UNIVERSIDADE FEDE RA L DE SÃ O JO ÃO DEL - REI
Departamento de Ciências Naturais Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143E-

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

FERNANDA DO AMARAL LUNA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A PARTIR DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA DE BISFENOL A EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

São João del-Rei-MG
2024

UNIVERSIDADE FEDE RA L DE SÃ O JO ÃO DEL - REI
Departamento de Ciências Naturais Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143E-

FERNANDA DO AMARAL LUNA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A PARTIR DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA DE BISFENOL A EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção dotítulo de Mestre em Química.

Orientador(a): Profa. Dr[a]. Maria Cristina Silva

Coorientador: Prof. Dr. Keyller Bastos Borges

.

São João del-Rei

2024

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L961s Luna, Fernanda do Amaral .
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A PARTIR DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA DE BISFENOL A EM AMOSTRAS AMBIENTAIS
/ Fernanda do Amaral Luna ; orientadora Maria Cristina Silva; coorientador Keyller Bastos Borges.
-- São João del-Rei, 2024.
68 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais) - Universidade Federal de São João del-Rei, 2024.

1. Adsorvente magnético. 2. Desregulador endócrino. 3. Preparo de amostras. 4. HPLC-UV. I. Silva, Maria Cristina, orient. II. Bastos Borges, Keyller , co-orient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

A dissertação **"Síntese de Nanopartículas magnéticas a partir do rejeito da mineração de ferro para extração em fase sólida magnética de bisfenol A em amostras ambientais",** elaborada por **FERNANDA DO AMARAL LUNA** e aprovada por todos os membros da banca examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

MESTRE EM QUÍMICA

gov.br Documento assinado digitalmente
MARIA CRISTINA SILVA
Data: 07/07/2024 11:21:47-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
LAISE APARECIDA FONSECA DINALI
Data: 07/07/2024 14:15:21-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
FRANCISCO GUILHERME ESTEVES NOGUEIRA
Data: 08/07/2024 08:47:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dedico este trabalho a minha família e orientadora e a todas as pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente com a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tantas bençãos, por ser meu escudo em meio a tantos momentos de medos e ansiedade, Nossa Senhora Aparecida por sempre passar na frente de todas as minhas necessidades sempre cuidando imensamente dos meus sonhos. Obrigada, maezinha por me permitir chegar até aqui!

Agradeço ao meu parceiro de vida Daniel por acreditar em mim e ser sempre meu maior incentivador nos estudos e por estar sempre comigo me dando todo suporte que preciso.

Ao meu doguinho Batman, que é um dos maiores amores da minha vida e que se tornou um grande companheiro para todas situações. Obrigada, por todo carinho e dias comphania nos estudos meu amorzinho!

Agradeço a minha mãe Maria Aparecida, pelo apoio nessa trajetória, por ter deixado o seu lar para ajudar a cuidar do meu, enquanto eu estava em outra cidade realizando parte deste projeto de pesquisa. Te amo mãe!

Agradeço aos meu pai e minhas irmãs e amigos pelas palavras de incentivo.

Agradeço imensamente a minha orientadora Maria Cristina, por ter me acolhido com tanto carinho e paciência. Por todos os ensinamentos! Obrigada pela pessoa e pesquisadora incrível que você é!

Agradeço ao corientador Keyller pela oportunidade e conhecimentos transmitidos.

Agradeço a todos os amigos do laboratório LABIM. Especialmente aos amigos: Raphael e Luan que foram grandes parceiros nesta pesquisa.

Agradeço a Camilla Fonseca do laboratório LASEP, por todo apoio nesta trajetória, foi um prazer imenso aprender tanto com você! Obrigada imensamente por tudo.

Gostaria de agradecer as parcerias pela realização da caracterização dos materiais sintetizados nesse estudo ao professor Guilherme da UFSCAR e a pesquisadora Juliana da EMBRAPA

Aos meus amigos desde a graduação, que compartilharam esta jornada comigo. Annelise, Flávia e Igor. Obrigada por todo apoio e carinho comigo nos momentos de estudos e principlamente nos momentos de ansiedade.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química e a UFSJ pela oportunidade, apoio financeiro e espaço concedido.

Agradeço também as técnicas em Química da UFLA, Lydiane e Francielle pelo apoio nas análises e por ter acolhido com carinho e paciênca.

Por fim, a todos, o meu muito obrigada!

“A dedicação é a chave, e a colaboração é a mão que abre a porta”
Leandro Menzen

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese de um nanosorvente magnético a partir do rejeito da mineração de ferro, o qual foi utilizado em extração em fase sólida magnética (MSPE) de bisfenol A (BPA) em matrizes aquosas. Nesse sentido, foi desenvolvido um método analítico para extração, identificação e quantificação de BPA em amostras de água por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-UV). Este composto é considerado contaminante emergente (CE) pertencente à classe dos desreguladores endócrinos (DEs), uma vez que pode causar alterações do sistema endócrino. O nanosorvente $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 foi sintetizado a partir da lixiviação ácida do rejeito da mineração de ferro, um resíduo ambiental importante, principalmente no estado de Minas Gerais. Após a síntese, o material foi caracterizado por diversas técnicas como Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Ponto de Carga Zero (PC_Z) e Hidrofilicidade (molhabilidade). A técnica de preparo de amostra utilizada na extração de BPA (MSPE) foi otimizada pela investigação dos seguintes parâmetros: solvente de eluição, pH da amostra, volume do eluente, volume de amostra, quantidade de material e tempo de agitação e, apresentou boa eficiência com uma recuperação de 88,80 % ± 0,049. O método analítico desenvolvido foi validado, apresentando uma faixa linear de 80 – 5120 ng mL^{-1}, com coeficiente de correlação igual a 0,99, Limite de Detecção igual a 30 ng mL^{-1} e Limite de Quantificação igual a 80 ng mL^{-1}. Os ensaios de precisão inter-dia e intra-dia, bem como os de exatidão apresentaram valores de RSD% e de RE% inferiores a 15%. O método analítico foi aplicado a amostras reais coletadasno Córrego do Lenheiro em São João del Rei, Minas Gerais e também à água potável (torneira). Por fim, as ferramentas métricas *AGREE* e *AGREEPrep* foram utilizadas para avaliar o carácter verde do método analítico proposto.

Palavras chaves: Adsorvente magnético, desregulador endócrino, preparo de amostras, HPLC-UV.

ABSTRACT

In this work, a magnetic nanosorbent was synthesized from iron mining tailings and used in the magnetic solid phase extraction (MSPE) of bisphenol A (BPA) in aqueous matrices. To this end, an analytical method was developed for the extraction, identification and quantification of BPA in water samples by high-performance liquid chromatography (HPLC-UV). This compound is considered an emerging contaminant (EC) belonging to the class of endocrine disruptors (EDs), since it can cause alterations to the endocrine system. The $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 nanosorbent was synthesized from the acid leaching of iron mining tailings, an important environmental waste, especially in the state of Minas Gerais. After synthesis, the material was characterized using various techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), point of zero charge (PCZ) and hydrophilicity (wettability). The sample preparation technique used in the extraction of BPA (MSPE) was optimized by investigating the following parameters: elution solvent, sample pH, eluent volume, sample volume, amount of material and stirring time and showed good efficiency with a correlation coefficient of 0.99, a detection limit of 30 ng mL^{-1} and a quantification limit of 80 ng mL^{-1}. The inter-day and intra-day precision and accuracy tests obtained RSD% and RE%values of less than 15%. The analytical method was applied to real samples collected from the Córrego do Lenheiro in São João del Rei, Minas Gerais and tap water. Finally,the AGREE and AGREEPrep metric tools were used to assess the greenness of the proposed analytical method.

Keywords: Magnetic material, endocrine disruptor, sample preparation, HPLC-UV.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do sistema endócrino humano, masculino e feminino 17
Figura 2. Mecanismo de atuação dos Desreguladores Endócrinos a) resposta natural b) efeito agonista c) efeito antagonista 18
Figura3. Estrutura do Bisfenol A 20
Figura 4. Representação esquemática do preparo de amostra por MSPE 21
Figura 5. Escala de cores obtida pelo software AGREE 28
Figura 6. Processo de síntese das nanopartículas funcionalizadas com TEOS e APTES 32
Figura 7. Cromatograma obtido para análise de BPA em solução aquosa na concentração de 40 µg mL 37
Figura 8. Curvas termogravimétricas da magnetita e magnetita+TEOS+APTS sob atmosfera de ar sintético 38
Figura 9- FTIR dos materiais sintetizados 39
Figura 10- Microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos materiais (a) Fe_3O_4 (b) $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2, (c) e (d) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e (e) EDX do material $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 40
Figura 11. Difratograma de raios X das nanopartículas de Fe_3O_4 e $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 42
Figura 12. Molhabilidade do material 42
Figura 13. Efeito do solvente de eluição 43
Figura 14. pH_{PCZ} das nanopartículas de magnetita silanizadas e funcionalizadas (Fe_3O_4) 44
Figura 15. Representação da carga superficial do material em função do pH 45
Figura 16: Efeito do pH da amostra 45
Figura 17. Efeito volume de amostra 46
Figura 18: Efeito volume do eluente 47
Figura 19: Efeito da quantidade de material adsorvente 48
Figura 20: Efeito do tempo de agitação 49
Figura 21- Cromatograma da amostra 50
Figura 22 Cromatograma do método aplicado em amostras reais: Em verde: água do rio; em vermelho: água da torneira; em azul: Padrão adicionado com 40µg mL^{-1} de BPA 54
Figura 23. Calculadora AGREE utilizada para análise do método analítico desenvolvido ... 55
Figura 24. Avaliação do método de preparo de amostras proposto nesse trabalho utilizando o software AGREEprep 56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
AGREE	Do inglês, Analytical Greenness Calculator
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
APTES	3-aminopropil) trietoxisilano
BPA	Bisfenol A
CEs	Contaminantes emergentes
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DEs	Desreguladores Endócrinos
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HPLC-FLU	Cromatográfia Líquida com Detecção por Fluorescência
HPLC-UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LLE	Extração Líquido-Líquido
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MNPs	Nanopartículas de Magnetita
MSPE	Extração em Fase Sólida Magnética
PCZ	Pontencial Zeta
QAV	Química Analítica Verde
QuEChERS	(do inglês para *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*)

RSD	Desvio padrão relativo
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RE	Erro relativo
SPE	Extração em Fase Sólida
TEOS	Tetraetilortosilicato

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo
r	Coeficiente de correlação linear
R^2	Coeficiente de determinação
Kd	Coeficiente de distribuição
K	Coeficiente de seletividade
λ	Comprimento de onda
Fa	Fator de assimetria
α	Fator de separação
®	Marca registrada
μ	Micro
n	Número de replicatas
N	Pratos teóricos
RS	Resolução
rpm	Rotação por minuto
p	Significância
TR	Tempo de retenção
TM	Volume morto
SiO_2	Dióxido de Sílicio
Fe_3O_4	Nanopartículas de magnetita
$Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2	Nanopartículas de magnetita silanizadas e funcionalizadas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. FWHM e tamanho médio de cristalito (D-Scherrer) da magnetita e magnetita funcionalizada..... 44

Tabela 2. Parâmetros avaliados e condições otimizadas para MSPE..... 52

Tabela 3. Linearidade e LOQ para BPA pelo método desenvolvido.....53

Tabela 4. Precisão e exatidão do método analítico para a determinação de bisfenol A (BPA) em amostra de água 54

Tabela 5: Condições cromatográficas e faixa investigada durante o teste de robustez para BPA 55

Tabela 6. Revisão bibliográfica sobre as metodologias analíticas para determinação de BPA em amostras complexas..... 60

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO....16
1.1 Desreguladores endócrinos e sua determinação em sistemas aquáticos....17
1.2 Bisfenol A....19
1.3 Preparo de amostra....20
1.4 Técnicas cromatográficas utilizadas na detecção/quantificação de BPA....22
1.5 Nanosorventes magnéticos e o rejeito da mineração de ferro....23
Os materiais magnéticos utilizam frequentemente substâncias superparamagnéticas, como por exemplo a Fe_3O_4, que exibem ótimas propriedades magnéticas somente sob a influência de um campo magnético externo, facilitando a dispersão e separação durante o processo de enriquecimento em MSPE. [35] 24
1.6 Validação do método analítico....25
1.7 Ferramentas métricas utilizadas na avaliação do carácter verde de um métodoanalítico. .27
2 OBJETIVOS....29
2.2 Objetivos específicos....29
3 EXPERIMENTAL....30
3.2 Solução Padrão e Solução de Trabalho....30
3.3 Instrumentação - condições cromatográficas....30
3.4 Síntese do nanosorvente magnético....31
3.4.1 Lixiviação ácida....31
3.4.2 Síntese das nanopartículas magnéticas (MNP) Fe_3O_4....31
3.4.3 Funcionalização das nanopartículas magnéticas Fe_3O_4@SiO_2-NH_2....31
3.5 Caracterização dos materiais....32
O teste de hidrofilicidade foi realizado a partir de fotos do material na presença de uma gota de água, utilizando uma câmera fotográfica profissional, de alta resolução, NikonD90 acoplada a uma lente de aumento de 50 mm para capturar a interação da superfície do material com a gota de água.....33
3.6 Otimização do preparo de amostras....33
3.7 Parâmetros para validação do método analítico....33
3.7.1 Seletividade....34
3.7.2 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)....34
3.7.3 Linearidade....34
3.7.4 Precisão....35

3.7.5 Exatidão 35
3.7.6 Robustez 36
3.8 Aplicação em amostras reais 36
3.9 Avaliação do carácter verde do método analítico utilizando as ferramentas AGREE e AGREEprep 37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
4.1 Otimização das condições cromatográficas 37
4.2 Caracterização do material 37
4.2.1 TGA 37
4.2.2 FTIR 38
4.2.3 MEV e HRTEM 40
4.2.4 Difração de raios X (DRX) 40
4.3.1 Efeito do Solvente de eluição 43
4.3.2 pHPCZ do material e efeito do pH 44
4.3.3 Efeito do volume do eluente 46
4.3.4 Efeito do volume da amostra 47
4.3.5 Efeito da Quantidade de Material Adsorvente 47
4.3.6 Efeito do tempo de agitação 48
4.4 Validação do método analítico 50
BPA 52
Inter-dia (n= 6)[a] 52
BPA 53
5 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS 53
7 COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS DA LITERATURA 57
8 CONCLUSÃO 62
9 REFERÊNCIAS 63

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para todos os organismos vivos e para uma diversidade de atividades humanas, incluindo uso doméstico, industrial e na agricultura. No entanto, vários contaminantes emergentes (CEs) têm sido encontrados em diversos compartimentos aquáticos como águas superficiais e subterrâneas e, até mesmo em água potável, em concentrações da ordem de ng L^{-1} e μg L^{-1}. [1]

O termo "CEs" é usado para designar centenas de compostos não regulamentados encontrados em diversos compartimentos ambientais, oriundos de fontes antrópicas ou naturais.[2] Alguns CEs presentes em baixas concentrações em águas superficiais são: fármacos,compostos usados em produtos de higiene pessoal, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, interferentes endócrinos, alquilfenóis, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos, alguns microorganismos e toxinas de algas também são considerados CEs. [2] Dentre os CEs, destaca-se o bisfenol A (BPA) . A exposição ao BPA, mesmo em pequenas concentrações, pode desencadear efeitos biológicos, que vão variar de acordo com o tempo de exposição, forma de exposição e concentração. [3]

Dessa forma, é de suma importância o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação destes compostos em matrizes complexas, sendo as técnicas cromatográficas as mais utilizadas. [4] Nesse contexto, o preparo de amostras para concentração e *clean up* da amostra é fundamental quando se trata de matrizes ambientais complexas. Dentre as técnicas de extração utilizadas no monitoramento de CEs, a extração em fase sólida magnética possui vantagem na diminuição das etapas do processo de extração, otimizando tempo de análise. [4] O material adsorvente utilizado é um fator importante para a eficiência de extração dos analitos. Os nanocompósitos magnéticos têm grande destaque, uma vez que vários materiais adsorventes são reportados na literatura para aplicação em MSPE. [4] Existem diferentes métodos de síntese desses materiais baseados em processos biológicos, físicos e químicos. [5] Entre os processos químicos mais estudados está o da coprecipitação por ser avia química mais simples e eficiente. [2,5]

A escolha do adsorvente interfere ainda, na sustentabilidade do método de extração proposto. Nesse contexto, o terceiro princípio estabelecido por Wojnowski e colaboraos (2022), para avaliar o caráter verde do método analítico, em termos de preparo de amostra (do inglês *Green Sample Preparation*) se baseia no uso de materiais sustentáveis, incluindo o uso de resíduos sólidos.

