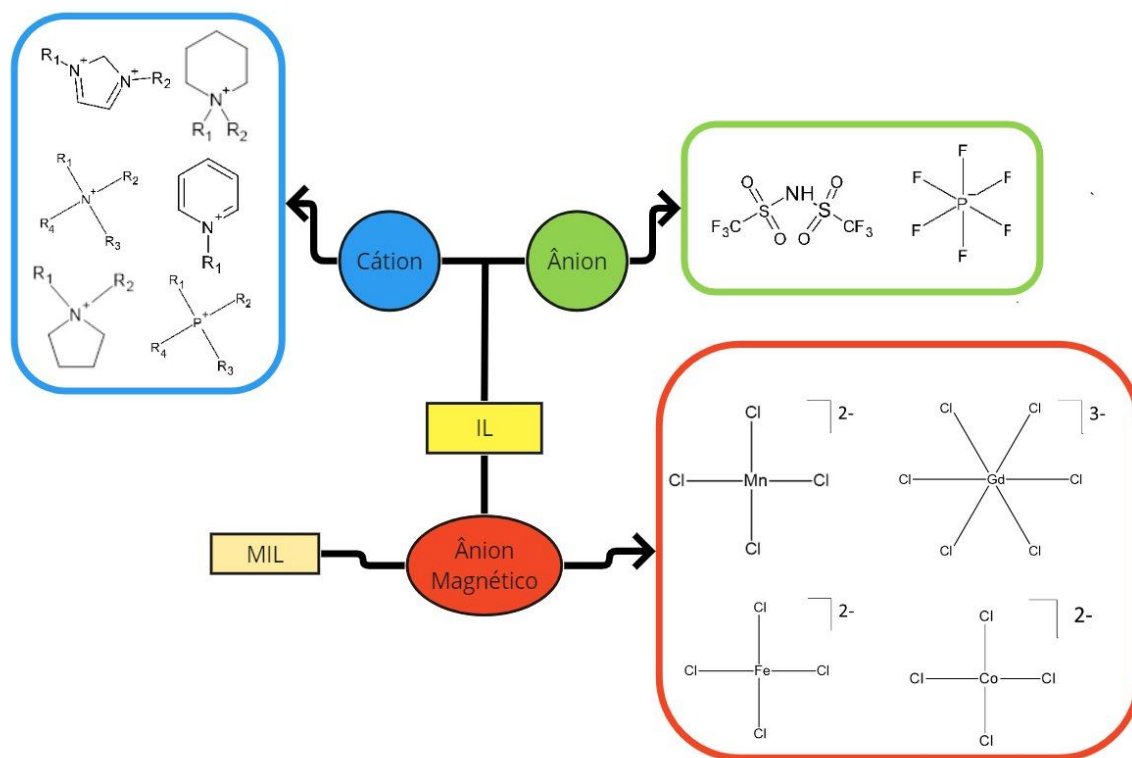
de diferentes técnicas de microextração como microextração em fase sólida (SPME), extração por sorção em barra de agitação (SBSE), extração em disco rotativo de extração (RDSE) [28], [29].

Existem diversos fatores que devem ser estudados quando são utilizadas microextrações na etapa de preparo de amostras tais como tempo de extração, volume de solventes extratores e dispersores, volume de amostra, efeito salting-out, pH dentre outros, para otimizar o tempo o uso de ferramentas quimiométricas auxiliam nesses estudos.

1.5. Líquidos iônicos (ILs) e Líquidos iônicos magnéticos (MILs)

Os ILs são formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos tendo como característica serem sais fundidos à temperatura ambiente e ponto de ebulição inferiores a 100 °C. Dentre as suas propriedades apresentam pressão de vapor desprezível, ponto de fusão baixo, alta estabilidade térmica e química, além de boa solubilidade para analitos orgânicos e inorgânicos. Além disso, os ILs permitem diversas combinações de cátions e ânions (Figura 5) possibilitando variadas estratégias de sínteses que resultam em compostos com propriedades diversas de acordo com o interesse de análise. A alta estabilidade térmica dos ILs está associada à sua estrutura química, principalmente ao ânion que é utilizado para formar o determinado líquido iônico. Os ILs com ânions menos nucleofílicos ou coordenados geralmente exibem maior estabilidade térmica, comparados com ânions de haletos que normalmente se decompõem em temperaturas mais baixas. A viscosidade está relacionada ao cátion (sua natureza e tamanho) utilizado no ILs, quando aumenta o comprimento da cadeia carbônica ligada ao cátion aumenta a viscosidade [28].

