



ANDRESSA ROQUINI OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO DO BISFENOL A POR PROCESSO TIPO FENTON:
ACOMPANHAMENTO POR CROMATOGRÁFIA GASOSA
ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

**Lavras - MG
2019**

ANDRESSA ROQUINI OLIVEIRA

**Degradação do bisfenol A por processo tipo Fenton: Acompanhamento por
Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso
Orientador

**LAVRAS – MG
2019**

ANDRESSA ROQUINI OLIVEIRA

**Degradação do bisfenol a por processo tipo Fenton: Acompanhamento por
Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

APROVADO em 04 de julho de 2019.
Dr. Mário César Guerreiro UFLA
Mestre Annelise França Araújo UFLA

Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso

Orientador

**Lavras
2019**

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer à minha família: minha mãe Andréa, minha avó Zita e meu tio e padrinho Didi por todo o apoio e ajuda durante toda minha graduação, pela confiança e orgulho que mostraram mesmo em momentos que duvidei de mim mesma e por todos os momentos bons que passamos em todos meus anos de vida.

À Universidade Federal de Lavras pela oportunidade de me formar no ensino superior Ao Departamento de Química pela qualidade da educação e pelos ensinamentos e conhecimentos oferecidos e à CNPq pela a oportunidade de participar de uma iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Márcio Pozzobon Pedroso por todos os conselhos e ajuda durante anos de graduação e formação. Às colegas de laboratório Andressa Gonçalves e Letícia Fagundes, que estavam sempre dispostas a ajudar e me salvaram em momentos que pareciam perdidos, e às técnicas Lidiany e Franciane por sempre se mostrarem dispostas a ajudar.

Ao Prof. Dr. Mário César Guerreiro e à Mestre Annelise França Araújo por se mostrarem disponíveis a participar da banca examinadora deste trabalho.

Aos meus amigos da UFLA, em especial à Thaís Cristina (que me atura desde o primeiro período de faculdade), à Maísa e à Ranieli que sempre me incentivaram a seguir em frente, focar mais nos estudo e por ter feito todo o processo de graduação mais agradável.

Aos meus amigos de Belo Horizonte, da queridíssima Ala Dark, que mesmo longe mostraram que amizade verdadeira não é algo que se perde e que momentos felizes, as vezes vergonhosos, mas sempre inesquecíveis, nunca mudam.

Aos meus colegas de trabalho, em especial ao meu amigo Bruno, que me ouviram e ajudaram mesmo possuindo vidas e agendas tão cheias e complicadas quanto a minha.

Aos amigos Erisvaldo, Viviane e Carolzinha assim como à tia Lara e tio Eugênio pelo apoio e conselhos de extremo valor e oferecidos de boa vontade.

Ao meu namorado Vitor, por entender que sou uma criatura lerda e esquecida e ainda assim gostar de mim. Por me ajudar a descontrair e rir quando a ansiedade toma conta e nada mais me tira do desespero. Pelos animes, filmes e livros assistidos, comentados e compartilhados que me alegram. E por todos os momentos que já passamos juntos que com certeza me tornaram uma pessoa mais feliz.

E à todos aqueles que me ajudaram e apoiaram e que infelizmente não tive o espaço e tempo necessário para lhes fazer jus.

RESUMO

Dentre os compostos introduzidos no meio ambiente pela ação humana estão os Perturbadores Endócrinos (PE), que são substâncias que conseguem modificar ou interagir com o sistema endócrino dos seres vivos. O Bisfenol A (BPA) é um perturbador endócrino da classe dos bisfenóis usado durante processos industriais como agente plastificante na produção de polímeros. São, geralmente, encontrados em polímeros do tipo policarbonato (PC) e resinas epóxi, ambos encontrados em produtos e embalagens de uso diário. A principal fonte de contaminação do ambiente por BPA é por meio da água residual industrial ou doméstica podendo contaminar solos e água potável e, por sua interferência no sistema endócrino, seu estudo tem se tornado algo de grande importância. Para o tratamento de efluentes os processos oxidativos avançados (POA), usados na degradação de compostos orgânicos, são os que apresentam maior eficiência. Dentre os POA, o processo tipo Fenton é o mais usado no tratamento de água residual, envolvendo a reação de Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio. Neste trabalho foi feito um teste de derivatização do BPA para análise, foi aplicado o processo tipo Fenton para a degradação do BPA em fase aquosa, sua extração para o meio orgânico por extração líquido/líquido para análises usando Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas (GC/MS) e observada a curva obtida ao analisar diferentes tempos de degradação. Foi feito também a análise dos possíveis subprodutos obtidos pelo processo oxidativo ao expor a solução à extração por SPME por GC/MS. Os resultados obtidos mostraram que não se fez necessária a derivatização nas etapas de análise do BPA por GC/MS. A degradação não foi eficiente pela possível adsorção do composto e seus subprodutos analisados ao material da degradação seguida pela falta de subprodutos observados nos resultados após a extração por SPME. Esses resultados concluem que há a necessidade do estudo da adsorção do BPA e de adaptar os parâmetros do processo de degradação utilizado.

Palavras-chave: Bisfenol A, Derivatização, Processos oxidativos avançados (POA), Processo tipo Fenton, Cromatografia gasosa – espectrometria de massas, Extração líquido/líquido, SPME.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas do 17 β -Estradiol, Estrona e Estriol.	13
Figura 2: Estrutura do PC	16
Figura 3: Estrutura da Resina Epóxi.....	16
Figura 4: Mecanismo proposto para a degradação do BPA catalisado pelo \cdot OH.....	19
Figura 5: Esquema do dispositivo usado para extração por SPME.....	22
Figura 6: Esquema do Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas.	23
Figura 7: Espectrômetro de massas do Bifenol A.	25
Figura 8: Mecanismo geral da reação de sililação.....	25
Figura 9: Montagem do esquema de extração por SPME manual.	32
Figura 10: Esquema da Metodologia proposta no trabalho	33
Figura 11: Cromatograma em modo Scan para avaliar a derivatização do BPA na estufa.	34
Figura 12: Cromatograma de 1mL por injeção direta da solução 5ppm em modo SIM para o BPA não derivatizado.....	35
Figura 13: Primeiro teste de degradação do BPA.....	38
Figura 14: Cromatograma SPME-GC-MS modo scan para o tempo de 1 hora e 15 minutos do primeiro processo de degradação.	39
Figura 15: Cromatograma resultante da análise da contaminação da fibra.	40
Figura 16: Curva observada para o decaimento da concentração de BPA para o segundo teste de degradação.	42
Figura 17: Cromatograma SPME-GM-MS para o tempo de degradação T6(2 horas de degradação).....	43
Figura 18: Resultado de SPME para o tempo de degradação T8, em um tempo total de 4 horas de degradação.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fórmula molecular do BPA, BPS, BPF e BPB.	14
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do BPA.....	15
Tabela 3: íons observados pelo GC/MS para BPA derivatizado e não derivatizado.	28
Tabela 4: Amostras do processo Fenton e seus tempos de degradação.....	30
Tabela 5: Médias e desvios padrão dos resultados obtidos das áreas dos picos.....	36
Tabela 6: Resultados de injeção das amostras padrão em concentração 5ppm e com duas horas de degradação e suas respectivas médias e desvio padrão.	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Pertubador Endócrino	12
2.2 Bisfenol A.....	13
2.2.1 Características Físico-Químicas	15
2.2.2 Aplicações e Contaminação	15
2.2.3 Interferência no Organismo	17
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	17
2.3.1 Processo Fenton e tipo Fenton.....	20
2.4 Extração líquido/líquido	20
2.5 Extração por SPME	21
2.6 Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas (GC/MS)	23
2.6.1 O equipamento de GC/MS	23
3 OBJETIVOS	26
3.1 Objetivos Gerais	26
3.2 Objetivos Específicos	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Materiais	27
4.2 Métodos	27
4.2.1 Sistema cromatográfico para análises de injeção direta	27
4.2.2 GC-MS – Modo SIM e modo Scan	28
4.2.3 Derivatização usando o forno	28
4.2.3.1 Derivatização com solução em solvente orgânico.....	28
4.2.3.2 Injeção da solução sem derivatização.....	29
4.2.4 Extrações para avaliar a degradação do BPA submetido ao processo tipo Fenton	29
4.2.5 Processo tipo Fenton.....	29

4.2.5.1 Primeiro processo de degradação tipo Fenton.....	29
4.2.5.2 Segundo processo de degradação tipo Fenton.....	30
4.2.6 Acompanhamento da degradação.....	30
4.2.6.1 Decaimento observado com a injeção de 1µL de BPA.....	30
4.2.6.2 Decaimento observado com a injeção de 2µL de BPA.....	30
4.2.7 Extração por SPME e identificação no GC/MS.....	31
4.2.8 Teste de Adsorção.....	32
4.2.9 Esquema do método.....	33
5 RESULTADOS.....	34
5.1 Derivatização.....	34
5.2 Testes de extração.....	36
5.3 Resultados da Degradação.....	36
5.3.1 Resultados de degradação de injeções de 1µL.....	36
5.3.2 Resultados do primeiro teste de degradação de injeções de 2µL.....	37
5.3.2.1 Resultados dos subprodutos por SPME.....	38
5.3.3 Resultados do segundo teste de degradação de injeções de 2µL.....	40
5.3.3.1 Testes Preliminares.....	41
5.3.3.2 Resultados do segundo teste para uma curva de degradação.....	41
5.3.3.3 Resultados dos subprodutos por SPME.....	42
5.3.3.4 Resultados dos testes de adsorção.....	45
6 CONCLUSÃO.....	46
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Muitos compostos são introduzidos no meio ambiente pela ação humana. Dentre esses compostos existem os Perturbadores Endócrinos (PE), que são substâncias de origem exógena (produtos sintéticos) capazes de modificar ou interagir com o sistema endócrino de seres vivos (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; DEL OLMO et al., 1997).

O bisfenol A (BPA) é um perturbador endócrino da classe dos bisfenóis, compostos difenilalcanos usados durante processos industriais como agente plastificante na produção de plásticos (GHISELLI, 2006; MERCOGLIANO; SANTONICOLA, 2018). São, geralmente, encontrados em plásticos do tipo policarbonato (PC) e resinas epóxi, ambos encontrados em produtos e embalagens de uso diário (SELVARAJ et al., 2014). A principal fonte de contaminação do ambiente por BPA é por meio da água residual industrial ou doméstica que pode contaminar solos e água potável (FONTANA; MUÑOZ DE TORO; ALTAMIRANO, 2011). Ele tem a capacidade de interferir no sistema endócrino de seres vivos, imitando, bloqueando ou provocando ações hormonais, tornando estudos relacionados a ele um tema de muita importância (MERCOGLIANO; SANTONICOLA, 2018).

Uma vez que tratamentos convencionais não conseguem remover por completo pluentes orgânicos, presentes em efluentes, estudos utilizando os processos oxidativos avançados (POA), tem sido bastante citado na literatura para a degradação desses tipos compostos. Eles são os que apresentam maior eficiência, uma vez que esse processo gera radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são altamente reativos e possuem baixa seletividade (SANTOS, 2016; MELO, 2009; PENTEADO, 2008). Dentre os POA, o processo tipo Fenton é o mais usado no tratamento de água residual, envolvendo a reação entre Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio como fonte de radicais hidroxila (LIN; LO, 1997).

Para quantificar e identificar os compostos é necessário uma preparação prévia da amostra, com objetivo de pré-concentrar o analito, uma vez que o BPA é encontrado em baixa concentração (BILA, 2007), e retirar interferentes presentes na matriz da mesma, já que esse plastificante é encontrado de forma dispersa na natureza. Os compostos gerados pelo processo tipo Fenton necessitam do uso de um método de boa detectabilidade, como a obtida pela Cromatografia Gasosa (GC) e Espectrometria de Massas (MS). Esses dois métodos combinados são capazes de separar via GC, e identificar por MS, os compostos de maneira bem definida e

quantificada necessária para o estudo da degradação do bisfenol (HUSSAIN; MAQBOOL, 20014; SKOOG, 2006).

Para analisar o decaimento gerado na concentração de BPA pelo processo tipo Fenton, que acontece em meio aquoso, por Cromatografia Gasosa é necessário que o analito esteja dissolvido em solvente orgânico, por isso é necessário um método de extração. Em dos métodos de extração é a líquido-líquido (ELL), caracterizada pela transferência de solutos em um sistema heterogêneo, normalmente composto por uma fase orgânica e uma aquosa, possibilitando a troca de matriz ou aumento da concentração do analito (FACCHIN; PASQUINI, 1998).