Diante do exposto, o presente estudo, visa a síntese de um nanosorvente magnético obtido a partir do rejeito da mineração de ferro, Uma das alternativas de aproveitamento do rejeito da mineração de ferro é a conversão de Fe_2O_3 ou do conteúdo de ferro total em magnetita (Fe_3O_4). A obtenção de nanopartículas de magnetita em escala nanométrica, utilizando como precursor de Fe o rejeito da mineração é uma alternativa verde e de baixo custo. Este rejeito tem grande relevância ambiental, principalmente no estado de Minas Gerais. O material sintetizado será empregado na extração em fase sólida magnética (MSPE) de bisfenol A em águas superficiais, e sua detecção e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

1.1 Desreguladores endócrinos e sua determinação em sistemas aquáticos

Desreguladores endócrinos (DEs) são compostos naturais ou sintéticos que interferem no funcionamento normal do sistema endócrino, aumentando o risco de várias doenças, mesmo em baixas concentrações. [7] Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto são ineficientes na remoção completa dos DEs, devido à variedade química estrutural e recalcitrância desses compostos, os quais têm sido encontrados em sistemas aquáticos como rios e lagos. [8,9] O sistema endócrino (**Figura 1)** é formado por um agrupamento de glândulas distribuídas por todo o corpo, tendo como principal papel controlar as funções biológicas como diferenciação e maturidade sexual, reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo. [10,11]

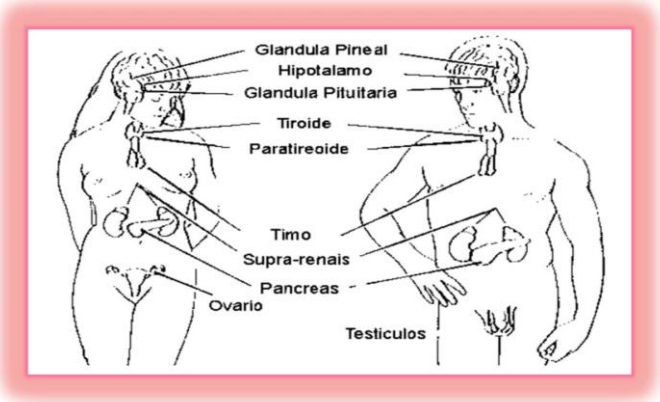


Figura 1. Representação esquemática do sistema endócrino humano, masculino e feminino adaptado [1]

Os DEs são normalmente classificados em quatro categorias principais: (1) estrogênios naturais (estrona, 17β-estradiol, estriol); (2) estrogênios sintéticos (17α-etinilestradiol); (3) fitoestrogênios (toxinas produzidas por plantas e toxinas produzidas por fungos) e (4) xenoestrogênios, a exemplo do BPA, empregado na produção depolicarbonato e em vernizes epoxi, do nonilfenol que pertence à família dos alquilfenóis e éutilizado na fabricação de detergente e do dicloro-difenil-tricloroetano, pesticida conhecidocomo DDT.[2]

Quanto ao mecanismo de ação dos DEs, pode-se citar os efeitos agonista e antagonista. Os DEs competem pelo sítio de ligação dos hormônios nas células-alvo e podem mimetizar a ação dos hormônios (efeito agonista) e/ou inibir a açãodos hormônios, ao se ligarem no sítio receptor (efeito antagonista) [2,10,13]. A **Figura 2** mostra a representação esquemática desse mecanismo.

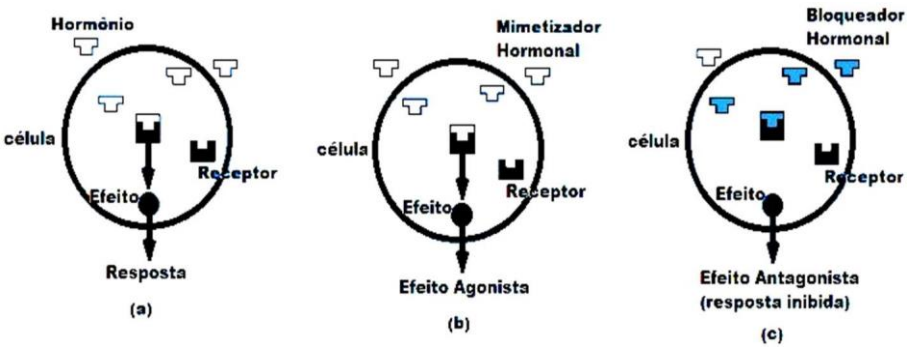


Figura 2. Mecanismo de atuação dos DEs a) resposta natural b) efeito agonista c)efeito antagonista [2,11,12]

É importante ressaltar que as leis que visam manter a qualidade dos corpos d'água no Brasil não estabelecem valores máximos permissíveis para esses compostos, mesmo que sua presença nesses compartimentos ambientais venha sendo detectada há anos por diversos estudos. [2] Assim, o desenvolvimento de metodologias analíticas para detecção de traços desses compostos no meio ambiente é de extrema importância. Nesse sentido, vários estudos têm focado na determinação de DEs em sistemas aquáticos, sendo as técnicas cromatográficas as mais utilizadas. [14,15] Alguns destes estudos são sucintamente descritos abaixo.

Wang e colaboradores [16] estabeleceram um método de pré concentração dos analitos, baseado na análise de ponto nuvem para determinar quatro tipos de estrógenos: estriol, estradiol, estrona e progesterona em águas superficiais, por cromatográfica líquida de alta

eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC-UV).

Otomo [17] estudou a contribuição antrópica na qualidade das águas da represa do Guarapiranga em São Paulo, monitorando 14 Des e marcadores antrópicos. Foram analisadas amostras de água e sedimentos. A validação do método envolveu a utilização da extração em fase sólida no preparo das amostras e posterior análisepor cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas como detector.

Matsumoto e colaboradores [18] desenvolveram uma metodologia que usava HPLC, com detecção eletroquímica em 2D (HPLC-2ED) para determinar isoflavonas (daidizina, genistina, daidizeína e genisteína) com alta sensibilidade em leite de soja.

Moreira [12] desenvolveu metodologias analíticas, utilizando SPE e HPLC, para identificação e quantificação de DEs em águas superficiais. A primeira metodologia foi utilizada para analisar quatro estrógenos:17β-estradiol, 17α-etinilestradiol, estrona e estriol, a segunda metodologia usada para analisar seis fitoestrógenos: biochanin A, genistina, genisteída, daidizina, daidizeína formononetina.

Nanopartículas magnéticas a base de magnetita foram sintetizadas e recobertas com tetraetoxissilano (TEOS) e em seguida funcionalizadas com hexadeciltrimetilsilano (C16) para extração em fase sólida magnética dos hormônios estrogênios estriol (E3), estriol (E3), 17β-estradiol (E2), 17α- etinilestradiol (EE2) e estrona (E1) em água. [2] O revestimento com sílica das nanopartículas de magnetita contribuíram para a estabilidade do material e a funcionalização com hexadeciltrimetilsiliano foi realizada com o objetivo de produzir interações adsorvente-analito semelhantes as que ocorrem em uma coluna cromatográfica. [2]

1.2 Bisfenol A

O BPA é considerado um contaminante emergente pertencente a classe dos interferentes endócrinos. As principais formas de introdução desse composto nos corpos d'água é pela descarga de esgoto doméstico e industrial. [2] Estudos apontam que a exposição contínua a esses contaminantes pode ocasionar feminilização de peixes, anomalias no sistema reprodutor de algumas espécies de animais, incidência de alguns tipos de câncer em seres humanos, diminuição de espermas em homens, entre outros efeitos. [2]

O Bisfenol A (BPA) [2,2-bis (4-hidroxifenil) propano] (**Figura 3)** é uma substância amplamente usada como intermediário na fabricação de plásticos policarbonatos, resinas epóxi, entre outros. Polímeros sintéticos contendo BPA são utilizados para fabricação de forros de latas de alimentos, containers de bebidas e papéis térmicos usados (papel

impregnado com uma substância química que muda de cor quando exposto ao calor)em recibos de vendas. [8] Este composto é um poluente que pode alterar o sistema endócrino e está associado à carcinogênese. A cada ano, em torno de 2,5 10^6 kg são produzidos e, com isso, a sociedade está, diariamente, em contato com traços da substância. [19] O BPA pode ser detectado em águas superficiais, subterrâneas, industriais e marinha. [7,20]

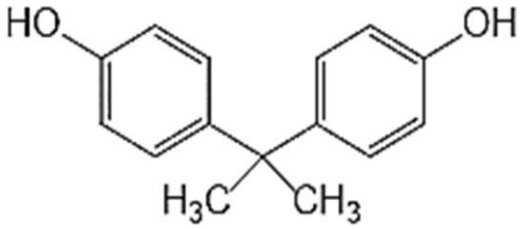


Figura 3. Estrutura do BPA. **Fonte**: Da autora feita no programa Chemdraw

Devido á contínua introdução de BPA no meio ambiente cresce a preocupação com o potencial de causarem alterações no sistema endócrino, uma vez que exercem seus efeitos biológicos mesmo em baixas concentrações, sendo rapidamente absorvidos e metabolizados no fígado. [10]

1.3 Preparo de amostra

O preparo de amostras é uma etapa importante na determinação de micropoluentes (a exemplo dos DEs) em matrizes aquosas complexas, como efluentes industriais, lagos e rios. [15] Essa etapa tem como objetivo retirar o máximo possível de interferentes da matriz, concentrar e extrair o analito estudado. [21]A remoção de interferentes contribui também para evitar a contaminação do sistema cromatográfico. Além disso, o preparo de amostras contribui para melhores limites de detecção e quantificação da técnica. [2]

Entre os diferentes métodos de preparo de amostra para cromatografia líquida empregados na determinação de CEs, destaca-se a extração líquido-líquido (LLE, do inglês, *liquid liquid extraction*), a micro extração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid liquid extraction*), a extração do tipo QuEChERS (do inglês para *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*) e a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*)

A LLE baseia-se na transferência do analitode um líquido para outro, valendo-se da afinidade do analito com um solvente imiscível coma água. [22] A DLLME, uma das derivadas da LLE, foi desenvolvida para diminuir as quantidades de solventes orgânicos utilizadas, tornando-se um procedimento amigável ao meio ambiente. [23]

A extração do tipo QuEChERS (do inglês para *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*), é um método de extração líquido-líquido com a adição de uma etapa de limpeza, através SPE dispersiva, cujas vantagens estão relacionadas com a sigla QuEChERS: é um método rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. [24] E por fim, a SPE se baseia na adsorção dos constituintes da matriz em um material adsorvente, semelhante ao que aconteceem uma coluna cromatográfica. [25] A técnica de preparo de amostra utilizada nesse trabalho é a extração em fase sólida magnética, uma variação da SPE convencional.

A técnica de extração em fase sólida magnética (MSPE) é largamente aplicada no preparo de amostras, por ser uma técnica moderna e barata, na qual se utiliza das propriedades magnéticas de um sorvente adequado. O sorvente é disperso na matriz da amostra para extração e pré-concentração dos analitos, os quais são removidos da fase sólida pela adição de um solvente adequado. A técnica MSPE está representada na **Figura 4**. Os analitos são separados e removidos adequadamente da matriz da amostra de forma simples e rápida, com o auxílio de um campo magnético externo, sem a necessidade de passar por etapas de centrifugação ou filtração. [21,26]

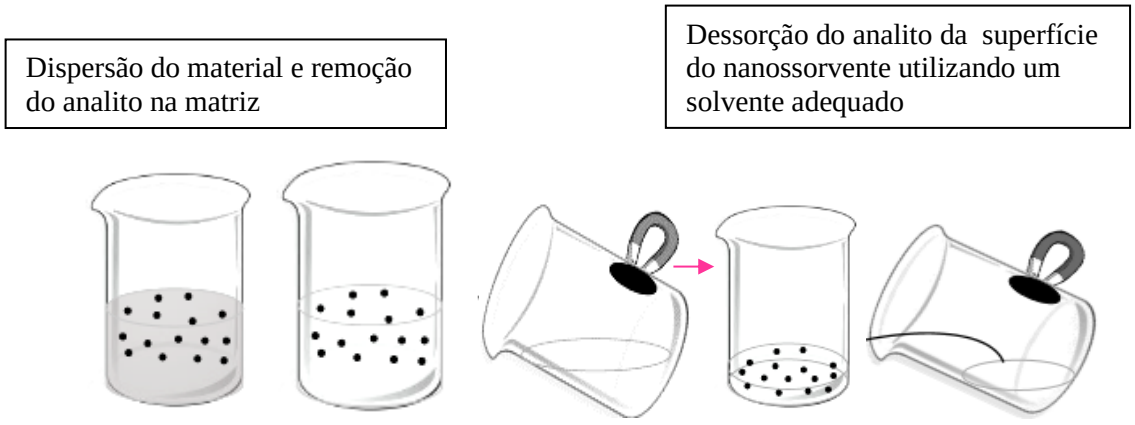


Figura 4. Representação esquemática do preparo de amostra por MSPE. **Fonte:** Adaptado [2,12]

Vários materiais adsorventes são reportados na literatura para aplicação em MSPE, como os nanocompósito magnéticos. A síntese de nanocompósitos magnéticos tem se tornado indispensável para diversas aplicações, sendo favorável a combinação de sua alta área específica e paramagnetismo. [27] Dentre essas aplicações destacam-se o uso na adsorçãode poluentes orgânicos e inorgânicos, aplicações analíticas no preparo de amostras e como suportes para imobilização de enzimas.