Figura 5. Principais estruturas de ânions e cátions mais utilizados nos ILs e MILs.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os MILs constituem-se uma subclasse de ILs que apresentam resposta a um campo magnético externo, sendo produzidos pela incorporação de um componente magnético em sua estrutura química. Contém como características específicas suscetibilidade magnética, hidrofobicidade, estabilidade térmica e viscosidades variadas, além da múltipla capacidade de solvatação de moléculas com distintas propriedades. Os MILs se dispersam bem em soluções aquosas, e uma das vantagens em seu uso é a eliminação da etapa de centrifugação comumente usadas em técnicas de extração. Além disso, O MIL facilita sua retirada da solução, pois eles respondem a campos magnéticos externos, o que auxilia significativamente a separação da fase extratora da amostra [29]. Os MILs utilizados como solventes de extração em técnicas miniaturizadas são recentes, tendo muito potencial de pesquisa de novas rotas sintéticas e interações com diferentes analitos.

1.6. Estado da arte relativo ao uso de ILs e MILs

A primeira publicação referente aos ILs foi em 1887, mas somente nos anos 2000, como é observado na Figura 8, houve um crescente aumento no interesse de se desenvolver os ILs,

sendo conhecidos como os solventes do século 21. Esse aumento se deve pela versatilidade das características químicas adquiridas dependendo do ânion ou cátion utilizados em sua síntese, com isso, permitindo diferentes interações químicas que não ocorreriam em solventes convencionais, possibilitando o seu uso em técnicas de preparo de amostra [28].

A recente descoberta dos MILs, que teve a sua primeira publicação em 2001, desperta a necessidade de estudar as suas propriedades e possíveis aplicações, obtendo assim o crescimento de suas aplicações em diferentes áreas das ciências. Em 2014 foi registrado a primeira utilização do MIL como solvente extrator em microextração. Com isso há grande interesse de se estudar possibilidades de novos MILs, e aplicá-los como solventes extratores e demais importantes aplicações [29].

Merib e colaboradores (2018) determinaram os hormônios como estriol, 17- β -estradiol, 17- α -etinilestradiol e estrona em amostras de urina humana utilizando os MILs hidrofóbicos derivados do trihexiltetradecilfosfônio tetracloromanganato (II) ($[P_{66614}^+]_2[MnCl_4^{2-}]$) e aliquat tetracloromanganato (II) ($[Aliquat^+]_2[MnCl_4^{2-}]$) como fases extratoras, usando a DLLME no preparo de amostra, o que permitiu eliminar a etapa de centrifugação. O MIL utilizado é compatível com HPLC-DAD e as figuras de mérito obtidas foram LODs de 2 ng mL⁻¹, recuperação relativa do analito avaliada em três amostras variando de 67,5 a 115,6 %. Obtendo uma abordagem baseada em DLLME/MIL com precisão e exatidão, além do de alto rendimento extrativo.

O trabalho da Will (2021) determinou benzofenona, metolacoloro, triclocarban, pendimetalina, 4-metilbenzilideno cânfora, e 2-etilhexil-4-metoxicinamato de amostras ambientais aquosas utilizando extração em gotículas dispersivas de modo paralelo (PaDDE), obtendo a formação in situ de MILs hidrofóbicos ($[Co(C_4IM)_4^{2+}]_2[NTf_2^-]$, $[Ni(C_4IM)_4^{2+}]_2[NTf_2^-]$ e $[Ni(BeIM)_4^{2+}]_2[NTf_2^-]$) e foram analisadas com o HPLC-DAD. Foi possível a extração simultânea de 96 amostras, obtendo LODs entre 7,5 a 25 μ g L⁻¹, com elevada precisão, e alta porcentagem de recuperação.

Os MILs possuem alta versatilidade podendo ser encontrados em diversas aplicações como em catálise e degradação da celulose síntese de nanomateriais, absorção de gases e microfluídica, remediação ambiental, obtendo destaque na analítica em microextrações, sendo utilizados em diferentes tipos de amostras [32].