Esse trabalho busca aplicar a técnica de extração líquido-líquido (ELL) para transferir os compostos gerados na fase aquosa por processo Fenton para a fase orgânica, aplicável à cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC/MS), para a observação da curva de decaimento da concentração do BPA. De maneira similar a microextração por fase sólida (SPME) será aplicada, uma vez que, além de extrair os compostos para a aplicação no GC/MS, permite aumentar a afinidade dos analitos estudados ao variar a fibra usada na extração, permitindo uma melhor identificação dos subprodutos gerados pela degradação (GARCIA, 2019).

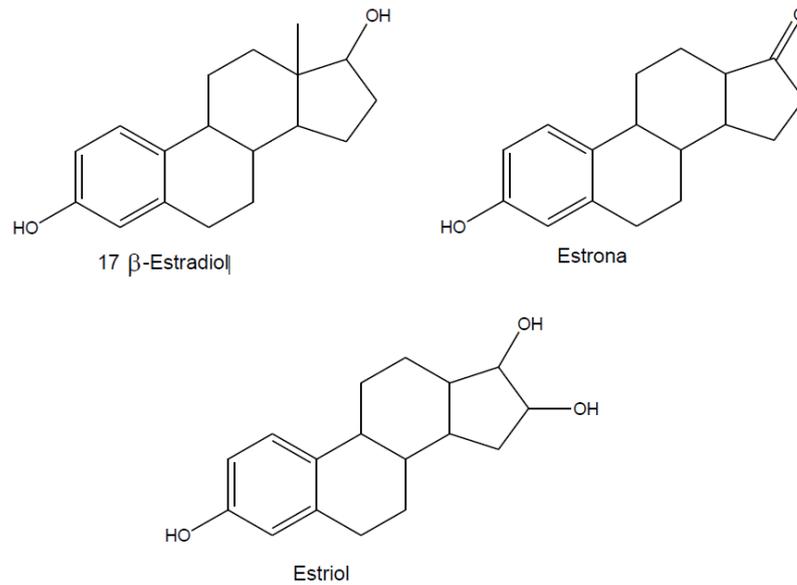
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Perturbador Endócrino

Uma nova área de estudos que une conhecimentos da toxicologia e endocrinologia, a Toxicologia Endócrina, tem se tornado fonte de preocupação devido as possíveis consequências que alguns compostos trazem quando expostos a seres vivos (MONTAGNER, 2010). A classe de Perturbadores endócrinos (PE) se refere à substâncias xenobióticas (produtos sintéticos, de origem exógena) que são capazes de modificar ou interagir com o sistema endócrino em diversas etapas de formação e ação de hormônios no sistema orgânico, de seres vertebrados e invertebrados, e que vem sendo cada vez mais introduzidos ao meio ambiente pela ação humana (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; DEL OLMO et al., 1997). PE são também conhecidos como micropoluentes, encontrados no meio ambiente em baixas concentrações, variando entre μL^{-1} e ngL^{-1} (BILA, 2007).

O sistema endócrino é responsável por coordenar e regular a comunicação entre células, sendo responsável pela reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento, entre outras atividades no corpo (REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA, 2006). É composto por um conjunto de glândulas localizadas em diversas áreas do corpo e produzem hormônios como estrogênio, progestagênios, testosterona e adrenalina. Hormônios sexuais, principalmente os estrogênios como o 17β -estradiol, etriol e estrona (Figura 1), são os mais estudados, uma vez que são compostos altamente ativos biologicamente e são cada vez mais introduzidos ao meio ambiente por humanos (GHISELLI; JARDIM, 2007; REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

Figura 1: Estruturas do 17 β -Estradiol, Estrona e Estriol.



Fonte: MONTAGNER, 2010

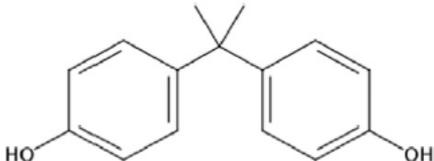
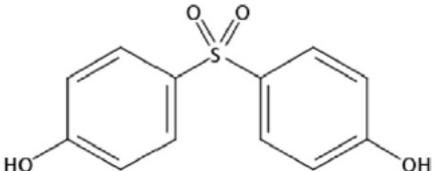
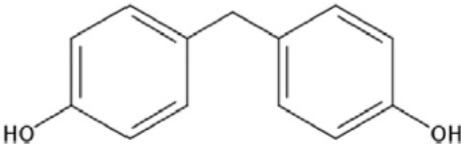
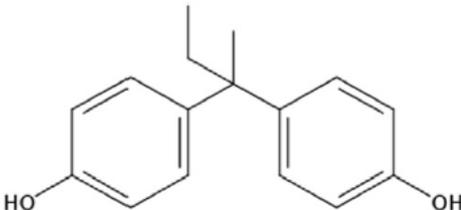
Um perturbador endócrino é usualmente definido como um agente exógeno que interfere na ação de um hormônio produzido naturalmente por um corpo, responsável principalmente pela reprodução e desenvolvimento do mesmo. Eles são classificados em duas subcategorias, o grupo de substâncias sintéticas, usados na agricultura, indústrias, compostos farmacêuticos, entre outros e o grupo de substâncias naturais, chamados de fitoestrogênios, que se diferenciam por se restringirem a copiar esteroides sexuais de invertebrados danificando ou alterando seus sistemas endócrinos (MONTAGNER, 2010). Um PE pode interferir ao imitar a ação de um hormônio natural, bloqueando receptores nas células, impedindo a atuação dos hormônios ou afetando a síntese, transporte, metabolismo e excreção do hormônio, o que acaba alterando a concentração de hormônios naturais no corpo, desencadeando diversas complicações para um ser vivo (MONTAGNER, 2010; SELVARAJ et al., 2014).

2.2 Bisfenol A

Bisfenol é o nome dado ao grupo de difenilalcanos comumente empregado na produção de plásticos, que incluem o bisfenol A (2,2'-bis[4-hidroxifenil]propano), também conhecido como BPA, e outros análogos como o bisfenol S (BPS), F (BPF) e B (BPB) (Tabela 1). Dentre os diversos compostos existentes nessa categoria, o bisfenol A é um composto que é

amplamente utilizado durante processos industriais como agente plastificante, o que o torna um dos compostos que tem gerado mais discussões por seu crescente consumo (GHISELLI, 2006; MERCOGLIANO; SANTONICOLA, 2018).

Tabela 1: Fórmula molecular do BPA, BPS, BPF e BPB.

COMPOSTO	FÓRMULA
2,2'-bis[4-hidroxifenil]propanol (BPA)	
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone (BPS)	
4,4'-Dihydroxydiphenylmethane (BPF)	
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butane (BPB)	

Fonte: CABALLERO-CASERO; LUNAR; RUBIO, 2016

O BPA pode ser obtido de duas maneiras diferentes. A primeira seria pela condensação de fenol com acetona em baixo pH e altas temperaturas na presença de catalisadores. O BPA é então purificado usando destilação e o produto fundido e purificado é então filtrado e seco. A segunda maneira é similar, mas utiliza diferentes catalisadores e uma técnica de purificação que gera menos resíduo. Independente do caminho escolhido o resultado gerado se apresenta em granulados, flocos ou cristais (STAPLES et al., 1998).

2.2.1 Características Físico-Químicas

O BPA é um composto que apresenta um ponto de fusão, como indicado na Tabela 2, consideradamente alto, o que corrobora com seu estado sólido à temperatura ambiente (MOREIRA, 2015). Outros valores das suas propriedades físico-químicas não são tão bem definidos. A solubilidade em água é questionável, sendo definida com valores entre 120 e 300mgL⁻¹ a 25°C. Sua densidade, pKa e, principalmente sua pressão de vapor, também são de valores variados, sendo o valor da pressão de 5,32x10⁻⁶ Pa, a mais aceita, o tornando um composto de baixa volatilidade. Observando seu coeficiente de partição e solubilidade, conclui-se que o BPA é moderadamente solúvel em água e, ainda assim, é mais encontrado adsorvido em matéria orgânica (BERALDO, 2012; MONTAGNER, 2010).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do BPA.

COMPOSTO	VALOR
Massa Molecular	228,29 gmol ⁻¹
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Densidade (a 25 °C)	1,195gmL ⁻¹
Ponto de Ebulição	220 °C
Ponto de Fusão	156 °C
pKa	9,59 – 11,30
Solubilidade em água	300mgL ⁻¹
Pressão de Vapor	5,32x10 ⁻⁶ Pa
Log Kow	3,40

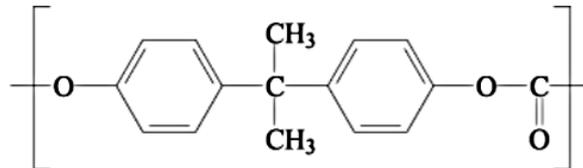
Fonte: BERALDO, 2012; BERNARDO et. al., 2015

2.2.2 Aplicações e Contaminação

O bisfenol A é um monômero usado em grandes quantidades por ano como um agente plastificante, geralmente encontrados em plásticos de policarbonato e resinas epóxi, substâncias encontradas em produtos e embalagens de uso diário. O policarbonato (PC) é um termoplástico, da família do poliéster e possui esse nome devido aos grupos carbonatos em sua cadeia principal (Figura 2). É comumente encontrado em plásticos reutilizáveis, latas, embalagens de alimentos, selantes dentários, etc. As resinas epóxi (Figura 3) são geralmente usadas como uma fina

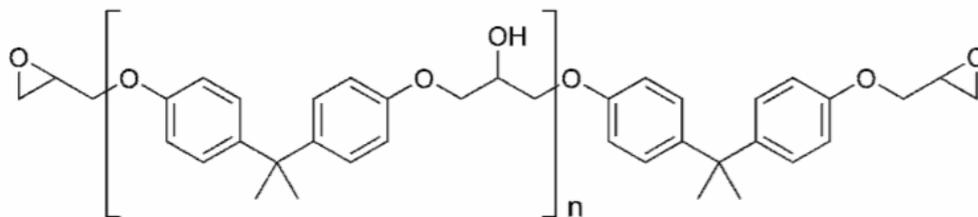
cobertura separando agentes surfactantes de alimentos, latas e canos PVC (SELVARAJ et al., 2014).

Figura 2: Estrutura do PC



Fonte: DE CARVALHO, 2008

Figura 3: Estrutura da Resina Epóxi.



Fonte: DE CARVALHO, 2008

Por estar presente em compostos de uso diário, a contaminação por BPA se dá principalmente por dois processos: pré ou pós-consumo. A contaminação pré-consumo é a contaminação proveniente da produção, transporte ou processamento do material bruto. A pós-consumo se dá pelos resíduos gerados na utilização de produtos com bisfenol A, água residual e a decomposição ambiental de plásticos (REDDY et al., 2018).

A principal fonte de contaminação ambiental por BPA é por meio da água residual industrial ou doméstica, que pode vir a contaminar solos, lençóis freáticos, rios e eventualmente água potável. O policarbonato também é uma fonte de contaminação, principalmente por seus diversos usos e, se inicialmente a etapa de polimerização do PC é incompleta, o bisfenol A não associado remanescente pode ser liberado do polímero infiltrando no ambiente que o envolve, contaminando-o (FONTANA; MUÑOZ DE TORO; ALTAMIRANO, 2011). Quando aquecido, processo pelo qual passa em diversas de suas aplicações, o policarbonato também

libera BPA no meio ambiente com subprodutos da sua degradação (CABALLERO-CASERO; LUNAR; RUBIO, 2016; DEL OLMO et al., 1997).

2.2.3 Interferência no Organismo

Além da preocupação ambiental, a contaminação em humanos também é de suma importância. A ingestão de bisfenol A é um assunto de discussões e seus efeitos objetivos de estudos. A maneira mais comum de contaminação é pela ingestão, sendo a rota dominante apresentada em mais de 90% dos casos (MORGAN et al., 2018).

O Bisfenol A é capaz de interferir no sistema endócrino ao imitar, bloquear e provocar ações hormonais. Funcionando como um ligante de três receptores de hormônios, estrogênio, glucocorticóide e hormônios da tireoide, é conhecido por agir como estrogênio, glucocorticóides e prejudicar os efeitos dos hormônios da tireóide (MERCOGLIANO; SANTONICOLA, 2018). Em adição à esses efeitos, também possui atividade antiandrogênica, que bloqueia ou inibe efeitos de androgênios, hormônios responsáveis pelas características masculinas em vertebrados (GATIDOU et al., 2007).

Considerando a já elevada produção de BPA, superior a 2 milhões de toneladas ao ano, e o aumento da quantidade de produtos que o usa como matéria prima, a exposição do homem ao bisfenol A tem gradativamente aumentado.