Nesse projeto, a síntese de nanopartículas magnéticas a partir do rejeito da mineração de ferro foi realizada e, esse material foi utilizado como adsorvente em extração em fase sólida magnética do BPA, um analito de interesse ambiental.

1.4 Técnicas cromatográficas utilizadas na detecção/quantificação de BPA

Diversos trabalhos na literatura reportam o desenvolvimento de métodos analíticos utilizando HPLC para detecção e quantificação de BPA em diversas matrizes. A HPLC é uma das técnicas de separação de substâncias não voláteis ou termicamente instáveis, presentes especialmente em matrizes complexas. [28]

A principal diferença da HPLC em relação à cromatografia líquida clássica é a utilização de colunas fechadas, que podem ser reutilizadas realizando centenas de separações. As colunas podem ser recheadas com materiais que garantem alta resolução, devido ao aumento da superfície de contato e em consequência disso, o aumento do número de pratos teóricos. Entretanto, essa característica confere às colunas resistência à vazão da fase móvel, tornando-se necessária a utilização de bombas de alta pressão que viabilizam a passagem da fase móvel a uma velocidade aceitável, resultando em medidas mais reprodutíveis e precisas. [28]

A fase estacionária mais comum é a de fase reversa que é formada por cadeias orgânicas como octilsilano (C8) e octadecilsilano (C18) quimicamente ligadas à sílica, cujo mecanismo de separação utilizado é o de partição. [29]

Como a cromatografia é essencialmente uma técnica de separação, é necessária a utilização de técnicas acopladas para a detecção das substâncias separadas. O detector mais comum é o de ultravioleta, este pode ser de dois tipos: com comprimento de onda variável (espectrofotômetro), e os que monitoram apenas um ou dois comprimentos de onda fixos (fotômetro). Um exemplo de detector com comprimento de onda variável é o arranjo de diodos que permite registrar o espectro de absorção de cada soluto no momento em que é eluído. [28,30] Outros exemplos de detectores são os de fluorescência que possui alta sensibilidade, mas é específico para substâncias que fluorescem e, por fim, os detectores de massas que são normalmente os mais robustos devido a sua capacidade de realizar tanto medidas qualitativas quanto quantitativas. [28,30]

Para o monitoramento de DEs é de suma importância o desenvolvimento de técnicas analíticas que sejam sensíveis e seletivas o suficiente para detectar concentrações muito baixas. [2] Além disso, é ainda mais desafiador analisar matrizes complexas como alimentos,

fluidos biológicos e amostras ambientais. [2] A HPLC combinada a diferentes técnicas de preparo de amostra têm sido utilizadas para este propósito.

A presença de xenoestrogênios no meio ambiente foi relatada pela primeira vez no final dos anos 30, em um trabalho que avaliou a atividade estrogênica do BPA realizado por Dodds e Lawson [31], a partir daí, vários estudos foram publicados.

Chaves e colaboradores [32] desenvolveram e validaram um método HPLC-UV para detecção de BPA, β-estradiol, 17α-etinilestradiol e estrona nas águas do Rio Paraíba do Sul em Minas Gerais. O preparo da amostra utilizado foi a extração em fase sólida.

Óxido de grafeno reduzido magnético ((rGO-Fe_3O_4) foi sintetizado e usado como adsorvente em extração em fase sólida de BPA. A extração de BPA em nível traço foi realizada acoplando-se a técnica de extração em fase sólida à micro-extração líquido-líquido dispersiva e posterior quantificação por HPLC. O método foi aplicado a amostras ambientais aquosas. [20]

Li e colaboradores [33] sintetizaram um adsorvente magnético (Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@Au@ 2- ME, onde 2-ME é a molécula polar 2-mercaptoetanol, para extração em fase sólida de BPA e posterior quantificação por HPLC-FLU

Lopes e colaboradores [7] desenvolveram um método para efetuar extração, identificação e quantificação de bisfenol A(BPA) e de etinilestradiol (EE2) em amostras de água por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Um nanocompósito de carvão ativado/Fe_3O_4 foi utilizado como adsorvente na extração em fase sólida magnética dos analitos.

Neste trabalho, foi desenvolvido um método por HPLC/UV para detecção e quantificação de bisfenol A em amostras ambientais. A técnica de preparo de amostra empregada foi a MSPE, na qual um nanosorvente magnético foi sintetizado a partir de um rejeito da mineração de ferro, um importante diferencial diante dos trabalhos aqui mencionados. A aplicação do rejeito da mineração de ferro, um resíduo de importância ambiental, principalmente no estado de Minas Gerais, torna o método de preparo de amostra mais sustentável, evitando o uso de reagentes comerciais de elevada toxicidade.

1.5 Nanosorventes magnéticos e o rejeito da mineração de ferro

Atualmente, nanopartículas magnéticas têm mostrado grande potencial nos estudos que envolvem catálise, eletroquímica e biotecnologia. Na área biomédica, as nanopartículas vêm sendo aplicadas na separação magnética, em contrastes utilizados na obtenção de imagens através da ressonância magnética e em mecanismos de liberação controlada de

fármacos, que são utilizados no combate a determinados tipos de câncer. [34] Já na área ambiental, o uso do magnetismo está relacionado principalmente com o suporte para a imobilização de enzimas e com o uso na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos e também , em aplicações analíticas no preparo de amostras.[7,34]

Os materiais magnéticos utilizam frequentemente substâncias superparamagnéticas, como por exemplo a Fe_3O_4, que exibem ótimas propriedades magnéticas somente sob a influência de um campo magnético externo, facilitando a dispersão e separação durante o processo de enriquecimento em MSPE. [35]

Materiais de dimensões nanométricas possuem propriedades físicas e químicas específicas como o superparamagnetismo à temperatura ambiente, ou seja, quando o material é colocado na presença de um campo magnético seu momento magnético se alinha na direção do campo aplicado, ao passo de que quando o campo magnético é retirado, o momento magnético do material retorna a zero. [36]

Ligas metálicas com diferentes composições são estudadas, entretanto, a utilização de metais tóxicos pode impedir as aplicações em sistemas biológicos, portanto os materiais que são constituídos de óxido de ferro são os mais estudados. Entre as principais aplicações desses materiais, pode-se citar a utilização em ressonância magnética de imagem [37], [38], remoção de agentes poluentes, preparo de amostras entre outras. [36] Essa diversidade de aplicações é possibilitada pela sua capacidade de funcionalização. [39]

Existem diferentes métodos de obtenção de nanopartículas de magnetita, incluindo processos biológicos [40], físicos [41] e químicos [5,42]. Entre os processos químicos mais estudados está o de coprecipitação, por ser a via química mais simples e eficiente. [43] O método da coprecipitação baseia-se na reação entre as soluções aquosas dos sais de Fe^{3+} e Fe^{2+}, em meio alcalino e atmosfera inerte (equação 1). A forma e o tamanho das nanopartículas magnéticas dependem dos reagentes utilizados, temperatura e força iônica do meio. [44]

$$2Fe^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) + 8OH^{-}(aq) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2O \quad \text{(equação 1)}$$

Reações de modificação da superfície das nanopartículas influenciam na eficiência e seletividade dos processos em que serão aplicados. Neste trabalho, as nanopartículas sintetizadas tiveram sua superfície recobertas com tetraetoxissilano (TEOS) visando aumentar a estabilidade do material e garantir uma superfície com estrutura core-shell. [44]

A funcionalização foi realizada com 3-aminopropiletoxilano (APTES), para introdução de grupos amino na superfície da nanopartícula, com o objetivo de produzir interações material-analito semelhantes às que ocorrem em uma coluna cromatográfica.

Conforme já mencionado, neste trabalho, para a síntese do nanosorvente, foi utilizado o rejeito da mineração de ferro como material precursor de Fe (III). A exploração de minério de ferro é um segmento de destaque dentro da indústria mineral, sendo forte indicador de desenvolvimento e investimentos em infraestrutura. Associado às práticas de exploração e beneficiamento, tem-se a geração de grandes montantes de resíduos, cujo destino é o descarte em estruturas de disposição tais como pilhas e barragens. [45] Tais barragens em caso de rompimento podem causar impactos socioambientais e econômicos severos. Vale destacaros acidentes ocorridos em Minas Gerais, como em Brumadinho, em janeiro de 2019. O rompimento da barragem de rejeitos da mina Córrego do Feijão, da mineradora Vale S.A. resultou no lançamento de 13 milhões de m^3 de rejeitosde mineração no meio ambiente. [46] Outro desastre ambiental ocorrido em 2015 foi o rompimento da barragem de Fundão em Mariana, com o lançamento de mais de 43 milhõesde m^3 de rejeito de minério de ferro, causando danos ambientais e poluindo 668 km de cursosd'água, desde a bacia do Rio Doce até o oceano Atlântico. [47]

O rejeito de minério de ferro, normalmente, é composto por óxidos de ferro, principalmente Fe_2O_3, SiO_2, e em menores proporções, caulinita e outros minerais. [45] Nesse sentido, uma abordagem utilizada para reciclar o rejeito gerado na mineração de ferro é a síntese de nanopartículas de magnetita, a partir do conteúdo de ferro total do rejeito. As nanopartículas sintetizadas podem ser aplicadas em diversas áreas, incluindo, sua modificação e funcionalização para aplicação como adsorventes em MSPE.

Além disso, a síntese de nanopartículas de magnetita em escala nanométrica, utilizando como precursor de Fe o rejeito da mineração como sorvente em MSPE, é uma alternativa que está de acordo com os princípios estabelecidos por López-Lorente e colaboradores [48] para um preparo de amostra "verde" (do inglês: green sample preparation–GSP). O terceiro princípio da GSP foca especificamente na síntese de materiais sustentáveis para aplicação em técnicas de microextração.

1.6 Validação do método analítico

A validação analítica pode ser definida como um processo de verificação que investiga se requisitos preestabelecidos estão adequados para os objetivos propostos. Esse processo visa garantir rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade dos resultados por

meio de estudos experimentais e evidências documentadas. [2,12,49]

A validação de um método analítico novo, ou adaptado de métodos conhecidos, requer que os parâmetros de desempenho analítico atendam às exigências estabelecidas por órgãos normalizadores nacionais tais como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [49], Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) [50] e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). [51] Os principais parâmetros de validação de um método analítico são:

LOD: A menor concentração em que o analito que pode ser detectado, sem ser necessariamente quantificado com exatidão e precisão.

LOQ: A menor concentração em que um analito pode ser quantificado por uma técnica analítica com precisão e exatidão aceitáveis;

Seletividade: Demonstra a capacidade de detectar e quantificar o analito na presença de interferentes como componentes da matriz e impurezas. Garanteque o pico de resposta (em cromatografia) seja, exclusivamente, do analito;

Linearidade: É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado;

Precisão: A precisão indica a concordância entre os dados medidos;

Exatidão: Fornece informações sobre o quão próximo o valor medido estáem relação ao valor verdadeiro;

Robustez: a robustez de um método é a medida de sua capacidade emresistir pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos;

Estabilidade: Avalia se a concentração do analito em uma determinadamatriz se mantém dentro dos limites aprovados sob condições específicas como temperatura ambiente, ciclos de congelamento e descongelamento, armazenamento com longa e curta duração

1.7 Ferramentas métricas utilizadas na avaliação do carácter verde de um método analítico.

Várias métricas têm sido desenvolvidas para avaliar o carácter verde dos métodos analíticos, incluindo a AGREE (do inglês Analytical Greenness Calculator). [52] A calculadora AGREE foi desenvolvida em 2020 por Pena-Pereira e colaboradores. Essa ferramenta métrica permite verificar o carácter verde de um procedimento analíticocom base nos 12 princípios de "Química Analítica Verde", descritos abaixo: [53]

(1) **Técnicas analíticas diretas:** Priorizar técnicas que evitem a necessidade de tratamento da amostra.

(2) **Minimização da amostra:** Reduzir o tamanho das amostras ou o número de amostras, quando aplicável.

(3) **Medições *in situ***: Realizar medições no local da amostragem sempre que possível;

(4) **Integração de processos e operações analíticas**: Buscar a integração de etapas analíticas para economizar energia e reduzir o consumo de reagentes;

(5) **Métodos automatizados e miniaturizados**: Utilizar métodos automatizados e miniaturizados para aumentar a eficiência;

(6) **Evitar a derivatização**: Minimizar a necessidade de derivatização de amostras;

(7) **Redução da geração de resíduos**: Diminuir a produção de grandes volumes de resíduos e adotar práticas adequadas de gerenciamento e tratamento de resíduos;

(8) **Utilização de métodos multi-analitos**: Empregar métodos e equipamentos capazes de analisar vários analitos simultaneamente;

(9) **Eficiência energética**: Minimizar o consumo de energia nos processos analíticos;

(10) **Reagentes renováveis**: Preferir fontes renováveis de reagentes.

(11) **Reagentes mais seguros**: Eliminar ou substituir reagentes tóxicos por alternativas menos perigosas.

(12) **Segurança operacional**: Adotar reagentes menos tóxicos e procedimentos analíticos mais seguros para o operador/analista.

O resultado da avaliação do método utilizando a calculadora AGREE é representado conforme o pictograma abaixo (**Figura 5**):

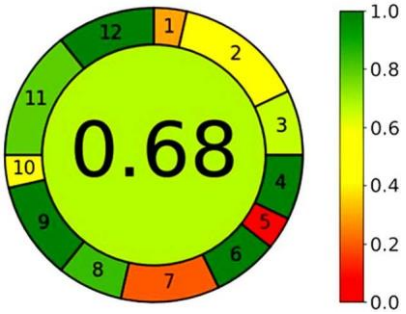


Figura 5. Escala de cores obtida pelo software AGREE. **Fonte:** (Pena-Pereira) [52]

A pontuação final do método é representada no centro do pictograma e pode ter um valor entre 0 e 1, em que quanto mais próximo de 1, melhor o desempenho do método. O resultado final é o produto das avaliações de cada um dos 12 critérios de entrada: (1) análisedireta/tratamento da amostra; (2) tamanho e número de amostras; (3) medições *in situ*; (4) número de etapas do processo analítico; (5) automação e miniaturização do preparo de amostra; (6) derivatização; (7) geração de resíduos; (8) número de analitos determinados porhora; (9) consumo de energia por amostra; (10) uso de reagentes de fontes renováveis; (11)uso de reagentes tóxicos e (12) segurança do operador. [52, 54]

Cada segmento do pictograma representa a performance do método analítico para cada um dos 12 critérios, com base na escala de cores do vermelho ao verde, sendo que a largura do segmento representa o peso atribuído ao critério correspondente.