O uso do MIL em cromatografia (HPLC) é um desafio, pois sua alta viscosidade, causa o aumento exacerbado na pressão do sistema e na coluna cromatográfica. Um meio de contornar

esse problema é uso de solventes para dissolver o MIL antes das análises, diminuindo assim o seu fator de pré-concentração. Em GC e com o uso do pirolisador traz como vantagem a volatilização dos compostos antes de ser introduzidos na coluna cromatográfica, contornando os problemas associados aos fundos cromatográficos e à injeção direta de MILs em instrumentos de GC.

É relevante salientar que há um aumento no interesse de se usar os MILs em técnicas de microextração e, segundo uma extensa pesquisa na literatura, a técnica de DLLME que utiliza o MIL como fase extratora e a sua introdução de amostra usando um pirolisador ainda não foi descrita para amostras ambientais, como o lodo de esgoto.

1.7. Planejamento de experimento

Em geral, a otimização de variáveis experimentais é realizada por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável de forma individual (univariado). Tal processo apresenta limitações, como o tempo necessário para a otimização e a ausência de uma avaliação adequada das interações entre as variáveis que afetam o procedimento extrator em questão [33].

O uso de planejamento experimental multivariado é baseado em princípios estatísticos, ao ser utilizado, diminui a quantidade de experimentos a serem realizados quando comparado com o procedimento univariado. Para encontrar a condição ótima, abordagens multivariadas avaliam as influências de todas as variáveis ao mesmo tempo, dando-lhe o máximo de informação e previsões de condições que não foram testadas [34]–[36].

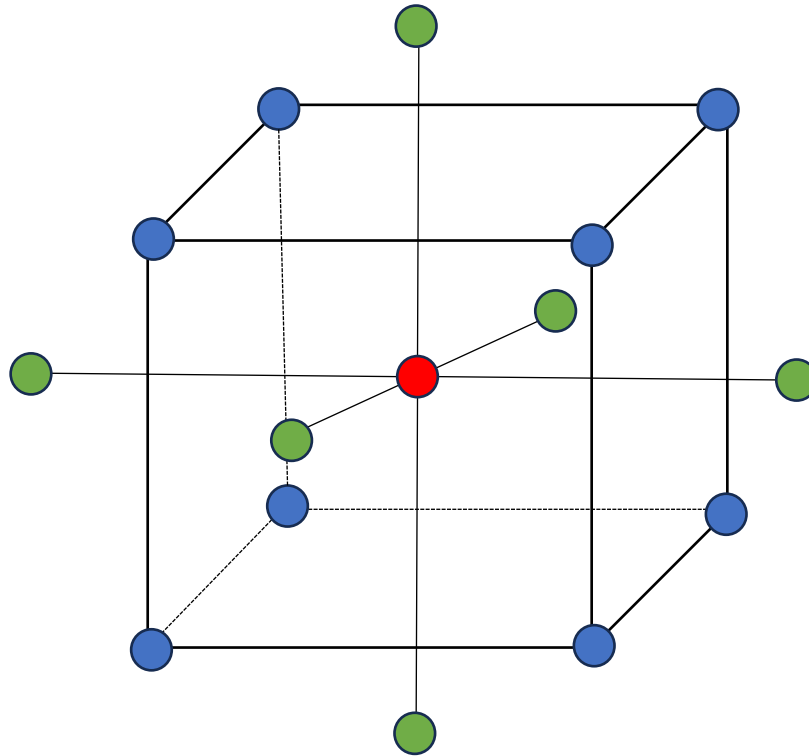
Com o planejamento fatorial completo pode-se medir os efeitos de uma ou mais variáveis na resposta do processo, sendo utilizado como uma triagem preliminar na qual identifica-se os fatores que influenciam na resposta analítica, sendo considerados como efeitos significativos. O planejamento de dois níveis pode ser representado como 2^k , sendo que 2 significa o número de níveis que por convenção são apresentados como -1 referente ao nível baixo, e +1 para o nível alto. O k refere-se ao número de fatores sendo no máximo 4 para o planejamento completo, e acima desse valor, utiliza-se o planejamento fracionário. Para a realização do planejamento fatorial completo são realizados os experimentos com todas as possíveis combinações, gerando uma listagem dessas combinações, chamada de matriz de planejamento, podendo ser codificada com os valores dos níveis (- ou +) [36], [37].