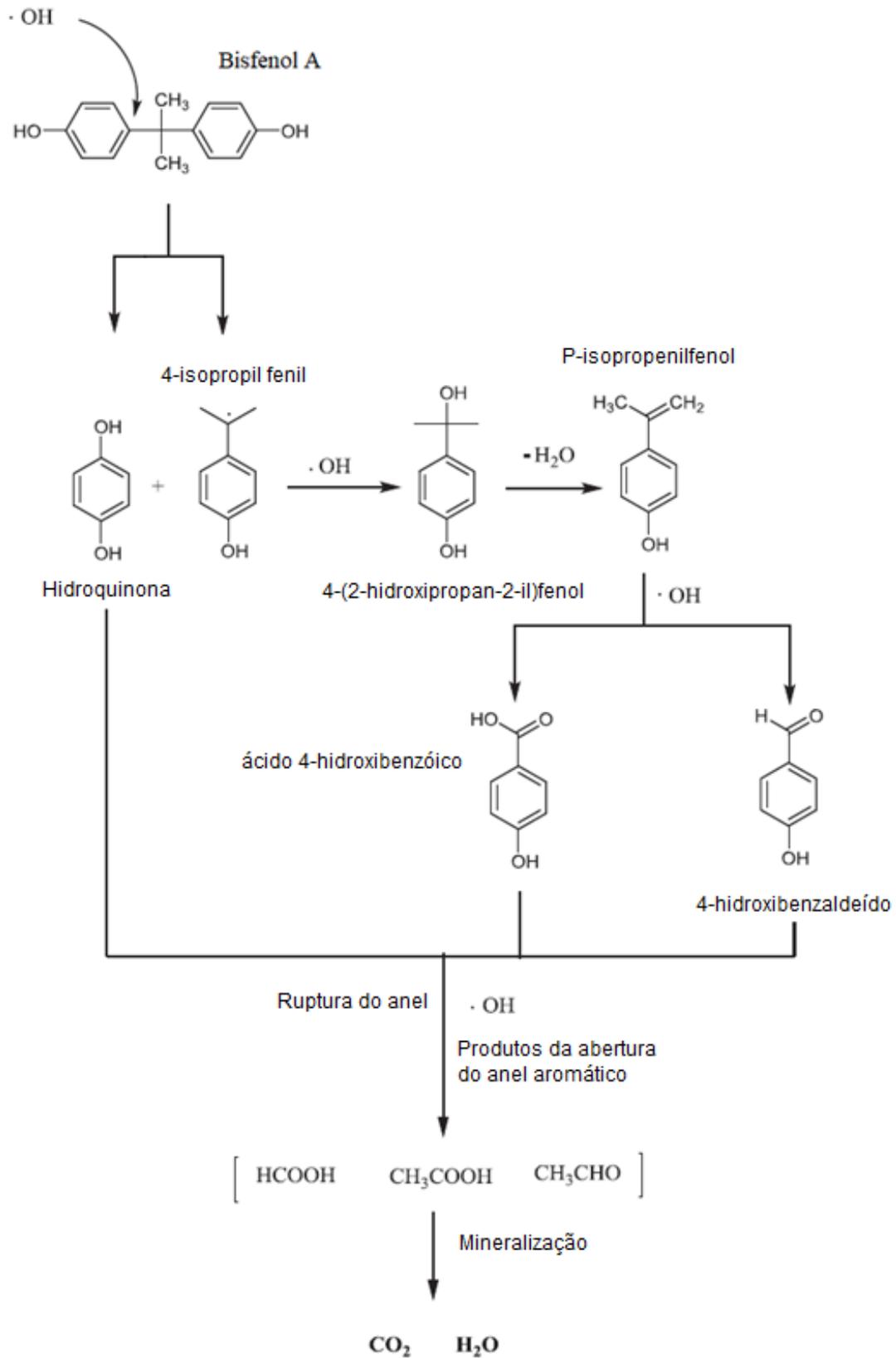
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Devido à crescente necessidade de procedimentos que apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido estudadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, chamados de processos oxidativos avançados (POA), têm sido boas alternativas, uma vez que os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados são altamente reativos e de baixa seletividade, uma vez que seu potencial padrão ($E_0 = 2,73 \text{ V}$) é muito superior ao de outros oxidantes comuns, possibilitando a oxidação de uma vasta gama de substâncias, as degradando em poucos minutos (MELO, 2009; PENTEADO, 2008).

Existem diversos processos de produção de radicais $\cdot\text{OH}$ para os POA. Eles são classificados em sistemas homogêneos (Fenton) e heterogêneos (Tipo Fenton), tanto na presença quanto na ausência de irradiação violeta. Os principais processos envolvem o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio (reação Fenton ou foto-Fenton) e semi condutores, na fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Foi observado que para a degradação do bisfenol A os processos oxidativos mais eficientes são os que incluem oxidação direta via radicais hidroxila. No mecanismo proposto (Figura 4), acredita-se que o $\cdot\text{OH}$ começa atacando um dos carbonos C4 da molécula do bisfenol A, gerando os intermediários radicais 4-isopropilfenil e hidroquinona. Ao continuar com a hidroxilação, os radicais 4-isopropilfenil são convertidos em 4-(2-hidroxiopropano-2-il) fenol, que em desidratação, são alterados para p-isopropenilfenol. O contínuo ataque dos radicais hidroxila geram ácido 4-hidroxibenzóico e 4-hidróxibenzaldeído. Assumindo que todos os intermediários de cadeia aromática sejam oxidados em reações de quebra de cadeia para formar ácidos orgânicos, chega-se ao ponto onde obtém-se CO_2 e água (REDDY et al., 2018).

Figura 4: Mecanismo proposto para a degradação do BPA catalisado pelo $\cdot\text{OH}$.



Fonte: REDDY et al., 2018, adaptado.

2.3.1 Processo Fenton e tipo Fenton

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, o processo tipo Fenton é o método mais eficiente e mais amplamente usado no tratamento de água residual (PACHAMUTHU et al., 2017). Baseado na geração de radicais hidroxila, que possuem forte potencial de oxidação, as reações do processo Fenton se diferenciam de outros métodos de geração $\cdot\text{OH}$ porque são geralmente aplicadas em meio ácido, para a co-precipitação do íon Fe^{3+} e Fe^{2+} em condições próximas do pH neutro (CHEN et al., 2017).

O processo Fenton envolve uma mistura de íon ferroso e peróxido de hidrogênio, sendo a mistura de Sulfato de Ferro II (FeSO_4) e peróxido de hidrogênio conhecido como reagente Fenton (LIN; LO, 1997), gerando o radical hidroxila a temperatura ambiente:



O processo oxidativo avançado Fenton é muito aplicado já que os radicais hidroxila apresentam um potencial que permite a oxidação de diversos compostos orgânicos, os reagentes usados são seguros e não prejudicam o meio ambiente e não é necessário o uso de equipamentos complicados para um processo oxidativo eficiente (KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

De maneira similar, o processo oxidativo tipo Fenton consiste em processos heterogêneos e homogêneos. Os processos heterogêneos, como o estudado neste trabalho, consiste em substituir o Fe^{2+} no reagente Fenton com um catalisador sólido, enquanto o tipo Fenton homogêneo é referente à uma combinação usando outros íons metálicos e H_2O_2 (WANG, 2016).

2.4 Extração líquido/líquido

O processo Fenton acontece em matriz aquosa o que pode interferir no processo de análise já que análises no Cromatógrafo de Gás são necessariamente feitas em meio orgânico. Assim, uma técnica de extração deve ser aplicada.

Existem diversos procedimentos para a separação e concentração de substâncias, como por exemplo a extração líquido-líquido (ELL), co-precipitação, eletrólises e extração em fase sólida, entre outras. Dentro delas a extração líquido-líquido é uma das técnicas laboratoriais analíticas mais simples utilizada para esses fins (CARASEK; TONJES; SCHARF, 2002).

A extração líquido-líquido se caracteriza pela transferência de solutos em um sistema heterogêneo de duas fases em busca de ou melhorar a seletividade de uma técnica de detecção por troca de matriz ou melhorar o limite de detecção ao concentrar o analito ou o isolar em uma das fases (FACCHIN; PASQUINI, 1998). Na ELL ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis, normalmente uma orgânica e outra aquosa. A eficiência da extração depende das interações favoráveis entre o soluto e o solvente extrator, da razão das fases e do número de extrações realizadas (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

A técnica de ELL se baseia na teoria de K_{ow} , que é o coeficiente de partição octanol/água (Equação 1). Esse coeficiente fornece a concentração de um composto em água em relação a sua concentração em octanol, um solvente orgânico (PRATA, 2002).

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração em octanol}}{\text{Concentração em água}} \quad \text{Equação 1}$$

No caso do BPA, que apresenta um log de K_{ow} de 3,40, a extração líquido/líquido pode ser bem aplicada uma vez que o composto tende a se acumular na fração orgânica da extração (PRATA, 2002), sendo que sucessivas extrações também favorecem uma melhor eficiência assim como a similaridade entre o analito e o solvente.

As vantagens da ELL são sua técnica simples e a vasta gama de solventes disponíveis para uso, o que fornece uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. Porém, essa é uma técnica que possui desvantagens em relação à: afinidade do analito pelo solvente, o que pode acarretar em perda do analito; pureza do solvente, sendo que contaminantes podem influenciar no valor da concentração fazendo necessário o uso de soluções muito puras; possível formação de emulsões, que demandam mais tempo para separação, entre outros. Ainda assim, a extração líquido-líquido é considerada clássica no preparo de amostra e ainda é muito usada em análises (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

2.5 Extração por SPME

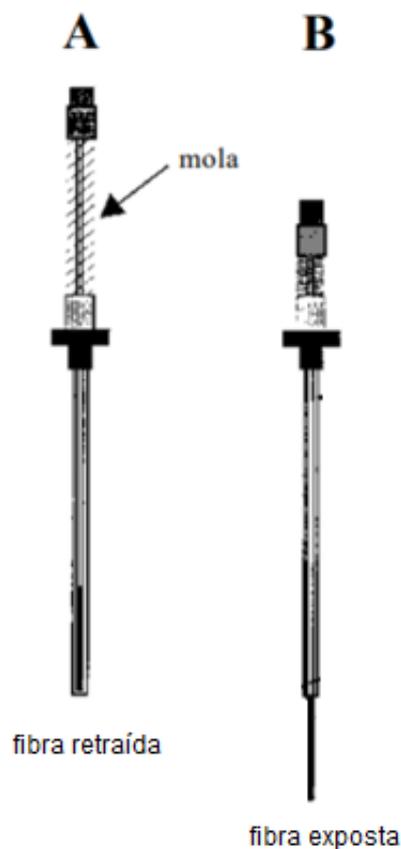
De maneira similar à extração líquido/líquido, a extração por SPME (Microextração em fase sólida) é uma maneira de preparo de amostra para tornar possível a injeção do analito no cromatógrafo de gás em casos onde a solução inicial não é em um solvente adequado. Essa técnica, além de concentrar a amostra, providencia extração rápida dos compostos sem a

necessidade de solvente orgânico, além de usar um menor volume de amostra. (VALENTE 2000; GARCIA, 2019).

O dispositivo de SPME é composto por uma fibra ótica de sílica fixada a uma extremidade recoberta que, auxiliada por uma mola, pode ser exposta ao ambiente (Figura 5) (VALENTE, 2000). A extração por SPME consiste na adsorção de compostos voláteis pela fibra quando exposta à solução, geralmente aquecida e agitada para a liberação de compostos voláteis, e da transferência do material presente na fibra para o injetor do cromatógrafo de maneira similar. (GARCIA, 2019).

A quantidade de analito extraído pode ser afetada pelo tipo de cobertura usada na fibra, considerando uma boa seletividade dos compostos a serem analisados, pelas condições de extração, como temperatura e tempo, e pela agitação da solução (GARCIA 2019).

Figura 5: Esquema do dispositivo usado para extração por SPME.



Fonte: VALENTE, 2000, adaptado.