A preparação da amostra é uma etapa fundamental no procedimento analítico, no entanto, esta etapa, muitas vezes contribui para geração de resíduos, uso de reagentes tóxicos, consumo de energia entre outros, comprometendo a sustentabilidade do método analítico.

Nesse sentido a AGREEprep é a primeira métrica destinada a avaliar o impacto ambiental do preparo de amostras em um método analitico. [52] Essa ferramenta é semelhante à calculadora AGREE, entretanto, é baseada nos princípios abaixo, relacionados à etapa de preparo de amostras: [55]

(1) Preparação de amostras *in situ*

(2) Uso de reagentes e solventes mais seguros

(3) Uso de materiais sustentáveis, reutilizáveis e renováveis;

(4) Minimização de resíduos

(5) Redução nas quantidades de amostras, produtos químicos e materiais

(6) Maximizar o rendimento da amostra - está relacionado ao tempo gasto na etapade preparo de amostra para minimizar o consumo de energia e riscos de exposição.

(7) Integração de etapas e automação.

(8) Minimizar o consumo de energia ao longo do processo de preparação.

(9) Escolha da técnica para análise pós preparo de amostra mais ecológico.

(10) Garantir procedimentos seguros para o operador.

Nesse contexto, no presente trabalho foram abordadas as métricas: AGREE baseada nos 12 princípios de "Química Analítica Verde" e o uso do AGREEprep, abordando os 10 princípios para um preparo de amostra verde estabelecidos por López-Lorente [48] A utilização dessas métricas tem como objetivo a avaliação dos impactos ambientais causados pelos métodos analíticos desenvolvidos neste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Síntese de um adsorvente magnético derivado do rejeito da mineração e sua aplicação em MSPE para extração de BPA de amostras aquosas ambientais e posterior determinação por HPLC-UV.

2.2 Objetivos específicos

- Síntetizar e funcionalizar o adsorvente magnético a partir do rejeito da mineraçãode ferro;
- Caracterizar o material sintetizado por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), ponto de Carga Zero (PC_Z), hidrofilicidade (molhabilidade);
- Otimizar os parâmetros de preparo de amostra;
- Realizar validação do método analítico desenvolvido para a determinação de BPA em amostras de água por HPLC-UV
- Aplicar a metodologia analítica desenvolvida na análise de amostras reais do Córrego do Lenheiro em São João del Rei – MG em amostras de água pótavel (torneira).

- Utilizar de métricas como a calculadora AGREE (do inglês: *Analytical GREEnness calculator*) e AGREEprep para avaliar o carácter verde da metodologia desenvolvida;

3 EXPERIMENTAL

3.1 Solução Padrão, Reagentes e Solventes

O padrão de BPA foi obtido da Sigma Aldrich® (St. Louis, MO, EUA). Os reagentes e solventes utilizados na síntese do material, etapas de preparo de amostras e nas análises cromatográficas foram: acetonitrila e água grau HPLC-UV, (Dinamica®, Diadema, SP), sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4.7H_2O$ - 99%) obtido da Synth® (Diadema, SP), ácido clorídrico (HCl - 37%) da Química Moderna (Barueri, SP), hidróxido de amônio (NH_4OH - 28%) da Dinâmica® (Diadema, SP), gás nitrogênio (N_2),APTES e TEOS obtidos da Sigma-Aldrich® (St Louis, MO, EUA). A água utilizada foi destilada e purificada por um sistema Millipore Milli-Q Plus® (Bedford, MA, EUA).

3.2 Solução Padrão e Solução de Trabalho

Uma solução estoque de 1 mg L^{-1} foi preparada para o analito BPA em acetonitrila. Partindo da solução estoque, transferiu-se uma alíquota de 400 µL para um balão volumétrico de 10 mL, completando o volume com acetonitrila, obtendo-se- uma solução padrão de 40 µg mL^{-1}. A solução de trabalho foi preparada a partir da solução estoque, seguindo o mesmo procedimento da solução padrão, porém utilizando-se água destilada como solvente.

3.3 Instrumentação - condições cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas em HPLC da Agilent® (Palo Alto, Califórnia, Estados Unidos da América), constituído por uma bomba quaternária modelo 1260 (G1311B), um injetor automático modelo 1260 HiP ALS (G1367E), um forno de coluna modelo 1260 TCC (G1316A) e um VWD modelo 1260 (G1314F). O equipamento foi controlado pelo software Agilent Open LAB Chromatography Data System®.

As análises cromatográficas foram realizadas empregando fase móvel constituída de Acetonitrila/água (55:45 v/v), vazão de 1,0 mL min^{-1}, volume de injeção de 20 µL e coluna Phenomenex® Germini C18 (250 mm 4,6 mm 5 µm), λ = 224 nm, com coluna emtemperatura ambiente.

3.4 Síntese do nanosorvente magnético

3.4.1 Lixiviação ácida

O rejeito de minério de ferro utilizado neste estudo foi fornecido por uma empresa que atua na extração e beneficiamento de minério de ferro no Quadrilátero ferrífero, estado de Minas Gerais - Brasil. A lixiviação ácida do rejeito foi conduzida da seguinte forma: 19,54 g do rejeito (lama) com 40,98% m/m de ferro foram adicionados em um erlenmeyer de100,0 mL foram adicionados 4,0 mL de água destilada e 46 mL de HCl concentrado (11,98 mol/L), sendo esta solução aquecida até 80 ºC. Após o aquecimento da solução, o rejeito foi adicionado e o meio reacional foi mantido em agitação constante por 2h à temperatura de 80 a 90 ºC (equação 2). Após resfriamento e decantação a solução de $FeCl_3$ obtida foi filtrada e avolumada para 200,0 mL. [56] A concentração de ferro no lixiviado obtido foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama, sendo de 1,012 mol/L. O lixiviado foi utilizado na próxima etapa de síntese.

$$Fe_2O_3\,(S) + 6\,HCl\,(aq) \rightarrow 2\,FeCl_3\,(aq) + 3H_2O(l) \quad \textbf{(}\text{equação 2)}$$

3.4.2 Síntese das nanopartículas magnéticas (MNP) Fe_3O_4

Em um balão volumétrico de 150 mL, foi adicionado 69 mmol de Fe III (68,2 mL) a partir da solução de $FeCl_3$ obtida da lixiviação ácida e avolumado. O lixiviado ácido foi aquecido até 80 ºC. Após o aquecimento, ao lixiviado foram adicionados 34,5 mmol de $FeSO_4.7H_2O$, e a mistura foi mantida sob agitação constante em atmosfera de N_2. Em seguida, com o auxílio de uma bureta, 50 mL de NH_4OH 28 % (v/v) foram gotejados lentamente sob a solução de Fe II e Fe III. O meio reacional foi mantido em agitação constante, sob atmosfera de N_2 e à temperatura de 80º C por 1 h. O precipitado preto obtido foi coletado por separação magnética, lavado até pH neutro e seco em estufa a 60 ºC overnight. [45]

$$FeCl_3\,(aq) + FeSO_4.7H_2O\,(s) \rightarrow Fe_3O_4\,(s)\,(\text{meio básico}) \quad \textbf{(}\text{equação 3)}$$

3.4.3 Funcionalização das nanopartículas magnéticas Fe_3O_4@SiO_2-NH_2

Uma mistura contendo 400,0 mL de etanol, 40 mL de água destilada e 9,2 g das nanopartículas magnéticas obtidas foi agitada por 1h a temperatura ambiente. Em seguida, 23,0 mL de NH_4OH (28% v/v) e 27,6 mL de TEOS foram adicionados à mistura reacional. A dispersão resultante foi mantida sob agitação por 3h à temperatura ambiente. Em seguida, 18,4 mL de APTES foram adicionados e a mistura foi agitada por 8h, a 50 ºC. As nanopartículas foram coletadas por filtração a vácuo, seguida de lavagem com etanol e água

(1:2) e secas em estufa a 60 ºC overnight. [5] As etapas de síntese são representadas na **Figura 6.**

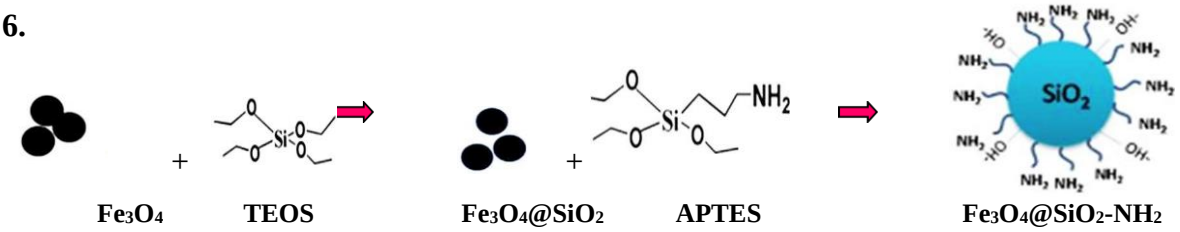


Figura 6. Processo de síntese das nanopartículas funcionalizadas com TEOS e APTES. **Fonte:** da autor

3.5 Caracterização dos materiais

Os nanoadsorventes obtidos foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e molhabilidade do material.

As análises térmicas foram conduzidas usando um analisador termogravimétrico (TGA Q500/TA Instruments) em atmosfera de ar. As medidas foram conduzidas desde a temperatura ambiente até 900 º C, com taxa de aquecimento de 10 º C min^{-1} e um fluxo de 60 mL min^{-1}.

As análises por FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um acessório de ATR. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 $cm^{-1.}$

Os padrões de DRX foram obtidos em equipamento Shimadzu LabX- XRD – 6000 operando na faixa de 2θ de 10º- 80º, com velocidade de 0,5º min^{-1}, usando radiação Cu K∝ (λ = 0.15406 nm). O tamanho médio dos cristalitos para magnetita pura e magnetita funcionalizada foram estimados usando a equação de Scherrer (equação 4):

$$hl = \frac{K\lambda}{\beta \, CO \, \Theta}$$

Onde D_{hkl} é o tamanho médio do cristalito (nm), β corresponde à largura a meia altura (do inglês FWHM *full-width-at-half-maximum*) do pico de difração, k é uma constante (0,89-0,9), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (Cukα 1.5406 Å) and Θ é o ângulo de Bragg.

A análise morfológica dos materiais foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento modelo FEI Magellan 400L, bem como por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM) utilizando um equipamento modelo FEI Tecnai G2 F20. Para a análise de HR-TEM, as amostras foram

primeiramente dispersas em isopropanol e submetidas a ultrassom para a dispersão das partículas no solvente. Posteriormente, o material foi depositado sobre um filme ultrafino de carbono amorfo sustentado por uma tela de níquel 400 mesh

O teste de hidrofilicidade foi realizado a partir de fotos do material na presença de uma gota de água, utilizando uma câmera fotográfica profissional, de alta resolução, Nikon D90 acoplada a uma lente de aumento de 50 mm para capturar a interação da superfície do material com a gota de água**.**

A determinação do pHpcz do material foi conduzida da seguinte forma: 5 mg de material adsorvente foram dispersos em 10 mL de água ultrapura. Em seguida, foi adicionado 1mg de nitrato de sódio à mistura, a qual foi sonicada por 15 minutos. O ajuste do pH foi feito na faixa de 3 a 11 com HCl e NaOH na concentração de 0,1mol/L. Em seguida, realizou-se as medidas de potencial zeta utilizando o analisador de partículas DelsaNano C da Beckman Couter

3.6 Otimização do preparo de amostras

Na etapa de otimização do preparo de amostras os seguintes parâmetros foram investigados: tempo de agitação (30 - 120s); tipo de eluente (metanol; acetonitrila e mistura de MeOH:ACN 50:50 v/v); volume de eluição (500 µL; 750 µL e 1000 µL), massa de material adsorvente (10; 20 e 30 mg), pH da amostra (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0 e 11) e volume de amostra (500 µL; 750 µL e 1000 µL). As condições iniciais e o procedimento de extração foram estabelecidos da seguinte forma: 20 mg do material foram adicionados a 1000 µL de amostra (enriquecida com 40 µg/L do analito). A suspensão foi agitada em vórtex (200 rpm) por 60 segundos. Em seguida, com o auxílio de um imã, o adsorvente contendo o analito foi separado.

Para a dessorção do analito foram utilizados 750 µL de um solvente apropriado.A mistura solvente de eluição + analito foi então seca a 60º C e ressuspendida em 100 µL de acetonitrila e analisada por HPLC-UV. [7] A partir destas condições foi investigado o primeiro parâmetro de otimização, o solvente de dessorção e assim sucessivamente.

3.7 Parâmetros para validação do método analítico

A validação do método é o processo que demonstra que o método analítico é aceitável para a finalidade a que se destina [57] e deve ser realizada após a etapa de otimização do método. Dessa forma, para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos é necessário avaliar os seguintes parâmetros, de acordo com a ANVISA (RDC n.º 166, 2017): [58]

seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, precisão, exatidão e robustez

3.7.1 Seletividade

A seletividade é a capacidade de um método analítico em distinguir o analito de todo o resto que possa estar presente na amostra. [57] Em métodos cromatográficos, deve-se comprovar a pureza do sinal do analito (RDC n.º 166, 2017). [58] Através da interposição do cromatograma relativo ao branco da matriz, ao cromatograma da matriz enriquecida com BPA após extração, a seletividade foi avaliada

3.7.2 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

Uma forma de determinar o LOD é experimentalmente, pela menor concentração observável. Dessa forma, foi verificada a menor concentração do analito que gera sinal cromatográfico perceptível, definida através da análise de soluções em ordem decrescente de concentração.O LOQ é a menor concentração que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis,normalmente com RSD e erro relativo (RE, do inglês *relative error*) abaixo de 20%. A determinação do LOQ foi realizada pela análise de soluções em ordem decrescente de concentração até o limite mínimo quantificável. [57,59]

3.7.3 Linearidade

A linearidade mede a capacidade do método em produzir sinais analíticos proporcionais às concentrações da substância em exame, dentro de um determinado intervalo. Para encontrar a concentração do BPA em amostras reais é necessária a construção de uma curva de calibração com no mínimo cinco pontos. Cada ponto da curva é estimado a partir de um conjunto de medições experimentais – feito com soluções aquosas do analito em diferentes concentrações (em triplicata, utilizando-se o preparo de amostra descrito no tópico 2.5). Então, uma regressão linear é obtida, com os coeficientes a (angular) e b (linear) e a resposta analítica y.

$$y = ax + b \qquad \text{(equação 5)}$$

É possível obter também o coeficiente de correlação, r, que deve ser bem próximo a 1, para que a curva seja considerada linear. [57,60] De acordo com a ANVISA (RDC Nº 166, 2017) [58], o critério mínimo aceitável para o coeficiente de correlação, determinado, é de 0,99. A curva de calibração foi construída a partir de 7 concentrações diferentes, contemplando a faixa de trabalho estudada, nas concentrações de: 80; 160; 320; 640; 1280; 2640; 5120 ng mL^{-1}.