Para refinar e otimizar as condições ótimas de trabalhos podem ser utilizados experimentos mais complexos classificados como superfície de respostas, tais como, planejamento Doehlert, delineamento composto central (CCD) e planejamento de três níveis, tendo como exemplo o Box-Behnken, sendo possível de serem obtidos modelos estatísticos quadráticos em contraste aos obtidos a partir dos planejamentos fatoriais onde modelos lineares são gerados.

1.7.1. Delineamento composto central (CCD)

O delineamento composto central é uma otimização do planejamento fatorial completo, formado por três partes, conforme observado na Figura 6. A sua distribuição espacial, sendo uma parte fatorial contendo os pontos de coordenadas +1 e -1, a parte axial ou estrela formada por $2k$ com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é o ponto central (C_0). O número de experimentos para um delineamento composto central é $N=2k+2k+C_0$. Os valores dos pontos axiais ficam entre 1 e $\sqrt{k}$, quando o valor for $\sqrt{k}$, todos os pontos cúbicos e axiais estão sobre a superfície de uma esfera tridimensional e quando o valor for 1, os pontos axiais se localizam nos centros das faces da esfera tridimensional definida pela parte cúbica do planejamento. Conforme aumenta o número de fatores (k) aumenta a distância do ponto central [38], [39], [36].

Figura 6. Delineamento composto central sendo $k=3$ e axiais $\sqrt{3}$. As bolas azuis são a parte cúbica, as bolas verdes representam os pontos axiais e a bola vermelha representa o ponto central.

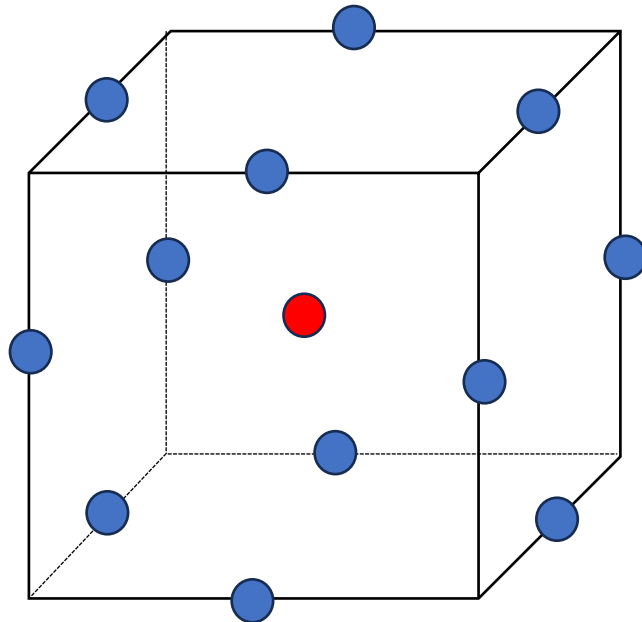


Fonte. Adaptado de BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001.

1.7.2. Planejamento Box-Behnken

No Planejamento Box-Behnken o número de experimentos é reduzido e possui 3 níveis (-1, 0 e +1), os pontos experimentais estão localizados em uma esfera tridimensional equidistante do ponto central. Na Figura 7 está representado a distribuição espacial dos pontos experimentais para um planejamento com três variáveis. O número de experimentos (N) necessários para o desenvolvimento do planejamento Box-Behnken é definido como $N=2k(k-1) + C_0$ [39].

Figura 7. Distribuição espacial dos pontos experimentais de um planejamento Box-Behnken para otimização de $k=3$.



Fonte. Adaptado de Ferreira *et al.*, 2007.

5. CONCLUSÕES

No âmbito desta pesquisa, foi possível realizar a preparação do líquido iônico magnético (MIL) por meio de uma metodologia simples, composta por poucas etapas. A caracterização e confirmação da síntese do MIL também foram efetuadas com sucesso.