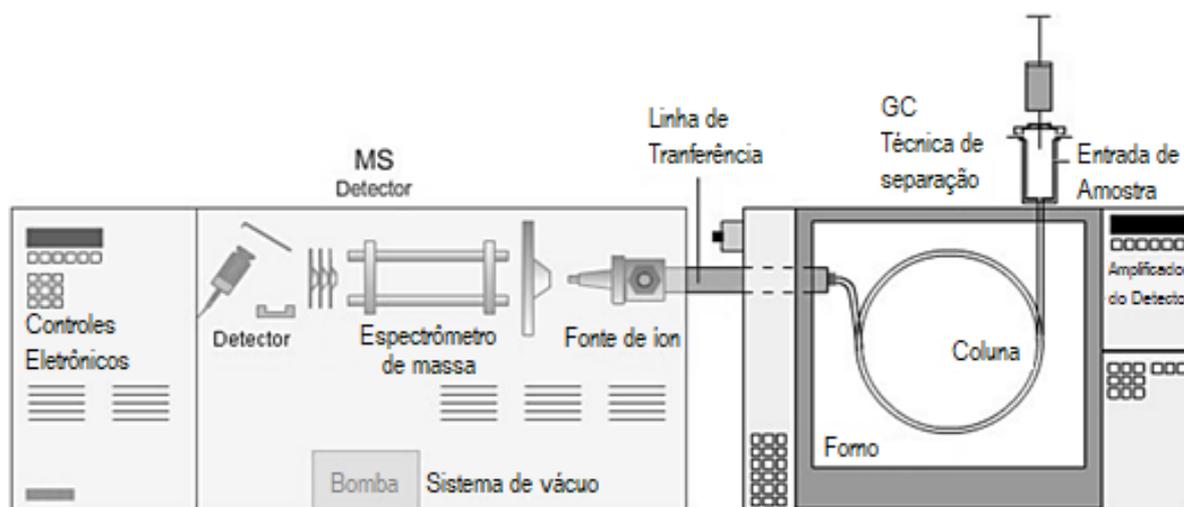
2.6 Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas (GC/MS)

Em busca de quantificar e identificar os compostos liberados pelo processo tipo Fenton, o uso de Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas é de grande interesse. Essa é uma das técnicas mais importantes disponível na química analítica atual para separar e determinar compostos voláteis ou volatizáveis (PENTEADO, 2008). A combinação desses dois métodos analíticos diferentes é feita para uma análise completa, já que o GC consegue separar compostos voláteis ou semi-voláteis com excelente resolução, mas sem ser capaz de identificá-los, e a MS faz a obtenção de informações estruturais detalhadas de uma vasta gama de compostos de maneira bem definida e quantificada, mas é incapaz de separá-los (HUSSAIN; MAQBOOL, 2014).

2.6.1 O equipamento de GC/MS

O sistema cromatográfico do GC/MS consiste em quatro partes (Figura 6): o sistema de injeção de amostra, a coluna ou sistema de separação, o sistema de detecção da amostra e o sistema de dados (STASHENKO; MARTÍNEZ, 2009).

Figura 6: Esquema do Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas.



Fonte: HUSSAN; MAQBOOL, 2014, adaptado.

O sistema de injeção é responsável por transferir a amostra até a coluna, sem separar por peso molecular ou volatilidade dos componentes e sem decomposição ou isomerização dos

mesmos (STASHENKO; MARTÍNEZ, 2009). Quando a amostra é injetada e transportada com auxílio de um gás inerte, ela entra na fase móvel do sistema (GARRUTI, 2001).

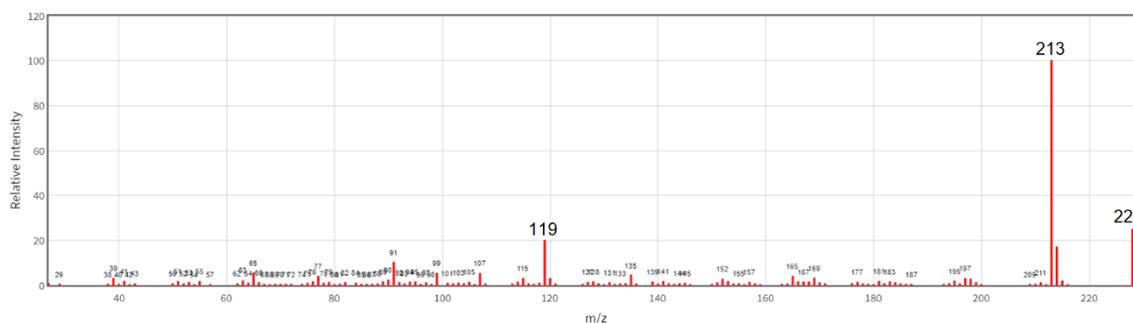
Na coluna, em um seguimento tubular, encontra-se a fase estacionária que constitui a parede interna do tubo. A coluna é responsável pela separação nítida, teoricamente completa de todos os componentes da amostra onde apresenta-se a fase estacionária. A separação funciona dependendo da interação dos compostos estudados com a parede do fio tubular e da massa das moléculas da amostra, que chegam em diferentes tempos ao detector (GARRUTI, 2001; STASHENKO; MARTÍNEZ, 2009).

O detector diferencia os analitos de acordo com sua ordem de velocidade de transporte sendo necessário apresentar um sinal proporcional à quantidade do analito que sai da coluna e chega à ele, permitindo identificar e quantificar as substâncias presentes (STASHENKO; MARTÍNEZ, 2009). No caso da Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas, esse detector usado é o MS.

A espectrometria de massas consiste em “pesar” moléculas individuais, em forma de íons, no vácuo, então medindo a resposta de suas trajetórias em um campo elétrico ou magnético (FENN et al., 1989). Da amostra, íons são gerados ao entrar na fonte de ionização, um ambiente de baixa pressão (vácuo), após ser transferida do Cromatógrafo. Ao sair da fonte de íons, os íons são separados no analisador, que seleciona os íons de interesse. Esses analisadores são como filtros de massa que permitem a passagem de íons com uma razão massa-carga (m/z) definidas, onde os movimentos dos íons por um campo elétrico é a base da separação. Desse ponto os íons chegam aos detectores e obtém-se um gráfico com o sinal gerado a partir do íon e da razão massa carga (SKOOG, 2006).

Para a identificação de compostos por MS há duas possibilidades de análise que variam de acordo o objetivo do processo. O modo scan é usado na identificação de compostos usando o espectro de massas completo, para análises quantitativas e na determinação de alguns parâmetros para a realização de análises em modo SIM (Monitoramento de íon selecionado). O modo de análise SIM observa íons de espectros de massas específicos e conhecidos, com o objetivo de diminuir o limite de quantificação (Shimadzu, 2019). O espectro de massas obtido para o bisfenol A apresenta três principais íons, assim como observado na Figura 7.

Figura 7: Espectrômetro de massas do Bifenol A.

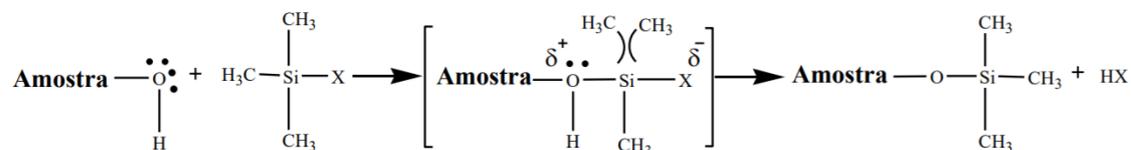


Fonte: National Institute of Standards and Technology

Nas análises por GC de compostos como o BPA, os quais possuem dois grupos hidroxilas presentes, há uma interação entre as hidroxilas e a coluna, fazendo com que o cromatograma do composto apresente picos largos ou fracos. A fim de reduzir essa interferência, torna-se necessária a aplicação de derivatização para a determinação por cromatografia gasosa. Os reagentes de derivatização mais usados são os N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) e N-(ter-butyl dimethylsilyl)-N-methyl-trifluoroacetamide (MTBSTFA) e posteriormente a formação de trimethylsilyl (TMS) e derivados do tributylsilyl (SÁNCHEZ-BRUNETE; MIGUEL; TADEO, 2009).

Todos os derivatizantes apresentados atuam pelo processo de silição, tipo de reação mais usada para diminuição de polaridade e aumentar a volatilidade do analito estudado. Essa reação acontece pela substituição do hidrogênio nos grupos hidroxilas ou amins por um grupo trimethylsilyl (TMS), segundo o mecanismo geral (Figura 8) (FERREIRA 2011).

Figura 8: Mecanismo geral da reação de silição.



Fonte: FERREIRA, 2011.

A reação acontece a partir do ataque do nucleófilo ao átomo de sílica, obtendo-se um estado de transição bimolecular (SN2). O trimethylsilyl abandona o grupo X e se liga ao átomo de oxigênio da amostra a ser derivatizada. Para que isso ocorra, o grupo X deve possuir baixa basicidade, capacidade de estabilizar sua carga negativa no estado de transição e deve ter baixa tendência de voltar a se ligar ao grupo silil (FERREIRA, 2011).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Observar a curva de degradação do bisfenol A realizada por meio do pelo processo oxidativo tipo Fenton e identificar os subprodutos gerados.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o método de derivatização do BPA;
- Utilizar a extração líquido/líquido para a extrações do BPA para análise da curva de degradação por processo tipo Fenton;
- Aplicar o método de extração de SPME para a extração dos subprodutos do BPA para a identificação dos subprodutos gerados da degradação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Padrão de BPA adquiridos de Sigma Aldrich (St. Louis – MO, EUA) com pureza superior a 99%;
- Acetonitrila 99.95%;
- Água destilada;
- Tolueno $\geq 99.9\%$;
- Sylon (3:2:3 BSA; TMCS; TMSI) adquirido por Supelco (Bellefonte – PA, EUA);
- Vials de 20 mL de vidro incolor com tampa de rosca de alumínio e septo de silicone e teflon;
- Microseringas de 10, 100 e 500 μL da SGE Analytical Science (Melbourne, Australia);
- Balança analítica modelo AY220 da Shimadzu (Quioto, Japão);
- Lavadora Ultrassônica L-100 da Schuster;
- Pipeta de Paster de vidro;
- Pipeta volumétrica de 5 e 2 mL;
- Tubo de Ensaio;
- Cromatógrafo de Gás acoplado à Espectrometria de Massas Agilent;
- Cromatógrafo de Gás acoplado à Espectrometria de Massas Shimadzu;

4.2 Métodos

4.2.1 Sistema cromatográfico para análises de injeção direta

As análises cromatográficas foram feitas no GC/MS Agilent, usando as condições cromatográficas propostas por PINTO, 2017. Foi usada uma coluna HP-5MS (5% Fenil – 95% dimetilsiloxano) de dimensões 30 x 0,25 mm x 0,25 μm . O gás de arraste utilizado foi o Hélio (99,999%) com um fluxo de 1,5 mLmin⁻¹. O injetor atuou de modo splitless na temperatura de 250°C. A rampa de aquecimento foi feita começando com uma temperatura inicial de 120°C durante 3 minutos, seguida por um aquecimento de 20°C por minuto até uma temperatura de 190°C. Após permanecer nessa temperatura por 4 minutos, foi aquecido novamente a 20°C por minuto até a temperatura final de 270°C, a qual permaneceu por 6 minutos, totalizando o tempo de corrida de 20,5 minutos de onde os primeiros 11 minutos foram definidos para o corte de solvente.

A rampa de aquecimento é a mesma em todas as diferentes etapas deste trabalho referentes à injeção direta, tanto em modo SCAN quanto em modo SIM, este último variando apenas os íons observados pelo espectrômetro de massas.

4.2.2 GC-MS – Modo SIM e modo Scan.

Em todas as análises por injeção direta em modo SIM o espectrômetro de massas monitorou um ou dois compostos específicos. Um dos compostos é o Bifenol A não derivatizado, com seus dois hidrogênios, e o outro o Bisfenol A derivatizado, onde seus hidrogênios foram substituídas por grupos silanos. As massas específicas dos íons observados para os compostos derivatizado e não derivatizado se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: íons observados pelo GC/MS para BPA derivatizado e não derivatizado.

Composto	Íons
BPA derivatizado	357, 372, 207
BPA não derivatizado	119, 213, 228

Fonte: PINTO, 2017

Para as análises em modo Scan para a extração por SPME, a corrida do Cromatógrafo de gás aconteceu inicialmente a 40°C com um aquecimento de 8°C min⁻¹ até uma temperatura de 250°C, ficando nessa temperatura por mais 6 minutos, obtendo-se uma corrida final de 32,25 minutos. Houve um corte de solvente de 2 minutos.

4.2.3 Derivatização usando o forno

4.2.3.1 Derivatização com solução em solvente orgânico

Inicialmente foram feitos testes de derivatização usando a estufa. Para tal, foi feita uma solução estoque em acetonitrila em concentração de 2000,0 mgL⁻¹. A partir da solução estoque foi feita uma diluição obtendo-se uma solução final de 5 mgL⁻¹. Essa solução em solvente orgânico foi submetida ao processo de derivatização, adicionando-se à um vial 1mL da solução diluída, 50 µL de piridina, e 100 µL do derivatizante Sylon (3:2:3 BSA; TMCS; TMSI). Assim, o vial foi aquecido no forno a uma temperatura de 50°C por um tempo total de 100 minutos

para que ocorresse a derivatização. A solução final foi injetada no GC/MS Agilent em modo Scan.