Para obtenção destas concentrações, foi utilizada uma solução mãe na concentração de 400 μg mL^{-1}, a partir da qual foram preparadas 7 soluções de trabalho nas concentrações de 3.200; 6.400; 12.800; 25.600; 51.200; 102.400 e 204.800 ng mL^{-1}. Em seguida, em umtubo de ensaio contendo 30 mg do material Fe_3O_4@SiO_2-NH_2, foram adicionados 25 μL dasolução trabalho correspondente, e o volume foi completado para 975 μL, com água pH 10,obtendo a concentração final para cada ponto da curva.

3.7.4 Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos a partir de amostras ou padrões sob condições definidas, a partir do desvio-padrão absoluto. A determinação do desvio-padrão absoluto de uma população requer ensaios com 20 ou mais repetições. Porém, na prática, em validação de métodos, são realizados ensaios com um número de determinações menor. Sendo assim, na realidade o que se avalia é uma estimativa do desvio-padrão da população (ou desvio-padrão absoluto – s). Uma vez que o valor de s foi estimado, a precisão pode ser medida, a partir do desvio padrão relativo (RSD%), também conhecido como coeficiente de variação (CV%), de acordo com a equação abaixo: [60]

$$RSD\% = \frac{DP}{CM}\ X\ 100 \qquad \text{(Equação 6)}$$

Em que o DP é o desvio padrão absoluto do conjunto de medidas e CM é a concentração média determinada experimentalmente. Vale ressaltar que o valor do RSD% deve ser menor ou igual a 15% [59,60]. Dessa forma,de acordo com as especificações exigidas pela ANVISA (RDC Nº 166, 2017) [58], foram preparadas soluções nas seguintes concentrações: baixa (160 ng mL^{-1});média (640 ng mL^{-1} e alta (2560 ng mL^{-1}), ambas dentro da faixa linear do método analítico trabalhado. Esse procedimento foi realizado tanto para avaliar a repetibilidade (intradia) quanto para avaliar a precisão intermediária (interdia). As análises foram realizadas em seis replicatas para cada nível de concentração.

3.7.5 Exatidão

A exatidão define a proximidade do valor verdadeiro. [57] É obtida por meio de um grau de concordância entre os resultados individuais obtidos (com o método analítico em estudo) em relação a um valor aceito como verdadeiro. No entanto, um valor tido como verdadeiro é um valor exato, obtido por uma medição perfeita. Uma vez que isso éimprovável de ocorrer, a exatidão é considerada dentro de certos limites, em que está associada a valores de precisão. [58,60] Com isso, a exatidão é avaliada em termos de desvio- padrão relativo (RE%), que é calculado pela seguinte relação: [59]

$$RE\% = \frac{CME - x\ 100}{CT} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Em que, CME é a concentração média experimental e CT é a concentração teórica. De acordo com as exigências da ANVISA, é recomendável que se faça, no mínimo, nove determinações contemplando o intervalo linear do método analítico. Dentre essas determinações, devem ser realizadas três, para as concentrações: baixa, média e alta; com três réplicas para cada nível. As amostras podem ser preparadas mediante diluições feitas a partir da solução mãe e o valor de RE% deve compreender a faixa de -15% a 15%. [58,59,60] A exatidão foi determinada, após o estabelecimento da linearidade e do intervalo linear, a partir de três concentração distintas, baixa (160 ng mL^{-1}), média (640 ng mL^{-1}) e alta (2560 ng mL^{-1}). As análises foram realizadas em seis replicatas para cada nível de concentração.

3.7.6 Robustez

A robustez de um método deve ser avaliada com o intuito de estabelecer sua capacidade de resistir a pequenas variações, dos parâmetros analíticos, e verificar se o método é suscetível a tais variações. Desta forma, a robustez indica, caso haja, as particularidades inerentes a cada metodologia. O método é considerado robusto quando mostrar-se insensível às variações avaliadas. [61] A escolha dos parâmetros, através dos quais será avaliada a robustez, é intrínseca a cada metodologia. Em cromatografia, por exemplo, os fatores que podem ser levados em conta são a variação do pH e da composição da fase móvel, temperatura, fluxo de fase móvel, marcas dos reagentes e outras que o analista julgar ser pertinente. A robustez pode ser avaliada pela precisão dos resultados obtidos sob as condições variadas e expressa em termos do RSD %. [62] A robustez do método foi avaliada a uma concentração de 2560 ng mL^{-1}, variando osseguintes parâmetros, em triplicata: pH, proporção e vazão da fase móvel.

3.8 Aplicação em amostras reais

A amostra de água de rio foi coletada em frasco âmbar, previamente lavado com detergente, ácido nítrico (10 mol L^{-1}) e, em seguida, mergulhado em água destilada. Foi feita a coleta em um ponto distinto do Córrego do Lenheiro, situado na parte central da cidade de São João del-Rei (Minas Gerais, Brasil), nas seguintes coordenada: (-21.125840ºS,-44.245682ºO; e -21126011,-44.245852). Também foi aplicado o método em água potável (torneira). As amostras recolhidas foram submetidas ao preparo de amostra, seguido da determinação do poluente por HPLC-UV

3.9 Avaliação do carácter verde do método analítico utilizando as ferramentasAGREE e AGREEprep

Para a avaliação do carácter verde do método analítico foi utilizado o software disponível gratuitamente em https://mostwiedzy.pl/AGREE, enquanto para análise em termos de preparo de amostras foi utilizada a calculadora AGREEprep, disponível em https://git.pg.edu.pl/p174235/agreeprep.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das condições cromatográficas

Foram avaliadas diferentes proporções de solventes da fase móvel, que era constituída de acetonitrila e água. As melhores condições cromatográficas foram obtidas com uma fase móvel constituída de 55% acetonitrila e 45% água; temperatura de 25º C; vazão de 1,0 mL min^{-1}; volume de injeção de 20 µL; λ= 224 nm e coluna Phenomenex® Gemini C18 (250 mm × 4,60 mm, 5µm). O tempo de retenção do BPA foi 6,253 minutos.

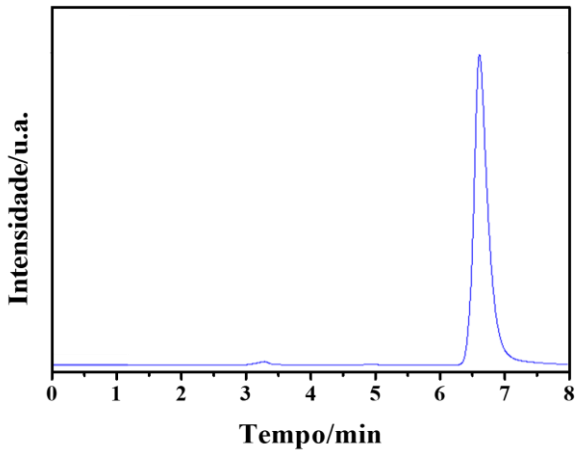


Figura 7. Cromatograma obtido para análise de BPA em solução aquosa na concentração de 40 µg mL^{-1}. **Fonte:** da autora

Para os parâmetros de conformidade os valores de eficiência e o fator de assimetria para o analito de interesse foram determinados. O número de pratos teóricos obtido (≈ 3,249) está acima do valor recomendado (acima de 2000) para uma boa eficiência. O fator de assimetria determinado foi de 1,408, indicando boa simetria do pico. [29]

4.2 Caracterização do material

4.2.1 TGA

A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar as diferentes regiões de perda de massa do material em função da temperatura, bem como a estabilidade térmica do material.

Um gráfico de porcentagem de massa em função da temperatura é plotado - termograma ou curvade decomposição térmica. A técnica permite quantificar a perda de massa proveniente vários fenômenos, como decomposição e vaporização. [6] Nesse sentido, a estabilidade térmica da magnetita e da magnetita funcionalizada foram analisadas através das curvas termogravimétricas **Figura 8**.

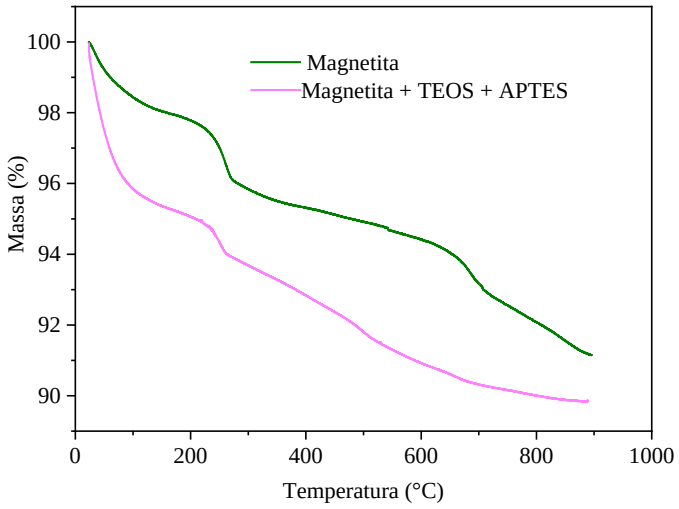


Figura 8. Curvas termogravimétricas da magnetita e magnetita+TEOS+APTS sob atmosfera de ar sintético.**Fonte:** da autora

Na **Figura 8**, é possível observar que na faixa de temperatura entre 50°C e 200°C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2% para o material Fe_3O_4 puro e 4% para o material Fe_3O_4@SiO_2-NH_2. A perda de massa nessa região é atribuída à dessorção de moléculas de água fisissorvidas nos materiais. [64] Além disso, na faixa de temperatura entre 200°C e 250°C, é possível observar um pequeno ganho de massa para ambos os materiais, devido à oxidação das espécies de ferro presentes. Já à perda de massa entre 250°C e 900°C pode ser atribuída à decomposição de grupos oxigenados e resíduos de reagentes utilizados na síntese do Fe_3O_4 puro e Fe_3O_4@SiO_2-NH_2. [65] A perda de massa total para o material Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 foi superior a perda de massa corresponde à magnetita pura, o que pode ser atribuído a decomposição dos grupos aminopropil introduzidos nas partículas funcionalizadas, o que indica o sucesso da inserção desses grupos na superfície do material.[66]

4.2.2 FTIR

As análises por FTIR têm sido muito utilizadas em pesquisas para identificar grupos funcionais, como os de ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas e grupos hidroxilas. [67] A FTIR se baseia no fato de que as ligações químicas das

substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados de níveis vibracionais). [68]

A análise dos grupos superficiais presentes no material puro e funcionalizado foi realizada por FTIR. A **Figura 9** mostra os espectros de FTIR, em que é possível observar a presença dos grupos funcionais presentes nos materiais. O espectro de FTIR da magnetita pura apresenta uma banda intensa em 554 cm^{-1}, correspondente à vibração de estiramento da ligação Fe-O. [69] As bandas em torno de 3392 cm^{-1} e a banda em 1622 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H de grupos hidroxilas superficiais e moléculas de H_2O adsorvidas nas nanopartículas de Fe_3O_4. [70,71]

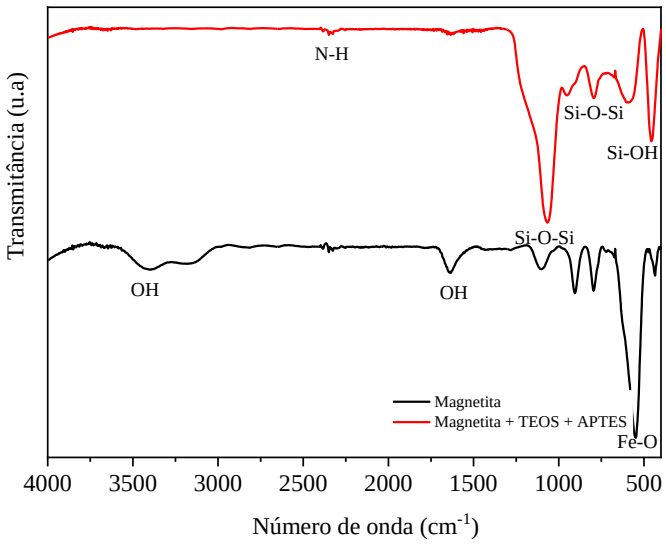


Figura 9- FTIR dos materiais sintetizados. **Fonte:** da própria autora

O espectro de FTIR das nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 apresentou bandas em aproximadamente 1063 cm^{-1}, 793 cm^{-1} e 465 cm^{-1}, os quais podem ser atribuídos às vibrações correspondentes ao estiramento assimétrico Si-O-Si, estiramento simétrico Si-O-Si e deformação angular da ligação Si-OH, respectivamente. [71,72] Esses resultados sugerem o revestimento das nanopartículas de magnetita com a sílica.