A utilização do MIL como solvente extrator revelou-se promissora, dado que suas propriedades físico-químicas e estruturais o destacam como uma alternativa altamente vantajosa em comparação aos solventes orgânicos convencionais empregados em microextração em fase líquida. Além disso, sua natureza magnética conferiu celeridade ao processo de microextração, eliminando a necessidade da etapa de centrifugação.

A otimização dos parâmetros de injeção de amostra e da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foi realizada por meio de abordagens multivariadas, resultando na redução do número de experimentos necessários. Essa estratégia permitiu a obtenção da condição ótima de trabalho, considerando interações entre os parâmetros avaliados. Sob tal condição, a aplicação da DLLME em amostras de lodo de esgoto proporcionou um desempenho analítico satisfatório, com valores de limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e precisão aceitáveis. Ainda são necessários estudos sobre efeito matriz, recuperação e fator de enriquecimento do método para finalizar as figuras de mérito.

O método desenvolvido foi aplicado com êxito na determinação de Éteres Difenil-polibromados (PBDEs) em amostras de lodo de esgoto. Destaca-se como o primeiro relato da utilização da técnica DLLME/MIL e da introdução de amostras por meio de pirolisador para análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Até o presente momento, não há descrição de outro método na literatura que empregue essa configuração experimental.

Ressalta-se a incompatibilidade de injetar diretamente o MIL em sistemas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, podendo levar à degradação no injetor e à formação de artefatos prejudiciais à análise. A utilização do pirolisador minimizou esses efeitos, resultando em um desempenho otimizado do equipamento.

Por fim, a DLLME/MIL demanda pequenos volumes de amostras e solventes, apresentando um tempo de extração rápido em comparação com métodos convencionais. Adicionalmente, este trabalho adere aos princípios da Química Analítica Verde ao reduzir

significativamente os volumes de reagentes e insumos utilizados, alinhando-se à diminuição do tempo de análises e volumes de solventes.

Este estudo contribui significativamente ao conhecimento da quantificação de retardantes de chama polibromados em amostras de lodo de esgoto. Dada a toxicidade e bioacumulação desses contaminantes, sua presença em matrizes ambientais suscita preocupações diversas. A identificação e quantificação proporcionadas por este trabalho podem incitar pesquisas adicionais para o desenvolvimento de métodos de tratamento eficazes para mitigar a presença desses contaminantes no meio-ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. N. de I. sobre S.- SNIS, “AGO / 2022 Diagnóstico Temático Serviços de Água e Esgoto Gestão Técnica de Esgoto Serviços de Água e Esgoto,” 2022.
- [2] TRATA BRASIL, “Ranking Do Saneamento Instituto Trata Brasil 2021,” *Inst. Trata Bras.*, vol. 2022, no. Snis 2020, p. 130, 2021, [Online]. Available: <http://www.tratabrasil.org.br>
- [3] Agência Nacional de Águas, *Atlas águas: segurança hídrica do abastecimento urbano*. 2021. [Online]. Available: <https://portal1.snirh.gov.br/ana/apps/storymaps/stories/1d27ae7adb7f4baeb224d5893cc21730>
- [4] M. Ambiente, M. Miguel, E. Temer, and C. A. Klink, “1984 - 2012,” 2012.
- [5] D. M. Bila and M. Dezotti, “Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 3, pp. 651–666, 2007, doi: 10.1590/s0100-40422007000300027.
- [6] C. Sophia A. and E. C. Lima, “Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 150, no. December 2017, pp. 1–17, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026.
- [7] P. Guerra, A. Covaci, E. Eljarrat, and D. Barceló, *Recent Methodologies for Brominated Flame Retardant Determinations by Means of Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*. 2010. doi: 10.1007/698_2010_94.
- [8] M. V. Silva *et al.*, “Retardantes de Chama Bromados: Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs),” *Acta Farm. Port.*, vol. 3, no. 1, pp. 67–78, 2014, [Online]. Available: <http://www.actafarmaceuticaportuguesa.com/index.php/afp/article/view/42>
- [9] X. Xu, M. Liu, Y. Zhang, and Y. Zhang, “Phytotoxicity of BDE-28, BDE-47 and BDE-99 to maize (*Zea mays* L.) during germination and early growth,” *South African J. Bot.*, vol. 153, pp. 94–101, 2023, doi: 10.1016/j.sajb.2022.12.008.
- [10] J.D.Lee, *Química inorgânica não tão concisa*. 1999.
- [11] L. Cheng *et al.*, “Toxic effects of Decabromodiphenyl ether (BDE-209) on thyroid of broiler chicks by transcriptome profile analysis,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 219, no. February, p. 112305, 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112305.
- [12] E. Eljarrat and D. Barceló, *The handbook of environmental chemistry*, vol. 27, no. 2. 1982. doi: 10.1016/0143-1471(82)90111-8.
- [13] A. Bartalini, J. Muñoz-Arnanz, N. García-Álvarez, A. Fernández, and B. Jiménez, “Global PBDE contamination in cetaceans. A critical review,” *Environ. Pollut.*, vol. 308, no. June, 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119670.
- [14] G. Abbasi, L. Li, and K. Breivik, “Global Historical Stocks and Emissions of PBDEs,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 11, pp. 6330–6340, 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b07032.
- [15] U. L. Baskaran, S. J. Martin, R. Mahaboobkhan, and S. E. Prince, “Protective role of Triphala, an Indian traditional herbal formulation, against the nephrotoxic effects of bromobenzene in Wistar albino rats,” *J. Integr. Med.*, vol. 13, no. 2, pp. 115–121,