4.2.3.2 Injeção da solução sem derivatização

Para o teste sem derivatização foi feita inicialmente uma solução 5 ppm de bisfenol A em acetonitrila. Dessa solução, 1 µL foi injetado no GC/MS Agilent nos parâmetros e rampa de aquecimento anteriormente citados, no modo SIM, para a observação dos íons do BPA não derivatizado.

4.2.4 Extrações para avaliar a degradação do BPA submetido ao processo tipo Fenton

Foram colocados 5 mL de cada uma das amostras em um vial de 20 mL juntamente com 2 mL de tolueno. O vial foi então colocado em um ultrassom por aproximadamente 380 segundos e então retirado e, para uma melhor separação, centrifugado. Depois das fases orgânica e aquosa estarem nitidamente separadas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro, a fase orgânica foi retirada para uso. Esse processo foi repetido 3 vezes, obtendo-se uma solução em tolueno de aproximadamente 6 mL, onde essa solução de tolueno foi colocada em um balão volumétrico de 10 mL e completada com o solvente orgânico. Esse processo foi replicado para todas as soluções que passaram pela extração líquido/líquido.

4.2.5 Processo tipo Fenton

4.2.5.1 Primeiro processo de degradação tipo Fenton

Todos os processos tipo Fenton foram feitos com a ajuda do laboratório de Catálise da Universidade Federal de Lavras. Foram feitas duas degradações diferentes. O primeiro processo se iniciou ao adicionar 10 mg de magnetita dopada com cério ($\text{Fe}_{2,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4$), 100 µL de Peróxido de Hidrogênio (50%) a 10 mL de Bisfenol (10ppm). A reação ocorreu sob agitação constante a uma temperatura de 30 °C durante 150 minutos. Foram retiradas alíquotas de 9,9 mL a cada 15 minutos, totalizando 10 alíquotas e um padrão, numeradas de 0 a T10.

4.2.5.2 Segundo processo de degradação tipo Fenton

Foi feito o segundo processo de degradação. Nele, houve a adição de 10 mg de magnetita e 100 μ L de Peróxido de Hidrogênio (50%) a 10 mL de Bisfenol (10ppm). A reação ocorreu sob agitação e a uma temperatura de 35°C durante 240 minutos. Foram retiradas alíquotas de 9,9 mL, de acordo com a Tabela 4, totalizando 9 alíquotas numeradas de 0 a 8, sendo zero o padrão.

Tabela 4: Amostras do processo Fenton e seus tempos de degradação.

Nome da Amostra	Tempo de Degradação (min)
T0	Padrão
T1	15
T2	30
T3	45
T4	60
T5	90
T6	120
T7	180
T8	240

Fonte: Do autor.

4.2.6 Acompanhamento da degradação

4.2.6.1 Decaimento observado com a injeção de 1 μ L de BPA

As primeiras injeções feitas foram com 1 μ L de solução, da primeira degradação extraída por extração líquido-líquido, de tempos T0 a T10 no GC/MS Agilent, em modo SIM para os íons de BPA natural, obtendo-se um total de 11 soluções retiradas em diferentes tempos desse processo tipo Fenton. O processo foi feito em duplicatas e os resultados de áreas anotados e plotados em um gráfico de área x tempo de degradação.

4.2.6.2 Decaimento observado com a injeção de 2 μ L de BPA

Em busca de melhores resultados, a segunda curva de decaimento foi feita ao observar curva gerada pelas diferentes concentrações apresentadas pelo BPA não derivatizado. Foram

injetados 2 μL das soluções em seus diferentes tempos, após extraídas por extração líquido/líquido, no GC/MS Agilent, modo SIM para o BPA não derivatizado. O processo foi feito em duplicata, os resultados foram anotados e as áreas sob a curva do BPA analisadas em um gráfico de área por tempo de degradação.

4.2.7 Extração por SPME e identificação no GC/MS

O processo de SPME tem início na limpeza da fibra para a retirada de possíveis contaminantes, sendo a fibra tripla (PDMS/DVB/CARBOXEN) escolhida para este trabalho. A limpeza foi feita por dois minutos em uma temperatura de 300°C no *needle heater*. Após a limpeza, foram retiradas soluções do primeiro processo de degradação Fenton no tempo de 75 minutos e no segundo processo nos tempos de 120 e 240 minutos. Foram feitas então, separadamente, análises no GC/MS em modo SCAN.

As análises foram feitas em dois cromatógrafos diferentes, um usando o cromatógrafo de gás acoplado ao espectrômetro de massas da Agilent e outro com o GC/MS da Shimadzu. Para o GC/MS Agilent foi necessário montar um processo de extração exterior ao equipamento, enquanto no Shimadzu foi executado roboticamente, sendo que os dois processos de extração foram feitos por um tempo total de 25 minutos a uma temperatura de 60°C .

No Agilent o esquema de montagem foi feito seguindo a Figura 9, onde um becker com água foi posicionado sobre uma chapa de aquecimento e o vial, seguro por uma garra, foi colocado dentro desse becker em banho maria. A fibra foi posicionada e exposta dentro do vial de maneira a não entrar em contato com a solução.

Após as extrações, as fibras foram inseridas no injetor para a dessorção a 250°C por um tempo de dois minutos. Após todo o processo, a corrida do Cromatógrafo aconteceu inicialmente a 40°C com um aquecimento de $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até uma temperatura de 250°C , ficando nessa temperatura por mais 6 minutos, obtendo-se uma corrida final de 32,25 minutos.

Figura 9: Montagem do esquema de extração por SPME manual.



Fonte: do autor

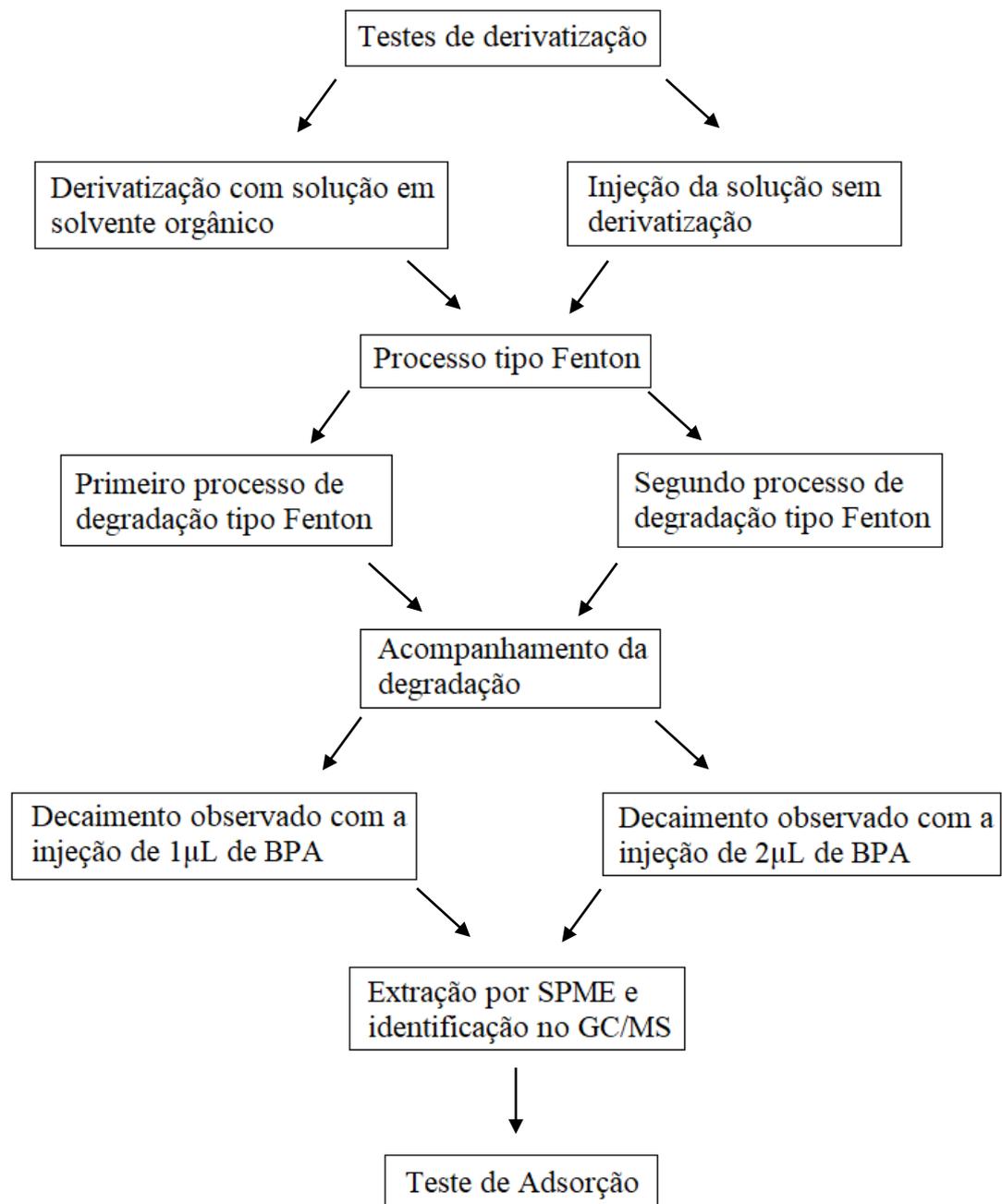
4.2.8 Teste de Adsorção

O teste de adsorção foi feito seguindo o mesmo método do segundo processo da degradação (4.2.5.2), porém foi adicionado à solução de bisfenol A (10ppm) apenas os 10 mg de magnetita. O processo foi feito durante quatro horas, retirando somente um ponto no tempo final da adsorção. As soluções foram então injetadas, em duplicatas, no GC/MS Agilent em modo SIM observando o BPA silanizado.

4.2.9 Esquema do Método

Para facilitar o entendimento da metodologia proposta, foi feito um esquema dos passos seguidos (Figura 10).

Figura 10: Esquema da Metodologia proposta no trabalho



Fonte: Do autor

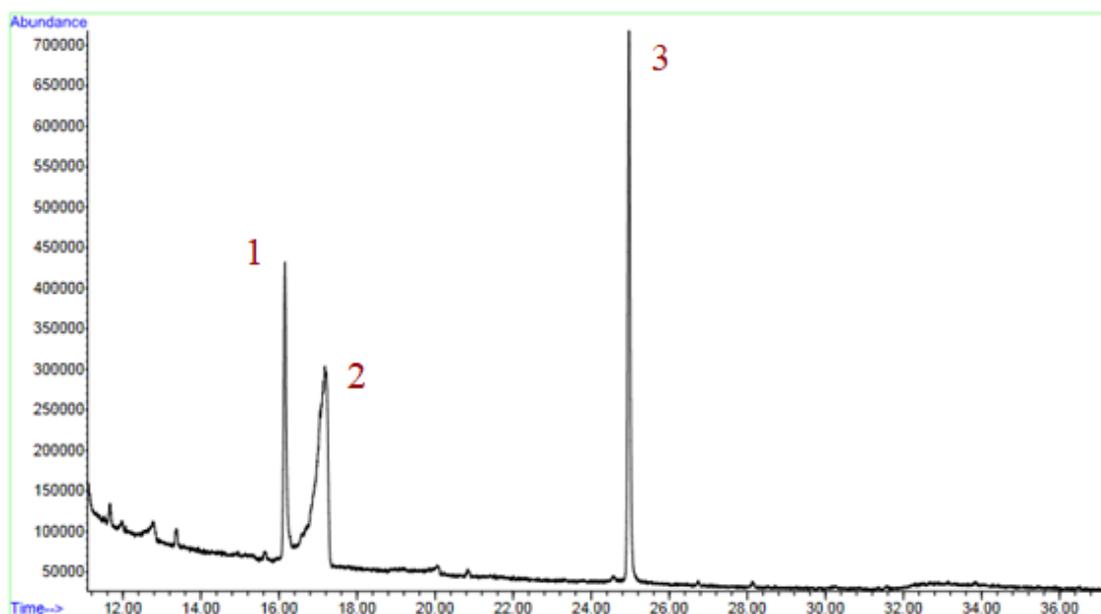
5. RESULTADOS

5.1. Derivatização

Baseado na literatura, o Bisfenol A apresenta uma grande cauda ao final do seu pico em cromatogramas obtidos por GC/MS com colunas com fase estacionária apolares, esse tipo de resultado é insatisfatório para análise cromatográfica uma vez que pode interferir na quantificação do composto. Para conseguir resultados com melhores simetrias de pico, seria então, necessária a derivatização do BPA, para obter resultados com maior sensibilidade e maior seletividade, para conseguir melhorar os sinais do BPA e de seus derivados oxidados.