Além disso, o deslocamento da banda correspondente ao estiramento da ligação Fe-O após modificação química indica a influência do revestimento com sílica devido a formação da ligação Fe-O-Si. [73] A banda emaproximadamente 1635 cm^{-1} no espectro FTIR das nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 pode ser atribuído às vibrações de deformação angular da ligação N-H do grupo -NH_2, o que sugere o sucesso da aminofuncionalização das nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2. [74]

4.2.3 MEV e HRTEM

A MEV é uma técnica que proporciona informações detalhadas sobre a morfologia, estrutura superficial, tamanho e distribuição departículas em uma amostra. Ao ser combinada com a técnica de EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X), torna-se possível identificar e mapear a distribuição de elementos químicos presentes no material. [75,76]

Nas micrografias apresentadas na **Figura 10**, é possível observar a presença de grãos irregulares em ambos os materiais, o que indica que a morfologia não sofreu modificações apóso processo de funcionalização. [77] Entretanto, a partir da análise de HR-TEM para o material funcionalizado **Figura 10c**, foi constatado o revestimento das nanopartículas de Fe_3O_4 com a sílica. [77] Além disso, por meio da análise de EDX, verificou-se que a composição química do revestimento em torno das partículas de $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 é predominantemente composta de silício (Si), o que confirma a funcionalização do material. [75,76]

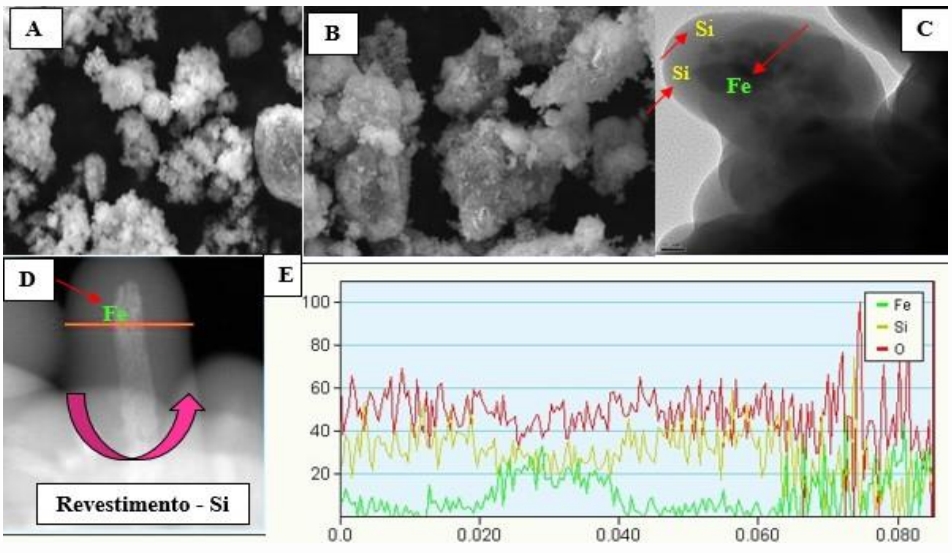


Figura 10- Microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos materiais (A) Fe_3O_4 (B) $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2, (C) e (D) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e (E) EDX do material $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2.

4.2.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de Raios X é uma importante técnica de caracterização que fornece informações a respeito das estruturas, das fases e da orientação dos cristais em uma amostra. A técnica se baseia na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos,

produzidos por um tubo de raios X, e uma amostra cristalina. [78]

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em equipamento ShimadzuLabX-XRD – 6000 operando na faixa de 2θ de 10º-80º, com velocidade de 0,5º min^{-1}, usando radiação Cu K∝ (λ = 0.15406 nm). O tamanho médio dos cristalitos para magnetita pura e magnetita funcionalizada foram estimados pela equação Scherrer (equação 8):

$$DScherrer = \frac{K\wp}{\beta \, co \, \Theta}$$

Onde $D_{Scherrer}$ é o tamanho médio do cristalito (nm), β corresponde à largura a meia altura (do inglês FWHM *full-width-at-half-maximum*) do pico de difração, k é uma constante (0,89-0,9), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (Cukα 1.5406 Å) and Θ é o ângulo de Bragg.

As análises dos padrões de difração das nanopartículas de Fe_3O_4 eFe_3O_4@SiO_2-NH_2 são mostrados na **Figura 11**. O DRX foi utilizado para a identificação dasfases presentes no material. [58] É possível observar picos característicos da fase magnetita Fe_3O_4. Esses picos referem-se ao índices de Miller em 2θ: 18° (111), 30° (220), 35° (311), 43° (400), 53° (422), 57° (511) e 75º (533) e seus respectivos picos de difração (JCPDS no. 89-4319).

É importante ressaltar que após a funcionalização do material não ocorre mudança na estrutura cristalina da magnetita, uma vez que os mesmos picos de difração foram observados para as nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2. Isso é importante pois, mostra uma estabilidade estrutural do material.

Onde $D_{Scherrer}$ é o tamanho médio do cristalito (nm), β corresponde à largura a meia altura (do inglês FWHM *full-width-at-half-maximum*) do pico de difração, k é uma constante (0,89-0,9), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (Cukα 1.5406 Å) and Θ é o ângulo de Bragg.

As análises dos padrões de difração das nanopartículas de Fe_3O_4 eFe_3O_4@SiO_2-NH_2 são mostrados na **Figura 11**. O DRX foi utilizado para a identificação dasfases presentes no material. [58] É possível observar picos característicos da fase magnetita Fe_3O_4. Esses picos referem-se ao índices de Miller em 2θ: 18° (111), 30° (220), 35° (311), 43° (400), 53° (422), 57° (511) e 75º (533) e seus respectivos picos de difração (JCPDS no. 89-4319).

É importante ressaltar que após a funcionalização do material não ocorre mudança na estrutura cristalina da magnetita, uma vez que os mesmos picos de difração foram observados para as nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2. Isso é importante pois, mostra uma estabilidade estrutural do material.

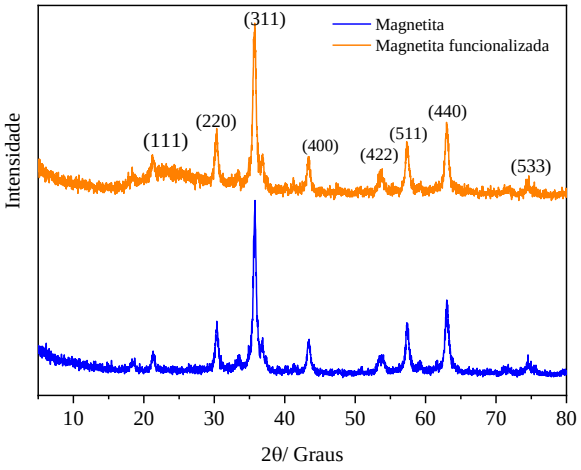


Figura 11. Difratograma de raios X das nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4@SiO_2-NH_2. **Fonte:** da autora

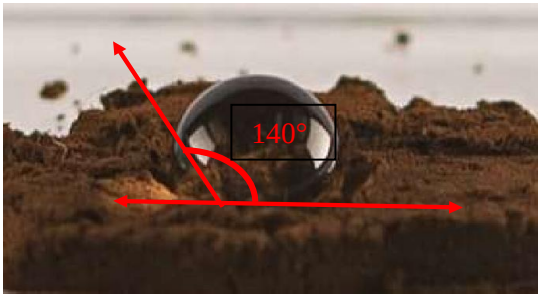
O tamanho médio do cristalito para as nanopartículas de magnetita pura e magnetita funcionalizada (Fe_3O_4@SiO_2-NH_2) foram estimados a partir do pico de difração (311), o qual corresponde ao pico mais intenso. Os tamanhos de cristalito obtidos foram semelhantes para ambas as amostras, 13,51 e 12,83 nm, para magnetita pura e funcionalizada, respectivamente (**Tabela 1)**.

Tabela 1. FHWM e tamanho médio de cristalito (D-Scherrer) da magnetita e magnetita funcionalizada

Amostras	**2θ (deg)**	**FWHM (rad)**	**D-Scherrer (nm)**
Magnetita	35.75	0.01038	13.51
Magnetita funcionalizada	35.71	0.01093	12.83

Para determinação da hidrofilicidade do nanosorvente sintetizado, o material foi colocado em uma superfície plana e lisa e, com auxílio de uma pipeta, uma gota de água foi colocada sobre a sua superfície. O ângulo de contato (θ) entre a superfície do material e a gota é determinado

Figura 12. Molhabilidade do material. **Fonte:** da autora



Valores de ângulos menores que 90° indicam que as forças de adesão predominam sobre as forças de coesão – caracterizando maior hidrofilicidade do material. Para ângulos maiores que 90° como visto na **Figura 12,** as forças adesivas são menos intensas o que caracteriza um material mais hidrofóbico.

4.3 Otimização das condições da MSPE

Para o desenvolvimento do método por MSPE alguns parâmetros importantes como solvente de eluição, volume de eluente, quantidade de material adsorvente, volume de amostra, tempo de agitação e pH, devem ser otimizados para garantira eficiência da extração. Os parâmetros citados foram otimizados sistematicamente em ensaios realizados em 4 repetições (n=4), e os resultados estão discutidos a seguir mostrandoas recuperações do BPA em função dos parâmetros otimizados.

4.3.1 Efeito do Solvente de eluição

A escolha do eluente adequado na dessorção do analito da superfície do adsorvente é de extrema importância para obtenção de elevados valores de recuperação. Um eluente adequado é capaz de enfraquecer as interações adsorvente-adsorvato com o mínimo volume possível contribuindo para a pré concentração do analito. [16] Nesse trabalho, foram testados três tipos de eluente (metanol, acetonitrila e metanol/acetonitrila 50 % v/v) e os resultados de recuperação são apresentados na **Figura 13**.

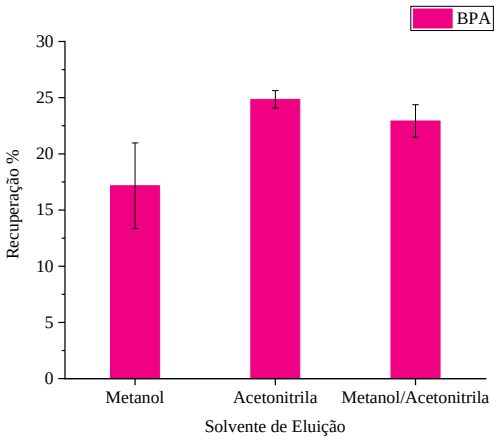


Figura 13. Efeito do solvente de eluição. **Fonte:** da autora

Dentre os solventes avaliados, a acetonitrila apresentou a maior recuperação para o analito em estudo (24,85% ± 0,784) e portanto, maior eficiência em romper as interações do analito com a fase adsorvente. Dentre essas interações pode-se citar ligações de hidrogênio entre os grupos amino na superfície do nanosorvente e os grupos hidroxilas na molécula do analito, além de interações do tipo dipolo-dipolo e de London. [80]

4.3.2 pH_{PCZ} do material e efeito do pH

O (pcz) é um importante estudo na avaliação do preparo de amostra, pois permite analisar as cargas na superfície do material e entender a influência dopH na recuperação do analito. A **Figura 14** mostra a curva de potencial zeta em função do pH para as nanopartículas de magnetita silanizadas e funcionalizadas.

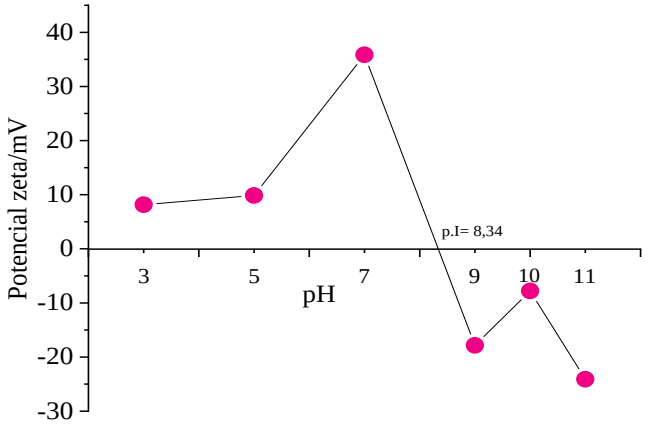
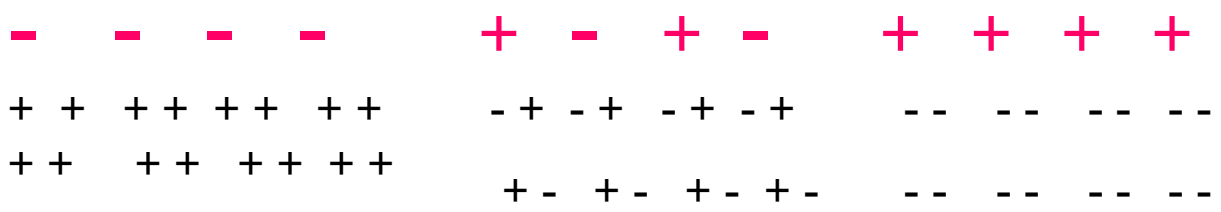


Figura 14. pHPCZ das nanopartículas de magnetita silanizadas e funcionalizadas ($Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2)
Fonte: da autora

Partículas com potencial zeta maiores que + 30,0 mV ou menores que -30,0 mV formam suspensões coloidais estáveis. [16] Estes resultados são importantes, pois a funcionalização melhorou a estabilidade coloidal acima do pH 8,34. Uma grande magnitude de potencial zeta (> 30 mV) significa uma maior estabilidade das partículas contra floculação e sedimentação. [16]

O pHpcz do nanosorvente, ou seja, o pH em que há equilíbrio de cargas na superfície do material foi 8,34. Em valores de pH abaixo do pHpcz, a superfície do material está carregada positivamente e os sítios ativos do adsorvente estão protonados, enquanto que em valores de pH acima do pHpcz, a superfície do material é negativa (**Figura 15**).

Dessa forma, abaixo do pH 8,34, a superfície das nanopartículas está carregada positivamente. Em meio ácido, a formação de íons NH_3^+ foi induzida na superfície das nanopartículas de $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2, enquanto que em meio alcalino a superfície das nanopartículas é carregada negativamente, o que pode ser atribuído a desprotonação de grupos silanóis residuais na superfície da partícula.[72]



pH < PCZ pH = PCZ (neutro) pH>PCZ

Figura 15. Representação da carga superficial do material em função do pH. **Fonte:** da autora

A otimização do pH das amostras é indispensável para obter maior recuperação do analito. No caso, de fenóis, como o BPA, o pH da solução influencia não apenas a carga superficial dos adsorventes, mas também o grau de ionização do analito. [81] O efeito do pH na extração de BPA foi investigado na faixa de 3,0 - 11,0 (**Figura 16)**.

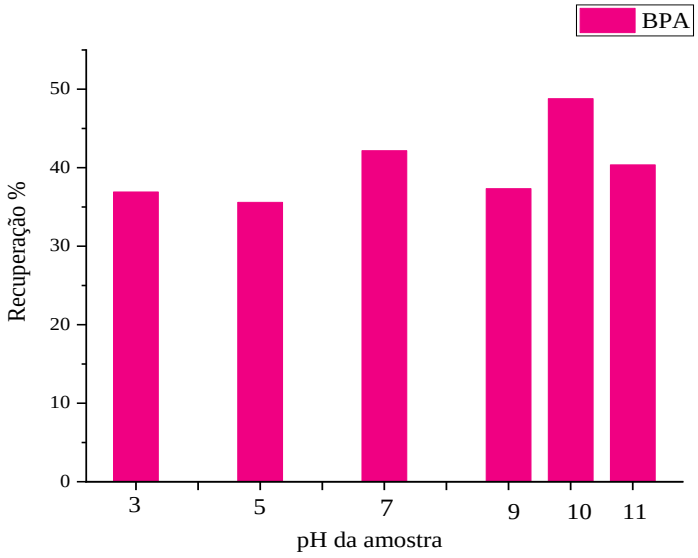


Figura 16: Efeito do pH da amostra. **Fonte:** da autor

De acordo com a **Figura 16**, em pH 10,0, foi obtida a maior recuperação do analito (48,80 % ± 2,70). Os valores de pKa para o BPA são 9,78 e 10,39 [82] e, portanto, em pH 10a molécula está predominantemente na forma de um ânion monovalente. De acordo com a análise de PCZ realizada, o ponto isoelétrico (pI) (valor de pH no qual o valor do potencial zeta (pcz) é zero) das nanopartículas magnéticas funcionalizadas Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 é 8,34.