- 2015, doi: 10.1016/S2095-4964(15)60165-0.
- [16] D. Majid and A. R. Prabowo, "Ferrate(VI) performance on the halogenated benzene degradation: Degradation test and by-product analysis," *Mater. Today Proc.*, vol. 63, pp. S282–S286, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.470.
 - [17] J. L. Zurita, Á. Jos, A. del Peso, M. Salguero, M. López-Artíguez, and G. Repetto, "Ecotoxicological assessment of bromobenzene using a test battery with five model systems," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 45, no. 4, pp. 575–584, 2007, doi: 10.1016/j.fct.2006.10.006.
 - [18] M. C. Pieronia, J. Leonelb, and G. Fillmann, "Quim. Nova," vol. 40, no. 3, pp. 317–326, 2017.
 - [19] F. J. SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, "FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA," *Tradução da 8ª Edição norte-americana*, Ed. Thomson, p. 899, 2005.
 - [20] H. M. McNair and J. M. Miller, *Basic Gas*. 1933.
 - [21] Z. Ma, J. Xie, N. Gao, and C. Quan, "Pyrolysis behaviors of oilfield sludge based on Py-GC/MS and DAEM kinetics analysis," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 4, pp. 1053–1063, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.07.001.
 - [22] A. Hosaka, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, and H. Ohtani, "Polymer-coated sample cup for quantitative analysis of semi-volatile phthalates in polymeric materials by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1391, no. 1, pp. 88–92, 2015, doi: 10.1016/j.chroma.2015.02.066.
 - [23] M. E. Seeley and J. M. Lynch, "Previous successes and untapped potential of pyrolysis–GC/MS for the analysis of plastic pollution," *Anal. Bioanal. Chem.*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s00216-023-04671-1.
 - [24] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, and M. H. Lamoree, "Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood," *Environ. Int.*, vol. 163, no. March, p. 107199, 2022, doi: 10.1016/j.envint.2022.107199.
 - [25] B. Vilakati, V. Sivasankar, B. B. Mamba, K. Omine, and T. A. M. Msagati, "Characterization of plastic micro particles in the Atlantic Ocean seashore of Cape Town, South Africa and mass spectrometry analysis of pyrolyzate products," *Environ. Pollut.*, vol. 265, p. 114859, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114859.
 - [26] F. J. (CENA) Krug and F. R. P. (CENA) Rocha, *Métodos de Preparo de Amostras Para Análise Elementar*. 2019.
 - [27] B. J. Moreira, J. M. C. Yokoya, and C. M. Gaitani, "DLLME fundamentos, aplicações, inovações análise biológica," *Sci. Chromatogr.*, vol. 6, no. 3, pp. 186–204, 2014.
 - [28] R. Marcinkowska, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, J. Namieśnik, and A. Kłoskowski, "Application of ionic liquids in microextraction techniques: Current trends and future perspectives," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 119, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.07.025.
 - [29] M. Sajid, "Magnetic ionic liquids in analytical sample preparation: A literature review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 113, pp. 210–223, 2019, doi:

10.1016/j.trac.2019.02.007.