A derivatização foi feita pela adição do derivatizante e aquecimento na estufa. Seguindo a metodologia proposta em 4.3.2 a derivatização do BPA foi realizada em acetonitrila a uma temperatura de 50°C, para aumentar a velocidade de reação de substituição dos hidrogênios presentes nas hidroxilas do bisfenol A pelo composto silano do derivatizante Sylon. Foram feitas injeções no GC/MS segundo as condições apresentadas em 4.2.2 em modo SCAN para observar os resultados obtidos para a derivatização (Figura 11).

Figura 11: Cromatograma em modo Scan para avaliar a derivatização do BPA na estufa.



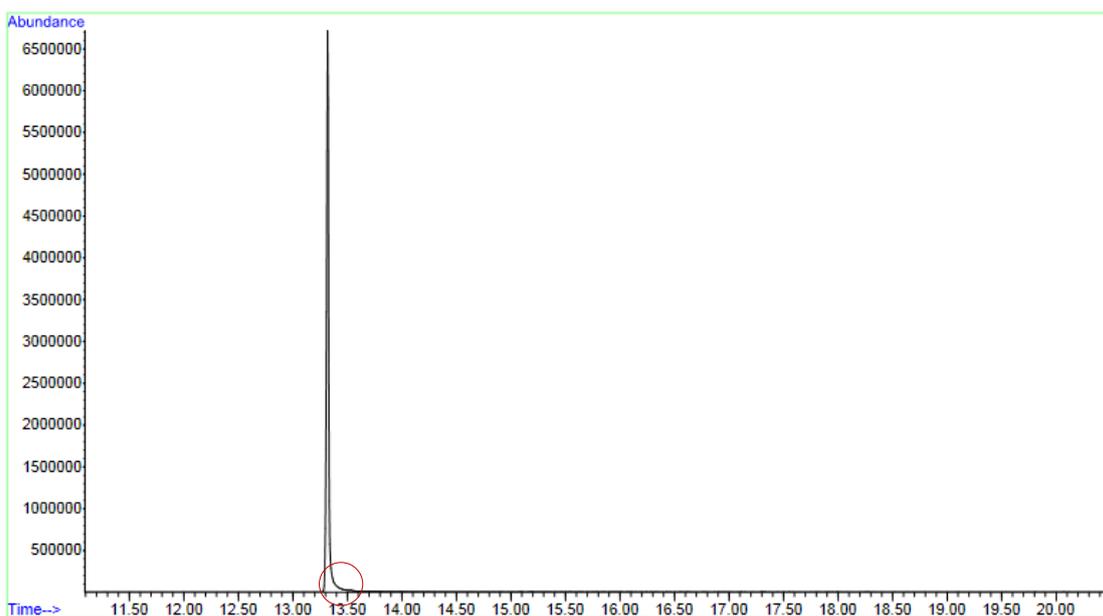
Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Bisfenol A (2) Bisfenol silanizado (3) Ftalato.

Nesse primeiro cromatograma é possível distinguir três picos de grande intensidade. O primeiro pico é referente ao Bisfenol A, e o segundo ao Bisfenol com seus hidrogênios das hidroxilas substituídos. O último pico é uma contaminação da análise, referente à ftalato, que não é relevante para o estudo do BPA.

O resultado obtido não foi o esperado, já que a reação de derivatização foi incompleta mesmo tendo sido usada quantidade de derivatizante em excesso. Porém, por mais que insatisfatório, não pode-se negar que houve uma substituição parcial do composto. Como o pico de BPA não derivatizado ficou mais estreito que o pico alargado de BPA derivatizado, foi feita uma injeção da solução de BPA em acetonitrila sem derivatização em modo SIM para comparar os picos resultantes. Ainda seguindo a metodologia, a injeção de 1 μ L da solução 5 ppm de BPA foi feita, resultando o cromatograma apresentado na Figura 12.

Figura 12: Cromatograma de 1 μ L por injeção direta da solução 5ppm em modo SIM para o BPA não derivatizado.



Fonte: Do autor.

Legenda: Área circulada referente à cauda do pico do BPA.

Nesse cromatograma é possível ver o pico de BPA e a cauda esperada para esse tipo de análise. Porém, o resultado não foi tão ruim quanto o esperado, uma vez que a cauda observada é bem pequena e logo se funde com a linha base do cromatograma, apresentando uma assimetria

de pico de 1,4 sendo que de 0,9 a 1,2 é o ideal e de até 1,5 aceitável, caso não apresente picos largos (SILVA, 2006). Ao final, com esse resultado, foi definido que não se faz necessária a tática de derivatização para avaliar o BPA por GC-MS.

5.2. Testes de extração

Antes de prosseguir com as injeções das soluções degradadas pelo processo Fenton, foram feitos testes de extração para confirmar que os picos oriundos das extração dariam resultados intensos e similares àqueles obtidos pela injeção do padrão em tolueno. Inicialmente preparou-se duas soluções, uma de 5ppm em água e uma de 2,5ppm em tolueno. A solução de BPA em água passou pelo processo de extração líquido/líquido de acordo com o proposto na metodologia (item 4.2.4), resultando em uma solução 5ppm de bisfenol A em tolueno. Os resultados das injeções feitas no cromatógrafo de gás seguindo a rampa de aquecimento e parâmetros definidos anteriormente foram colocados na Tabela 5.

Tabela 5: Médias e desvios padrão dos resultados obtidos das áreas dos picos.

Nome da Amostra	Média da área do Pico (10^6)	Desvio Padrão (%)
BPA em tolueno (2,5ppm)	4,607	1,066
BPA extraído L/L (5ppm)	5,951	1,770

Fonte: Do autor.

Como os resultados seguem uma proporção de BPA em tolueno para BPA extraído de 1:2, conforme apresentado na Tabela 5, a recuperação via extração é de aproximadamente 64,6%. Mesmo com uma recuperação baixa, espera-se que a recuperação entre padrões e amostras seja proporcional e, dessa forma, a extração líquido/líquido foi empregada para os demais testes, uma vez que a intensidade do pico se mostrou elevada.

5.3. Resultados da Degradação

5.3.1. Resultados de degradação de injeções de 1 μ L

O processo de degradação foi feito com o auxílio do laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras no estado de Minas Gerais e as soluções degradadas foram obtidas e extraídas pelo processo líquido/líquido, onde tanto elas quanto as injeções no GC-MS foram feitas seguindo o método proposto (4.2.4 e 4.2.1)

Inicialmente as injeções foram feitas com o uso de 1 μ L de solução de BPA extraída em tolueno, porém, os resultados obtidos de duplicatas e triplicatas das soluções apresentou uma variação de resultados indesejável, sendo a variação de até 51% entre resultados de áreas de uma mesma solução.

Embora não tenha sido possível identificar com clareza o motivo da variação, em busca de melhorar as diferenças entre as replicatas, as injeções foram refeitas porém com um volume de 2 μ L, para tentar minimizar possíveis erros na injeção splitless no GC/MS. Essa mudança acarretou na melhoria da precisão dos resultados obtidos, diminuindo a variação para, em média, 15,2%.

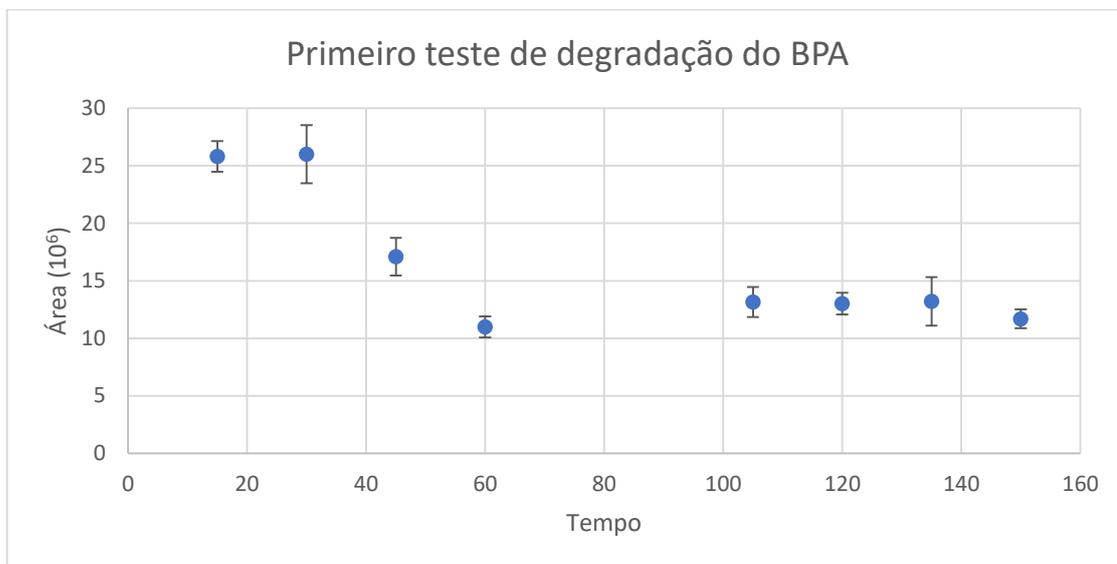
5.3.2. Resultados do primeiro teste de degradação de injeções de 2 μ L

Seguindo o mesmo processo da seção 5.3.1, as injeções foram refeitas, porém usando 2 μ L da solução no processo de injeção no cromatógrafo de gás. As variações observadas entre duplicatas e triplicatas ainda aconteceram porém de maneira mais branda. Em contrapartida, os resultados obtidos nos diferentes tempos apresentaram resultados incoerentes com o esperado. Ao observar os resultados para diferentes tempos de análise, foi possível notar que tempo 0, definido como padrão da análise, apresentou resultados muito abaixo do esperado, de aproximadamente 15×10^6 , com área de média $10,40 \times 10^6$ e desvio padrão de 13,39%.

Para observar a curva de degradação dos valores de área encontrados para os picos de BPA nos cromatogramas, foram feitas as médias e desvios padrão dos resultados e a subsequente plotagem deles em um gráfico (Figura 13).

Observando o gráfico gerado, é possível notar um decaimento geral na concentração de BPA ao comparar as amostras iniciais e as finais, assim como era o esperado de um processo de degradação. Uma vez que se foi obtido um resultado esperado, foi feita a continuação da parte experimental, sendo ela uma extração SPME e injeção no GC/MS para a obtenção e análise dos subprodutos gerados da degradação do BPA.

Figura 13:Primeiro teste de degradação do BPA.



Fonte: Do autor.

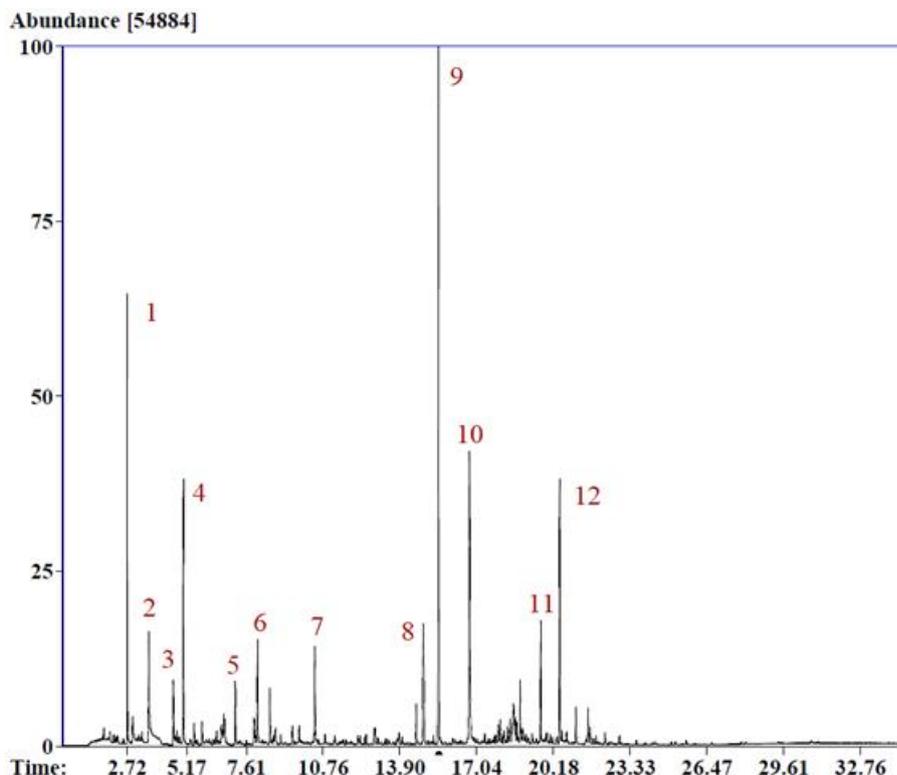
Legenda: Condições reacionais: 10mg de magnetita dopada com cério ($\text{Fe}_{2,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4$), 100 μL de H_2O_2 50% e 10mL de BPA

5.3.2.1. Resultados dos subprodutos por SPME.

O primeiro teste de extração SPME para a amostra do tempo de degradação T5, de 1 hora e 15 minutos de processo, foi feito manualmente. O sistema foi montado como indicado no tópico 4.2.7.