Dessa forma, pode-se concluir que em pH 10,0 (pH > pI), a superfície do nanosorvente está carregada negativamente. Uma vez que tanto a molécula de BPA quanto a superfície do adsorvente estão carregadas negativamente em pH 10,0, as interações eletrostáticas repulsivas contribuem para a diminuição do número de sítios adsorventes. [82] Entretanto, umavez que neste pH, a recuperação do analito foi máxima, pode-se concluir que as interações eletrostáticas repulsivas não têm influência significativa na adsorção do analito. Asinterações hidrofóbicas, dipolo-dipolo e possíveis ligações de hidrogênio formadas entre o analito fenólico e os grupos funcionais na superfície das nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 prevalecem sobre as interações repulsivas íon-íon. [7]

4.3.3 Efeito do volume do eluente

Assim como o tipo de eluente influencia na eficiência da extração, o volume associado também é um fator que deve ser considerado. Dessa forma, o volume de acetonitrila foi investigado em um intervalo de 500 -1000 µL (**Figura 17)**.

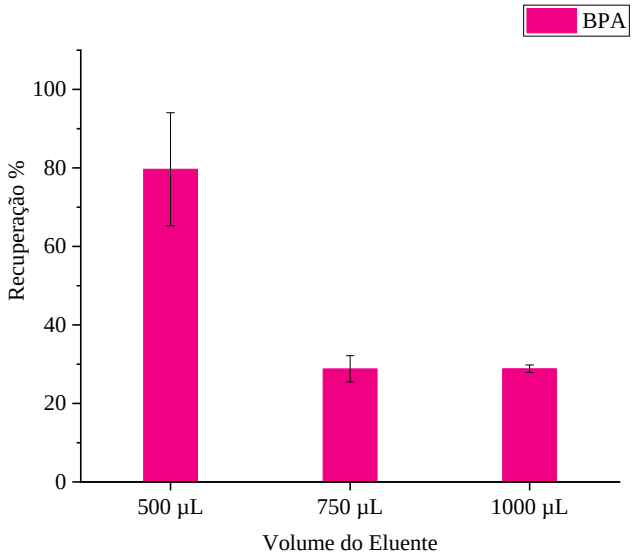


Figura 17: Efeito volume do eluente. **Fonte:** da autora

Os resultados indicam que o volume que proporcionou a extração mais eficiente para o BPA foi de 500 µL (79,66 % ± 15,22), volume este que foi adotado para os demais procedimentos. O emprego de solventes para a extração do analito constitui a mais importante fonte de geração de resíduos na etapa de preparo de amostra e contribui de forma significativa para o impacto ambiental negativo do método analítico desenvolvido. [48]

Portanto, o uso reduzido de solvente nesse trabalho está em acordo com os princípios da Química Analítica Verde [53] e mais recentemente, com os princípios definidos para uma

nova abordagem denominada "*Green Sample Preparation*(GSP)". [48]

4.3.4 Efeito do volume da amostra

Como mostrado na **Figura 18**, três volumes de amostras foram avaliados: 500, 750 e 1000 µL. O volume de amostra está relacionado com a quantidade de analito disponível para ocupar os sítios ativos do material e também com a quantidade de interferentes. [83]

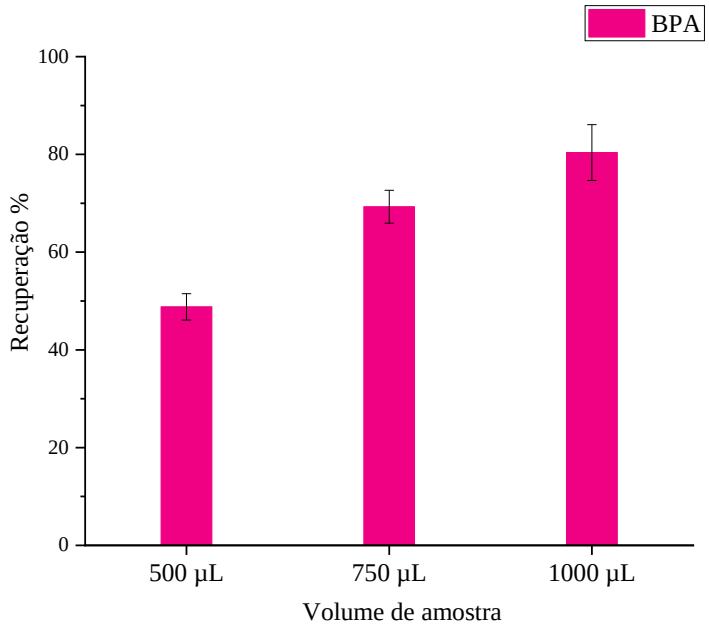


Figura 18. Efeito volume de amostra. **Fonte:** da autora

A maior recuperação foi observada para o volume de 1000 µL (80,37 % ± 5,71). Dessa forma, este volume foi utilizado para os ensaios de recuperação dos demais parâmetros de otimização.

4.3.5 Efeito da Quantidade de Material Adsorvente

A extração dos analitos é obtida pela adsorção destes na superfície das MNPs (área de superfície do material obtida por BET foi 43,035 m^2/g). Quanto maior a carga do material empregada, maior o número de sítivos de interação disponíveis e maior potencial de adsorção. [16] Dessa forma, a quantidade do material usado na extração deve ser otimizada (**Figura 19)**.

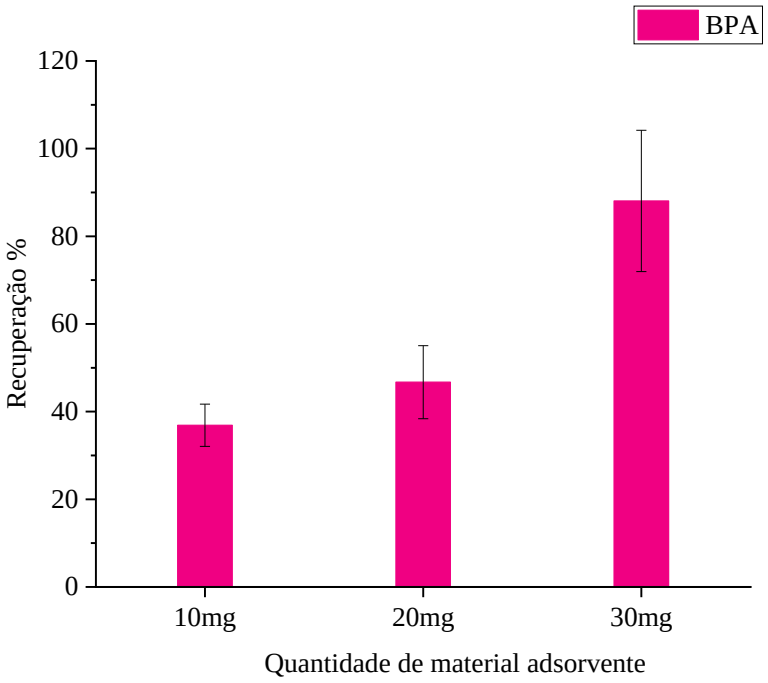


Figura 19: Efeito da quantidade de material adsorvente **Fonte:** da autora

É possível observar que para a massa de 30 mg do nanosorvente foi obtida a máxima recuperação (88,06 % ± 15,12) e, portanto, essa quantidade foi fixada para as etapas seguintes, desde que proporcionou um número adequado de sítios para uma boa adsorção dos analitos. Técnicas de MSPE geralmente empregam pequenas quantidades de adsorvente, entre 10 e 50 mg [77], sendo, a massa obtida nesse trabalho, satisfatória.

4.3.6 Efeito do tempo de agitação

A recuperação do analito foi avaliada em função do tempo de agitação (30, 60 90 s e 120 s), para os processos de adsorção e dessorção. Em MSPE é crucial que o tempo de contato entre adsorvente-adsorbato seja suficiente para promover elevadas taxas de extração do analito. [81]

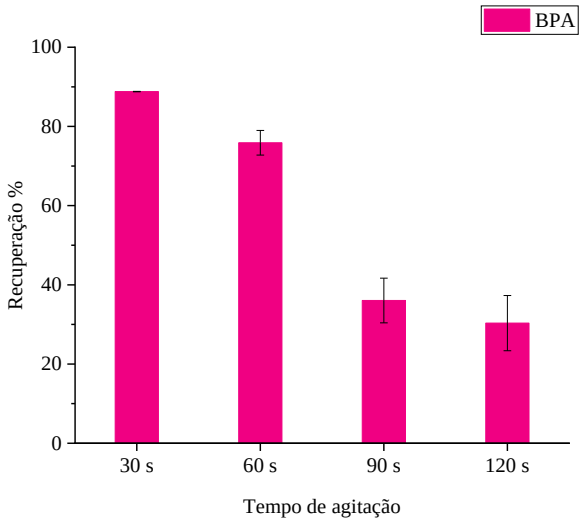


Figura 20: Efeito do tempo de agitação. **Fonte:** da autora

Pode-se observar (**Figura 20)** que a máxima recuperação do analito foi obtida em 30 s (88,80 % ± 0,049). Portanto, o tempo de 30 s foi escolhido para adsorção e dessorção do analito no método proposto. O rápido equilíbrio de adsorção/dessorção é uma importante vantagem em métodos de preparo de amostra e, mais uma vez corrobora com os dez princípios estabelecidos por López-Lorente e colaboradores em seu artigo intitulado "*The ten principles of green sample preparation.*". [48] Nesse sentido, o tratamento de um grande número de amostras por unidade de tempo (princípio 6) contribui também para a diminuição do consumo de energia (princípio 8), minimização dos riscos relacionados à exposição do analista (princípio 10) e dos custos da análise. [48] Além disso, é válido ressaltar que o rápido equilíbrio de adsorção obtido nesse trabalho, pode ser atribuído a excelente dispersão característica das nanopartículas magnéticas em solução aquosa. [7]

A otimização do preparo de amostras utilizando a MSPE como técnica de extração e Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 como material adsorvente resultou em recuperações/RSD de (88,80 % ± 0,049) e as condições otimizadas estão dispostas na **Tabela 2**. Vale ressaltar que a taxa de recuperação do analito aumentou consideravelmente (recuperação inicial de 24,85 %) após a otimização de todos os parâmetros do preparo de amostra

Tabela 2. Parâmetros avaliados e condições otimizadas para MSPE

Parâmetros Avaliados	**Condição Otimizada**
Solvente de eluição	Acetonitrila
pH da amostra	10
Volume de amostra	1000 µL
Volume do eluente	500 µL
Quantidade do material adsorvente	30 mg
Tempo de Agitação	30 s

4.4 Validação do método analítico

A seletividade do método analítico demonstra a capacidade de detectar e quantificar o analito na presença de interferentes como componentes da matriz e impurezas. [58] A seletividade do método foi avaliada pela análise do cromatograma da solução padrão (40 µg mL^{-1} de BPA) e da água usada no preparo de amostra sem adição de padrão. A **Figura 21** mostra a sobreposição dos cromatogramas nestas duas condições. Observa-se que após o processo de extração e do *clean-up* realizado por MSPE na amostra, não é notada, presença de interferentes no tempo de retenção do analito, não existindo também a presença de nenhum sinal que possa comprometer a distinção clara de BPA. Dessa forma, o método desenvolvido apresentou seletividade adequada nas condições analíticas estudadas.

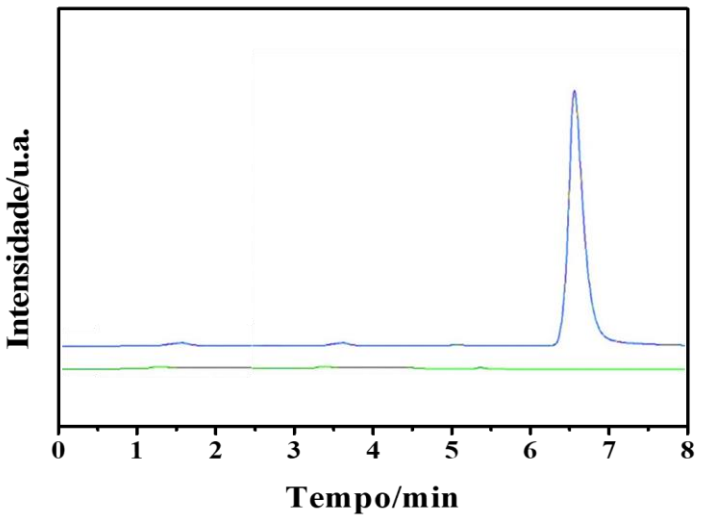


Figura 21- Cromatograma do estudo de seletividade do analito em amostra de água. Cromatograma em verde referente á análise do branco da água empregando MSPE e cromatograma azul referente a amostra adicionada o padrão.**Fonte**: da autora

Os dados para linearidade, LOQ e LOD do método são apresentados na **Tabela 3**. O método desenvolvido possui boa linearidade e está de acordo com órgãos nacionais e internacionais [84,85], uma vez que apresentou coeficiente de correlação linear (r) acima de 0,99. Além disso, obteve-se um valor de RSD (%) baixo, considerando o coeficiente angular das curvas analíticas obtidas em dias diferentes. Os valores de LOD e LOQ obtidos foram 30 e 80 ng. L^{-1}, respectivamente. O LOQ foi usado como primeiro ponto da curva analítica e demonstrou precisão e exatidão satisfatórios com valores de RSD (%) e RE (%) inferiores a 20%. O teste F de falta de ajuste apresentou valores de F abaixo do F tabelado (3,87) e valores de p maiores que 0,05 para a curva analítica realizada. Esses resultados indicam que o modelo de regressão utilizado foi apropriado e que as respostas analíticas variaram de forma proporcional às concentrações de BPA utilizadas na construção da curva analítica.