- [30] J. Merib, D. A. Spudeit, G. Corazza, E. Carasek, and J. L. Anderson, "Magnetic ionic liquids as versatile extraction phases for the rapid determination of estrogens in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-diode array detection," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 19, pp. 4689–4699, 2018, doi: 10.1007/s00216-017-0823-7.
- [31] C. Will, R. D. Huelsmann, G. Mafra, J. Merib, J. L. Anderson, and E. Carasek, "High-throughput approach for the in situ generation of magnetic ionic liquids in parallel-dispersive droplet extraction of organic micropollutants in aqueous environmental samples," *Talanta*, vol. 223, no. P2, p. 121759, 2021, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121759.
- [32] A. Joseph, G. Zylá, V. I. Thomas, P. R. Nair, A. S. Padmanabhan, and S. Mathew, "Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 218, pp. 319–331, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.02.086.
- [33] M. W. M. Cunico, M. M. Cunico, O. G. Miguel, S. F. Zawadzki, P. Peralta-Zamora, and N. Volpato, "PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA," *Visão Acadêmica, Curitiba*, v.9, n.1, pp. 23–32, 2008.
- [34] E. R. Pereira-Filho, V. M. F. Pereira, and S. G. Lemos, "Introducing Factorial Design Concepts Using Experiments with Multi- Colored Chocolates," *Chem. Educ.*, vol. 14, no. 09, pp. 200–203, 2009, doi: 10.1333/s00897092238a.
- [35] F. M. V. Pereira and E. R. Pereira-Filho, "Application of free computational program in experimental design: A tutorial," *Quim. Nova*, vol. 41, no. 9, pp. 1061–1071, 2018, doi: 10.21577/0100-4042.20170254.
- [36] B. BARROS NETO, I. S. SCARMINIO, and R. E. BRUNS, *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2001.
- [37] V. Calado and D. Montgomery, *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.
- [38] R. H. Myers, D. C. Montgomery, and C. M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology, Hoboken*. 2008.
- [39] S. L. C. Ferreira *et al.*, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Anal. Chim. Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, 2007, doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [40] P. S. Collins, Carol H. Braga, Gilberto L. Bonato, *Fundamentos de cromatografia*. 2006.
- [41] ANVISA, "ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária/Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003," pp. 1–15, 2003.
- [42] FDA, "Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics Guidance for Industry Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics Guidance for Industry," *Pharm. Qual.*, no. July, 2015.
- [43] INMETRO, "Guidance in validation of analytical methods (in Portuguese)," *Inst. Nac.*

- Metrol. Qual. e Tecnol.*, p. 31, 2016, [Online]. Available: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf
- [44] W. G. De Ruig, “Characterizing and optimizing analytical method quality,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 7, no. 7, pp. 234–240, 1996, doi: 10.1016/0924-2244(96)20004-4.
- [45] P. O. Box and N.-B. A. Bilthoven, “Relationship between legal procedures and materials,” pp. 370–377, 1990.
- [46] E. Santos, J. Albo, A. Rosatella, C. A. M. Afonso, and Á. Irabien, “Synthesis and characterization of Magnetic Ionic Liquids (MILs) for CO₂ separation,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 6, pp. 866–871, 2014, doi: 10.1002/jctb.4323.
- [47] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and Georg S. Kriz, “Pavia - Introduction to Spectroscopy.” p. 680, 2001.
- [48] S. Pitula and A. V. Mudring, “Synthesis, structure, and physico-optical properties of manganate(II)-based ionic liquids,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 11, pp. 3355–3365, 2010, doi: 10.1002/chem.200802660.
- [49] F. J. C. e D. J. C. G. Massao Ionashiro, “Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencia/calorimetria exploratória diferencial,” *Giz Editor.*, vol. 2, no. 196, 2015.
- [50] J. Liang *et al.*, “The formation pathways of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) from pyrolysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Effects of bromination arrangement and level,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 399, no. May, p. 123004, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123004.
- [51] R. Weber and B. Kuch, “Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans,” *Environ. Int.*, vol. 29, no. 6, pp. 699–710, 2003, doi: 10.1016/S0160-4120(03)00118-1.
- [52] L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to modern liquid chromatography*, vol. (I-XVIII)+5. 1974. doi: 10.1093/jaoac/58.1.169.
- [53] ANVISA, “Farmacopeia Brasileira, Primeiro Suplemento,” 03/02/2016, p. 143, 2016, [Online]. Available: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33832/259143/LIVRO+FB+5.1+-+vers?o+4+-+18-11-16.pdf/2d43f4e4-bf25-49a3-994c-d10cf5e47dcf>
- [54] M. Rezaee, Y. Yamini, and M. Faraji, “Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2342–2357, 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.088.
- [55] X. Ding, C. Liu, W. Yu, and Z. Liu, “Magnetic ionic liquid-based liquid-liquid microextraction followed by ultra-performance liquid chromatography coupled with triple-quadrupole tandem mass spectrometry for simultaneous determination of neurotransmitters in human cerebrospinal fluid and plas,” *Talanta*, vol. 262, no. January, p. 124690, 2023, doi: 10.1016/j.talanta.2023.124690.
- [56] T. Yuzawa, A. Hosaka, C. Watanabe, and S. Tsuge, “Evaluation of the thermal desorption-GC/MS method for the determination of decabromodiphenyl ether (DeBDE) in order of a few hundred ppm contained in a certified standard polystyrene