Depois do processo de limpeza e adsorção manual da fibra, foi feita a injeção no Cromatógrafo Agilent, com a corrida proposta em 4.2.2. O resultado é mostrado na Figura 14.

Figura 14: Cromatograma SPME-GC-MS modo scan para o tempo de 1 hora e 15 minutos do primeiro processo de degradação.



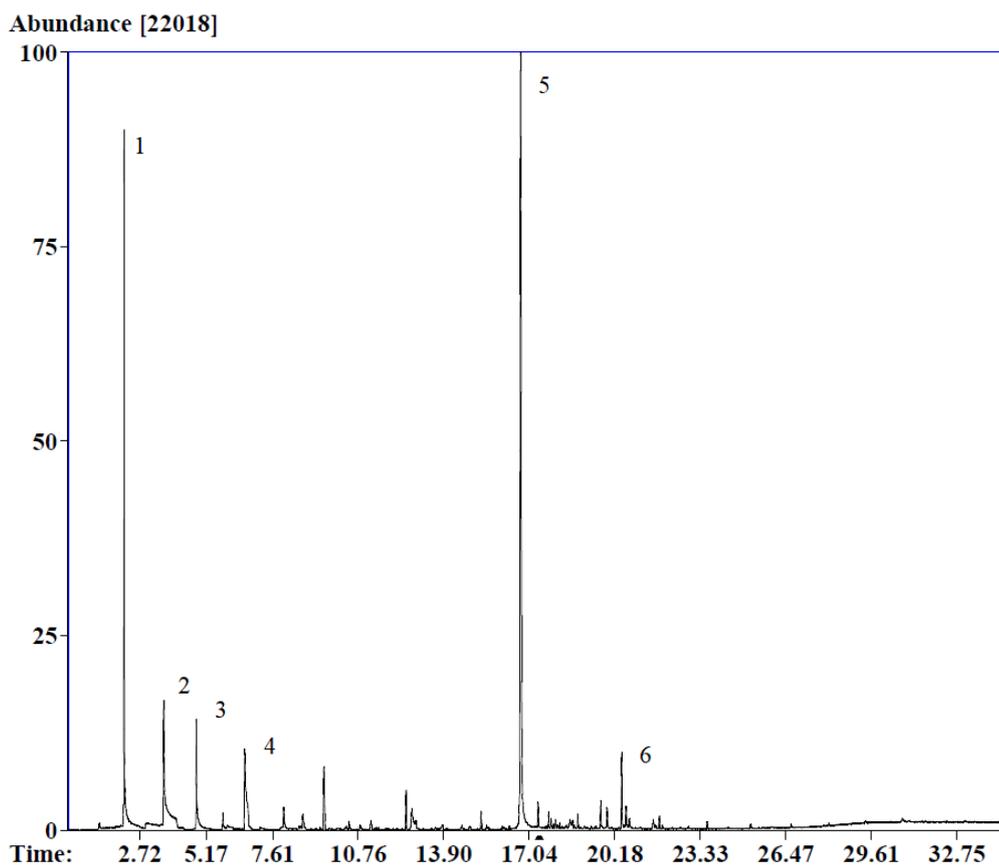
Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Dimetil-silanodiol, (2) Hexametil-ciclotrisiloxano, (3) 3-heptanona, (4) Metoxi-fenil-oxime, (5) 2-etil-2-exanol, (6) Hexanometil-ciclotrisiloxano, (7) Decametil-ciclopentasiloxano, (8) 2,6-bis(1,1-dimetiletil)2,5-ciclohexadieno, (9) 2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenol, (10) Dietil Ftalato, (11) 2-Etilhexilsalicilato, (12) Dibutil Ftalato.

Observando os compostos obtidos da análise do extraído por SPME conclui-se que não há presença de subprodutos provenientes da degradação do bisfenol A quando comparado aos subprodutos mostrados na Figura 4, nem a presença de BPA. A presença desses compostos não presentes originalmente na solução pode ser explicada como contaminação proveniente do ambiente, uma vez que a solução não foi isolada de maneira ideal e ficou armazenada por um cerca de 6 meses em geladeira. Outra fonte de erro pode ter sido o período de estocagem da solução analisada por SPME, que havia sido centrifugada mas não livre de peróxido e fonte de ferro, podendo ter levado a degradação completa do composto, gerando somente CO₂ e água, que não aparecem no teste com extração por SPME e análise por GC/MS.

Outras possíveis causas seriam a contaminação da fibra ou a contaminação da coluna. Afim de confirmar a contaminação da coluna ou fibra, foi feita uma injeção da fibra após ser limpa, sem material adsorvido (Figura 15). No resultado observado ainda obteve-se problemas com contaminação, levando a entender que o observado seria majoritariamente proveniente da contaminação da fibra ou da coluna.

Figura 15: Cromatograma resultante da análise da contaminação da fibra.



Fonte: Do autor

Legenda: Principais compostos semelhantes entre os cromatogramas: (1) Dimetil-silanodiol, (2) Hexametil-ciclotriloxano, (3) Metoxi-fenil-oxime, (4) 2-etil-2-exanol, (5) Dietil Ftalato, (6) Dibutil Ftalato.

5.3.3. Resultados do segundo teste de degradação de injeções de 2 μ L

Para melhorar os resultados obtidos, sem erros e variações excessivas e resultados influenciados por contaminações do ambiente ou excesso de degradação, todo o processo de degradação tipo Fenton, extração líquido-líquido e por SPME e injeções no GC/MS, foram refeitos. O material usado na degradação, porém, foi trocado, avaliando agora uma degradação com o auxílio de magnetita. Essa troca foi feita já que não foram encontrados subprodutos para

a degradação anterior e resultados de outras análises feitas pelo Laboratório de Catálise da Universidade Federal de Lavras, indicaram melhores resultados para a magnetita em relação à magnetita dopada com cério ($\text{Fe}_{2,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4$).

5.3.3.1. Teste preliminares

Os testes preliminares foram feitos para observar se há degradação do bisfenol A pelo processo Fenton usando magnetita como fonte de ferro e se seria viável continuar esses estudos. Assim, foram injetados no GC-MS duas soluções de BPA extraídos: uma solução padrão 5ppm e uma solução degradada no tempo de 2 horas, na metade do processo de degradação. Para uma análise mais confiável, foram feitas duplicatas e com elas, médias (Tabela 6).

Tabela 6: Resultados de injeção das amostras padrão em concentração 5ppm e com duas horas de degradação e suas respectivas médias e desvio padrão.

Amostra	Média (10^6)	Desvio Padrão (%)
Padrão 5ppm	17,90	0,7726
2 horas	10,63	25,24

Fonte: Do autor.

Como observado nos resultados desses dois pontos, houve uma grande queda na área observada para o pico de bisfenol A na solução, apresentando uma diferença de aproximadamente 40% de área entre as médias, corroborando com os resultados obtidos no primeiro teste. Isso torna possível concluir que a degradação pode de fato ter ocorrido e que seria interessante continuar com o trabalho de degradação e identificação dos possíveis produtos.

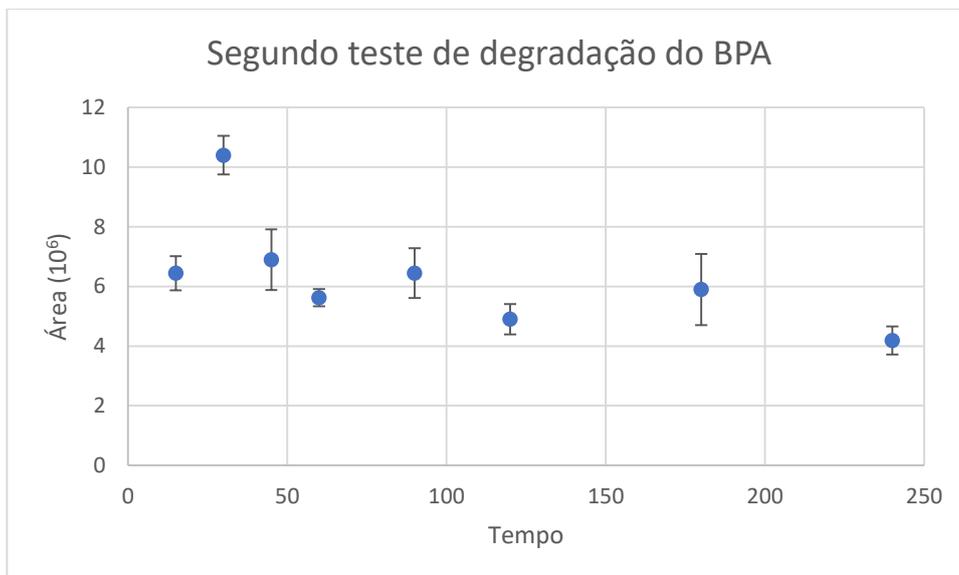
5.3.3.2. Resultados do segundo teste para uma curva de degradação.

O processo foi feito seguindo o método (4.2.5.2, 4.2.6.2 e 4.2.7) usando o padrão e 8 tempos diferentes de degradação como indicado na Tabela 4. Depois de extraídas as amostras foram injetadas no GC/MS em um intervalo de tempo de no máximo 2 dias para minimizar problemas de armazenagem e contaminações.

Após as extrações, as soluções foram injetadas no GC/MS Agilent de maneira similar ao primeiro teste e, de seus resultados, foram feitas as médias e desvios padrão para construir a

curva de degradação de área por tempo de amostragem (Figura 16). Embora as injeções de duplicatas e triplicatas mostraram melhores resultados quando comparados com as tentativas anteriores, não foi possível observar uma queda de concentração de BPA como o esperado.

Figura 16: Curva observada para o decaimento da concentração de BPA para o segundo teste de degradação.



Fonte: Do autor.

Legenda: Condições reacionais: 10mg de magnetita, 100 μ L de H₂O₂ 50% e 10mL de BPA.

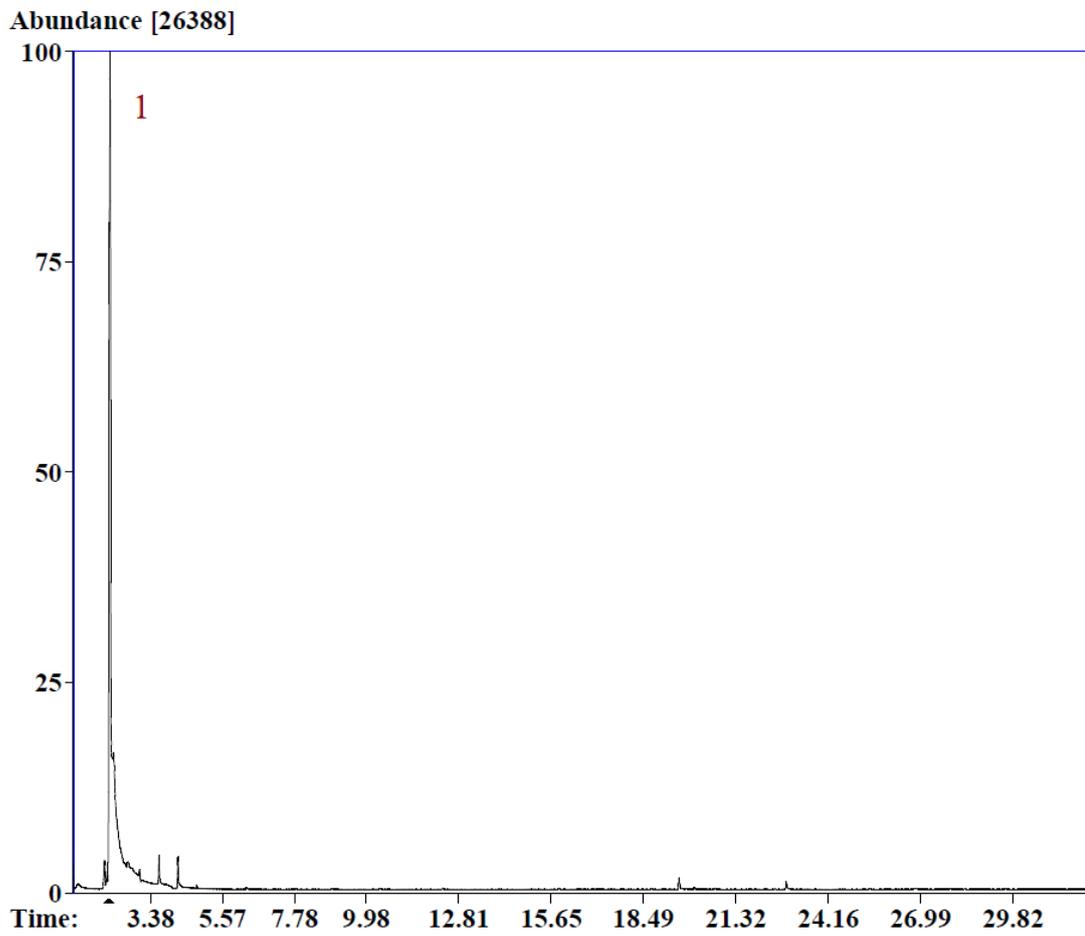
Por meio da Figura 16 é possível notar que a degradação não se mostrou tão eficiente como o esperado, diferente dos resultados preliminares feitos. Na tentativa de confirmar se houve ou não a degradação, continuou-se com o proposto e foi feita a análise de possíveis subprodutos ao extrair a solução por SPME e analisá-la por GC/MS.

5.3.3.3 Resultados dos subprodutos por SPME

Seguindo o método, a extração por SPME foi feita de maneira automatizada usando o GC-MS Shimadzu. Esse processo foi escolhido por ser mais prático e rápido, possibilitando a execução de atividades em segundo plano e possivelmente não apresentar a contaminação da coluna observada pelos resultados do outro cromatógrafo.

As extrações foram feitas em dois tempos diferentes e seus subsequentes resultados estão indicados na Figura 17, para o resultado no tempo de 2 horas, e na Figura 18, para o tempo total de 4 horas, ao final do processo de degradação.

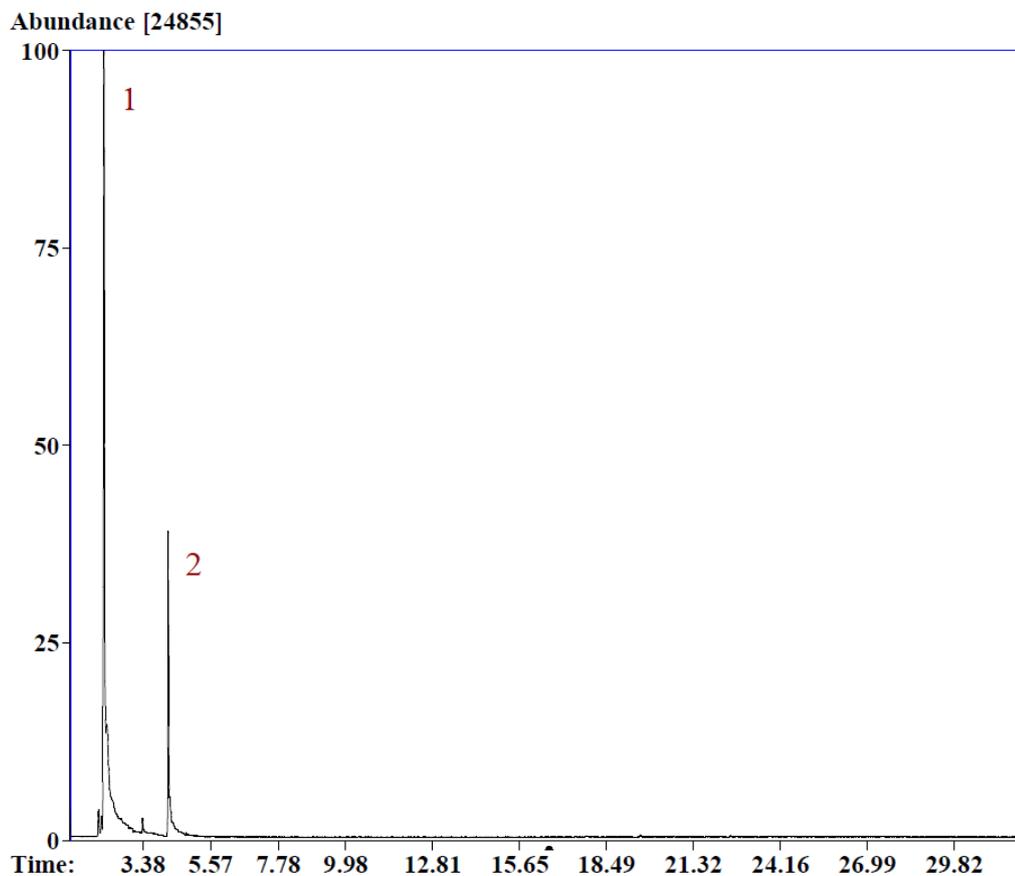
Figura 17: Cromatograma SPME-GM-MS para o tempo de degradação T6(2 horas de degradação).



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Benzeno

Figura 18: Resultado de SPME para o tempo de degradação T8, em um tempo total de 4 horas de degradação.



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Benzeno (2) Tolueno

Com os resultados obtidos foi possível concluir que o bisfenol A não foi degradado, uma vez que os possíveis subprodutos, como o ácido fórmico, ácido acético e acetaldeído são facilmente extraídos por SPME. Ainda que outros produtos possam não ter sido extraídos por apresentarem maior ponto de ebulição, o fato de nenhum produto ter sido identificado no cromatograma sugere que a degradação de fato não ocorreu.

Para tentar justificar a não degradação do composto, foi feito um teste de adsorção, que permite concluir quanto do analito está sendo adsorvido ao material usado no processo de degradação.

5.3.3.4 Resultados dos testes de adsorção

Como sugerido, o teste de adsorção foi feito de acordo com o proposto em 4.2.7. O resultado final obtido para a área de adsorção é, em média, $5,1303 \times 10^6 \pm 0,8941 \times 10^6$, muito próxima do resultado encontrado para o tempo final de degradação, $4,187 \times 10^6 \pm 0,4689 \times 10^6$.

Como na análise de adsorção havia somente a presença do bisfenol A e do catalisador de Ferro e não havia oxidante necessário para a degradação, o resultado mostra quanto do BPA foi adsorvido no catalisador. Comparando os resultados, as concentrações do composto estudado apresentaram intensidade similar nos dois casos, o que leva a concluir que o BPA, esteja adsorvendo na magnetita.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho, o baixo decaimento observado pelo processo de degradação tipo Fenton, a falta de subprodutos observados pela extração por SPME e a similaridade de resultados de área encontrados para o processo de adsorção e degradação levam à conclusão de que o método proposto esteja resultando na adsorção do BPA ao catalisador usado no estudo. Seria de interesse para este trabalho analisar o método de degradação assim como acompanhar a relação entre o aumento do tempo de degradação e o aumento da adsorção de BPA por parte do catalisador. Dessa maneira, se tornaria possível confirmar a capacidade do processo usado para degradar o analito e observar a interferência do catalisador na degradação, respectivamente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, D. A. *et al.* Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 12, n.4, pp. 532 – 537, 2001.

BARRIOS-ESTRADA, C. *et al.* Potentialities of active membranes with immobilized laccase for Bisphenol A degradation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 837–844, 2018.

BERALDO, D. A. DE S. **Desenvolvimento e validação do método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol em águas superficiais da cidade Americana, SP.** 2012. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BERNARDO, P.E.M. *et al.* Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade - Uma Revisão. **Rev Inst Adolfo Lutz**, p. 1–11, 2015.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n.3, p. 651-666, 2007.

CABALLERO-CASERO, N.; LUNAR, L.; RUBIO, S. Analytical methods for the determination of mixtures of bisphenols and derivatives in human and environmental exposure sources and biological fluids. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 908, p. 22–53, 2016.

CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 748–752, 2002.

FERREIRA, C. **Caracterização por GC-MS de Glicídios Derivatização Assistida por Microondas.** 2012. 95p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra. Coimbra, 2011.

CHEN, W. *et al.* The experimental investigation of bisphenol A degradation by Fenton process with different types of cyclodextrins. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 428–434, 2017.

DE CARVALHO, J. DE A. Y. **Blindagem balística de compósito polimérico contra o vandalismo e proteção UV para cadeias de isoladores de vidro em linhas de transmissão.**

2008. 129 p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

DEL OLMO, M. *et al.* Determination of bisphenol A (BPA) in water by gas chromatography-mass spectrometry: Papers presented at Euroanalysis IX, Session on “Emerging Techniques in Environmental Analysis”. **Analytica Chimica Acta**, v. 346, n. 97, p. 87–92, 1997.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 60–68, 1998.

FENN, J. B. *et al.* Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. **Science**, v. 246, n. 4926, p. 64–71, 1989.

FONTANA, A. R.; MUÑOZ DE TORO, M.; ALTAMIRANO, J. C. One-step derivatization and preconcentration microextraction technique for determination of bisphenol a in beverage samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 3559–3565, 2011.

FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, Aug. 2000.

GARCIA, Y. M. *et al.* SPME Fiber Evaluation for Volatile Organic Compounds Extraction from Acerola. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol.30, n. 2, pp.247 – 255, 2019.

GARRUTI, D. DOS S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. 2001. 230 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

GATIDOU, G. *et al.* Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, n. 1–2, p. 32–41, 2007.

GHISELLI, G. **Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) em produtos farmacêuticos e de higiene pessoal 2003-2006**. 130f. Dissertação (Doutorado em Ciências área de concentração: Química) – Instituto de Química da Unicamp, Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

HUSSAIN, S. Z.; MAQBOOL, K. GC-MS : Principle, Technique and its application in Food Science. **Int. J. Curr. Sci.**, v. 13, p. 116–126, 2014.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235–1243, 2004.

KLAR, M. *et al.* Report: Everything you (don't) want to know about plastics.. **Swedish Society for Nature Conservation**. 197 p. Stockholm, 2014.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment od desizing wastewater. **Wat. Res.**, v. 31, n. 8, p. 2050–2056, 1997.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 10, p. 188–197, 2009.

MERCOGLIANO, R.; SANTONICOLA, S. Investigation on bisphenol A levels in human milk and dairy supply chain: A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 114, n. February, p. 98–107, 2018.

MONTAGNER, E. **Determinação de bisfenol A em água**: Uma investigação na cidade de Campo Grande – MS. 2010. 169 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010.

MOREIRA, M. R. **Liberção de bisfenol A de sistemas adesivos resinosos ortodônticos por meio de Cromatografia Gasosa**: Estudo In vitro e In vivo. 2015. 63 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ouro preto, 2015.

MORGAN, M. K. *et al.* Distribution, variability, and predictors of urinary bisphenol A levels in 50 North Carolina adults over a six-week monitoring period. **Environment International**, v. 112, n. December 2017, p. 85–99, 2018.

National Institute of Standars and Technology - NIST. LED Photometric Standards. Disponível em:

< <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C80057&Mask=200#Mass-Spec> > .

Acesso em junho de 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

PACHAMUTHU, M. P. *et al.* Fenton-like degradation of Bisphenol A catalyzed by

mesoporous Cu/TUD-1. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 67–73, 2017.

PENTEADO, J. C. P.; MAGALHAES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PINTO, I. P. de. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de bisfenol A e ftalatos em amostras de chorume por GC-MS**. Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais), Universidade Federal de Lavras, 84 p, 2017.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68–76, 2001.

REDDY, P. V. L. *et al.* Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 189–205, 2018.

REIS FILHO, R. W.; DE ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

SANTOS, F. S. **Estudo da fotodegradação do bisfenol A em solução aquosa via fotólise direta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 29, p. 5497–5503, 2009.

SCAN Mode and SIM Mode. **Shimadzu**, 2019. Disponível em: <https://www.shimadzu.com/an/scanmode_simmode.html>. Acesso em: 17 de junho de 2019.

SELVARAJ, K. K. *et al.* GC-MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 99, p. 13–20, 2014.

SILVA, F. S. **Otimização e validação de método para a análise de HPAs em rapadura**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo, SP. Cengage Learning, 2006.

STAPLES, C. A. *et al.* A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere** v. 36, n. 10, p. 2149–2173, 1998.

STASHENKO, E. E.; MARTÍNEZ, J. R. Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases asociada a espectrometría de masas . Selectividad e identificación. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 3, p. 29–45, 2009.

SZYRWIŃSKA, K. *et al.* Derivatization and Gas Chromatography– Low-resolution Mass Spectrometry of Bisphenol A. **Acta Chromatographica**, n.18, pp. 49-58, 2007

VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, vol. 23, n.4, pp.523-530, 2000.

WANG, N. *et al.* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, p. 762-787, 2016.