- sample,” *Anal. Sci.*, vol. 24, no. 8, pp. 953–955, 2008, doi: 10.2116/analsci.24.953.
- [57] T. Mochizuki, S. Y. Chen, M. Toba, and Y. Yoshimura, “Pyrolyzer-GC/MS system-based analysis of the effects of zeolite catalysts on the fast pyrolysis of *Jatropha* husk,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 456, pp. 174–181, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.02.022.
 - [58] S. Ghysels, D. Rathnayake, P. Maziarka, O. Mašek, S. Sohi, and F. Ronsse, “Biochar stability scores from analytical pyrolysis (Py-GC-MS),” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 161, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105412.
 - [59] H. Mizuguchi *et al.*, “Direct analysis of airborne microplastics collected on quartz filters by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 171, no. February, p. 105946, 2023, doi: 10.1016/j.jaap.2023.105946.
 - [60] H. Zhu, H. Sun, Y. Yao, Z. Gan, Y. Wang, and K. Kannan, “Legacy and alternative brominated flame retardants in outdoor dust and pine needles in mainland China: Spatial trends, dust-plant partitioning and human exposure,” *Environ. Pollut.*, vol. 243, pp. 758–765, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.097.
 - [61] Y. Wang *et al.*, “Annual flux estimation and source apportionment of PCBs and PBDEs in the middle reach of Yangtze River, China,” *Sci. Total Environ.*, vol. 885, no. May, p. 163772, 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163772.
 - [62] A. Cincinelli *et al.*, “PBDEs in Italian sewage sludge and environmental risk of using sewage sludge for land application,” *Environ. Pollut.*, vol. 161, no. July 2008, pp. 229–234, 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.11.001.
 - [63] H. Li, R. Qu, L. Yan, W. Guo, and Y. Ma, “Field study on the uptake and translocation of PBDEs by wheat (*Triticum aestivum* L.) in soils amended with sewage sludge,” *Chemosphere*, vol. 123, pp. 87–92, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.045.
 - [64] H. Stiborova *et al.*, “Aerobic biodegradation of selected polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in wastewater sewage sludge,” *Chemosphere*, vol. 118, no. 1, pp. 315–321, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.048.
 - [65] K. Oloruntoba, O. Sindiku, O. Osibanjo, and R. Weber, “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) concentrations in soil, sediment and water samples around electronic wastes dumpsites in Lagos, Nigeria,” *Emerg. Contam.*, vol. 8, pp. 206–215, 2022, doi: 10.1016/j.emcon.2022.03.003.
 - [66] X. Wang *et al.*, “Characterization, treatment and releases of PBDEs and PAHs in a typical municipal sewage treatment plant situated beside an urban river, East China,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 7, pp. 1281–1290, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60201-0.
 - [67] Q. Wu *et al.*, “Occurrence of PBDEs and alternative halogenated flame retardants in sewage sludge from the industrial city of Guangzhou, China,” *Environ. Pollut.*, vol. 220, pp. 63–71, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2016.09.023.