Tabela 3. Linearidade e LOQ para BPA pelo método desenvolvido

	BPA
[a] Equação Linear	561,48x + 130.161,10
Coeficiente de correlação (R)	0,999
Intervalo (ng mL^{-1})	80 - 5120
[b]RSD %	1,93
ANOVA – Lack of fit	
Valor F	2,40
Valor p	0,091
LOD (ng mL^{-1})	30
LOQ (ng mL^{-1})	80
[c]RSD%	11,54
[d]RE %	10,32

[a] Curvas de calibração determinadas em triplicata (n = 3) para concentrações de 80,0, 160,0, 320,0, 640,0, 1280, 2560 e 5120,0 ng mL^{-1}; y = ax + b, onde y é a área do pico dos analitos, *a* é a inclinação, *b* é a interceptação e x é a concentração da solução medida em ng mL^{-1}; [b] RSD = desvio padrão relativo da inclinação da curva de calibração; [c] RSD = desvio padrão relativo do limite de quantificação; [d] RE = erro relativo para LOQ com média de seis repetições

A precisão intradia e interdia, bem como a exatidão do método, foram avaliadas a partir de soluções nas concentrações de 160, 640 e 2560 ng mL^{-1}. Os resultados estão apresentados na **Tabela 4**. Observa-se valores de RSD (%) inferiores a 15 % para todas as concentrações analisadas, tanto para a precisão intradia, quanto para a precisão interdia.

A exatidão do método foi avaliada por meio da comparação entre as concentrações

nominais e reais. Os valores de RE (%) estão entre 5,38 e 12,62 % (intradia) e 3,62 e 12,82% (interdia), ou seja, todos os valores são inferiores a 15 % e, indicam proximidade entre as concentrações nominais e experimentais. [84,85]

Tabela 4. Precisão e exatidão do método analítico para a determinação de bisfenol A (BPA)em amostra de água.

	BPA		
	Intra-dia (n= 6)[a]		
Concentração teórica (ng mL^{-1})	160,00	640,00	2560,00
Concentração real (ng mL^{-1})	180, 20	702,35	2697,86
Precisão (RSD, %)[b]	13, 13	5,79	8,13
Exatidão (RE, %)[c]	12, 62	9,74	5,38
	Inter-dia (n= 6)[a]		
Concentração real (ng mL^{-1})	180,51	675,26	2652,78
Precisão (RSD, %)[b]	9,89	2,37	6,92
Exatidão (RE, %)[c]	12,82	5,50	3,62

[a]número de repetições; [b]RSD (%), desvio padrão relativo; [c]RE (%), erro relativo

A **Tabela 5** mostra as condições cromatográficas, os parâmetros avaliados, bem como os valores de RE% e de RSD% para o teste de robustez na concentração realizada de 2560 ng mL^{-1}. Foram obtidos valores de RSD% e RE (%) abaixo de 15%. No que se refere a estabilidade, o estudo realizado por Lopes e colaboradores [7] mostrou que soluções de BPA são estáveis após 48 h e 96 h de congelamento e à temperatura ambiente por 12 h. Entretanto, durante ciclos de congelamento/descongelamento as soluções de BPA foram degradadas.

Tabela 5: Condições cromatográficas e faixa investigada durante o teste de robustez paraBPA

	BPA		
Variação	**Concentração ng mL^{-1}**	**RE%[a]**	**RSD%[b]**
Vazão (mL min^{-1})			
0,9	2477,56	-3,22	0,109
1	2281,71	-10,87	2,92
1,1	2338,11	-8,66	0,088
Volume de injeção			
19,5	2219,06	-13,31	5,37
20,0	2281,71	-10,87	2,92
20,5	2236,60	-12,63	9,44
Proporção da Fase móvel %			
55: 45	2281,71	-10,87	2,92
50:50	2404,46	- 6,07	0,23
60:40	2335,07	- 8,78	5,55

[a] RSD (%) = desvio padrão relativo médio de três repetições; [b] RE (% = erro relativo médio de três repetições;concentração nominal utilizada 2560 ng mL^{-1}

5 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Após validação, o método foi aplicado na determinação de BPA em amostras reais (água de rio e água da torneira), sem adição de padrão. Tanto para a amostra coletada no córrego do Lenheiro, na cidade de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil nas seguintes coordenadas (-21.125840ºS, -44.245682ºO; e -21126011,-44.245852), quanto para a água de torneira, o analito foi detectado abaixo do limite de quantificação do método.

Neste trabalho foi possivel detectar o analito BPA no córrego do Lenheiro, localizado em área urbana, a qual é sujeita ao descarte de lixos plásticos e de esgosto doméstico não tratado. Também foi possivel detectar o analito BPA em amostra de água da torneira (pótavel)

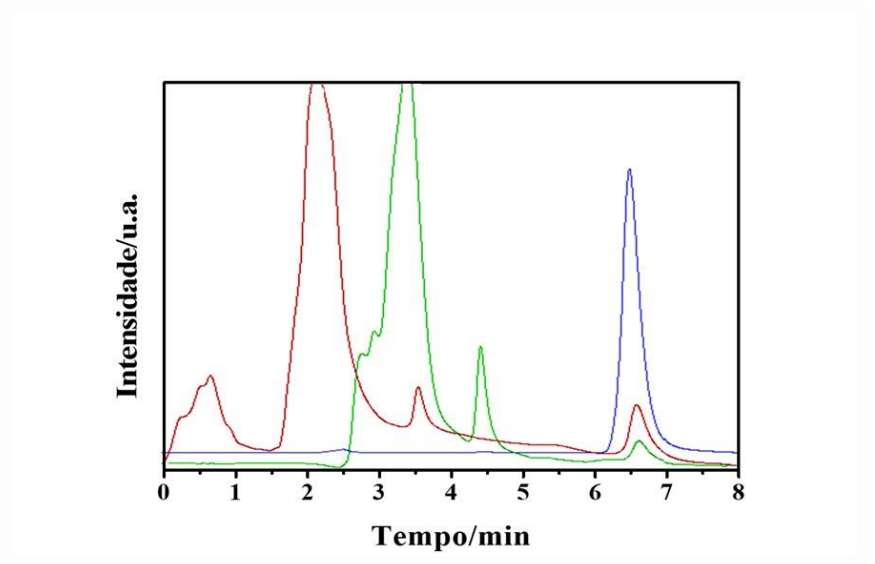


Figura 22: Cromatograma do método aplicado em amostras reais: Em verde: água do rio; em vermelho: água da torneira; em azul: Padrão adicionado com 40µg mL^{-1} de BPA. Condições: fase móvel constituída de 55% acetonitrila e 45% água; temperatura de 25º C; vazão de 1,0 mL min^{-1}; volume de injeção de 20 µL; λ= 224 nm e coluna Phenomenex® Gemini C18 (250 mm × 4,60 mm, 5µm). **Fonte:** da autora

Estes resultados revelam que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto são ineficientes na remoção de BPA, devido as baixissimas concentrações encontradas desse composto. [8,9]

6 AVALIAÇÃO DO CARÁTER VERDE DO MÉTODO ANALÍTICO DESENVOLVIDO, UTILIZANDO FERRAMENTAS AGREE E AGREEPRE

A calculadora AGREEprep foi utilizada como ferramenta métrica para avaliar a conformidade do método analítico desenvolvido neste trabalho, com os dez princípios para um preparo de amostra verde estabelecidos por López-Lorente e colaboradores. [48] Dessa forma, foram avaliados os impactos ambientais decorrentes do preparo de amostra utilizado. A **Figura 23** representa o pictograma gerado na análise do método utilizando o software AGREEprep. A pontuação final é mostrada no centro, quanto mais próximo de 1,maior o carácter verde do método proposto.

Ao redor do cícrculo interno, estão representados cada um dos dez critérios estabelecidos por López-Lorente e colaboradores [48] para umpreparo de amostras verde. Cada critério é representado por um segmento, cujo comprimentoé equivalente ao peso atribuído. A cor do círculo interno (do vermelho ao verde) indica visualmente o desempenho de cada critério avaliado. [54]

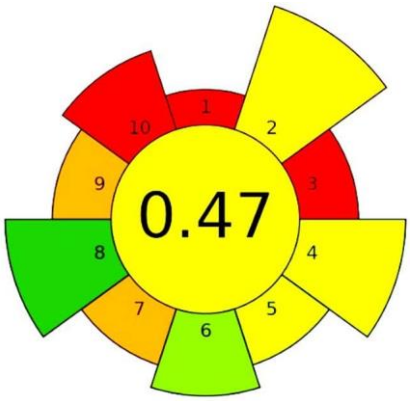


Figura 23. Avaliação do método de preparo de amostras proposto nesse trabalho utilizando o software AGREEprep. **Fonte:** da autora

Os critérios 1, 3 e 10 receberam *score* zero para o método de preparo proposto. O critério (1) estabele que deve ser priorizado a preparação de amostra *in situ,* de modo a minimizar o desperdício de tempo, uso de solventes, geração de resíduos e consumo de energia. [54] O preparo de amostras foi realizado no laboratório após coleta e transporte da amostra. O critério (3) se refere ao uso de materiais e reagentes renováveis e/ou reutilizáveis. No método MSPE proposto, o adsorvente utilizado não foi testado quanto a sua reutilização e regeneração. No entanto, vale ressaltar que o uso de resíduos sólidos como sorventes em preparo de amostra, nesse caso, o rejeito da mineração de ferro, é preferível em relação a outros materiais de origem não-renovável.

O critério (10) relaciona-se à segurança do analista e à exposição a riscos químicos, físicos e biológicos. Nesse sentido, os reagentes químicos utilizados no procedimento são avaliados quanto à toxicidade, bioacumulação, inflamabilidade, corrosividade, dentre outros. [54] O uso de solventes orgânicos como a ACN, utilizada no preparo de amostra, contribuiu para o *score* baixo nesse critério. A ACN tem categoria 4 de toxicidade, sendo nocivo em contato com a pele ou inalado. Uma alternativamais verde é a utilização de solventes menos tóxicos como por exemplo o etanol.

Os critérios (6) e (8), os quais estão relacionados à métodos de preparo de amostras rápidos e baixo de consumo de energia foram bem pontuados.

A pontuação final obtida de 0,47 está próxima a outras metodologias de extração em fase sólida magnética [54] no entanto, ainda está distante do ideal. A análise realizada permite identificar os critérios que precisam ser aprimorados para o desenvolvimento de procedimentos de preparo de amostra ecologicamente amigáveis e seguros.

Para fins de compração, o método desenvolvido foi avaliado também, utilizando a calculadora AGREE, em que a pontuação final (na faixa de 0-1) é baseada na aplicação dos doze princípios da Química Analítica Verde, representada por cada segmento na **Figura 24**. A cor de cada segmento (do verde ao vermelho) também indica visualmente o desempenho dos critérios avaliados. O *score* final obtido para o método desenvolvido foi 0,43.

Os critérios 3, 9 e 10, os quais estão relacionados à medições *in situ*, consumo de energia por amostra e uso de reagentes renováveis, respectivamente, obtiveram um baixo desempenho no método proposto. Comparando a pontuação final obtida utilizando a métrica AGREEprep e AGREE, observa-se que os valores foram bem próximos, entretanto, a ferramenta AGREE não considera aspectos importantes da etapa de preparo de amostra.

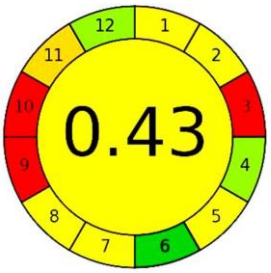


Figura 24. Calculadora AGREE utilizada para análise do método analítico desenvolvido **Fonte:** da autora

A avaliação do método pelas métricas descritas permite identificar as etapas do procedimento analítico que necessitam de aperfeiçoamento de forma a minimizar os impactos ambientais gerados.

7 COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS DA LITERATURA

Foi feito um levantamento bibliográfico e selecionados alguns trabalhos nos quais foram desenvolvidos métodos de extração/determinação de BPA em amostras aquosas. A **Tabela 6** apresenta as metodologias analíticas utilizadas. É possível perceber quena literatura existem muitos métodos reportando a extração de BPA, em que a grandemaioria utiliza as técnicas cromatográficas.

É importante notar que nenhum estudo foi encontrado usando um material alternativo, para a determinação de bisf em amostra de água. Portanto, o material sintetizado a partir do rejeito de mineração de ferro é um material promissor para detecção e quantificação de bisfenol A em amostras complexas. Além disso, o nanosorvente magnético utilizado na MSPE foi obtido a partir de um rejeito de grande interesse ambiental, principalmente no estado de Minas Gerais.

Tabela 6. Revisão bibliográfica sobre as metodologias analíticas para determinação de BPA em amostras complexas.

Técnica instrumental/método de detecção	**Técnica de preparo de amostra/ material**	**Matriz**	**Condições do preparo**	**LOD / LOQ**	**Faixa linear**	**Referência**
HPLC/FLU	SPE/ (PSDVB)	Água	Condicionamento: 5mL de acetato de etila; 5mL de metanol passados sob vácuo baixo, em seguida, 5 min de repouso; 15mL de água ultrapura; Retenção: 500mL de amostra (fluxo: +- 4mL min^{-1});lavagem: 10mL de água/metanol (9:1); Secagem: 1h sob vácuo; Eluição: 4mL de eluente ($1mL^{-1}$);Evaporação á secura: fluxo brando de nitrogênio gasoso (99,9%);Redissolução em solvente de análise: 1mL de ACN.	0,02 e 0,06 ng/mL^{-1}	20- 500ng/mL^{-1}	[86]
HPLC-UV	MSPE carvão ativado /Fe_3O_4	Água	Tempo de agitação: 60 seg; Solvente de eluição mistura de metanol/acetonitrila 50;50 v/v; volume de eluente: 750 µL; Quantidade de material: 20mg; pH=10,5; Volume de amostra: 750 µL. Separação das fases com imã.	0,01e 0,08µg mL^{--1}	0,08 – 5,00 µg mL^{-1}	[7]
GC-MS	HF-LPME fibra oca	Chorume	35,0 µL de octanoato de etila no interior da fibra oca de 10 cm, previamente embebida em octanoato de etila por 10 s.	0,15 a 0,76 μgL^{-1}	0,25 a 30,0 µg L^{-1}	[87]

				1,3 e 4,4	μgL^{-1} 5-200 μgL^{-1}	[88]
PLC/FLU	DLLME	Água	5 mL de amostra em pH 7 com 2% (m/V) de NaCl, com adição de 1000 µL de solução extratora (contendo 200 µL de clorofórmio e 800 µL de acetona) seguidas de centrifugação a 300 rpm por 5 minutos e separação da fase sedimentada para determinação por HPLC.			
UPLC-MS/ Msa	SPE Oasis® HLB cartuchos	Águas de rio e residuais	-	0.003 água (LOD) 0.9 ng/g^{-1} água de rio LOD	-	[89]
HPLC-UV	MSPE Fe_3O_4 pontos quânticos de grafeno	Água Pótavel	Sorvente: 50 mg; volume de amostra 600 mL Tempo de adsorção: 20 min; Tipo e volume de eluente: 1000 µL de metanol; tempo de dessorção: 20 min.	; 0,0123 (LOD)	0.1–300 ng mL^{-1}	[90]

GC-MS	SPE Cartucho (SiO_2-C_{18})	Água Pótavel	Cartucho: 5 mL de EtOAc, seguido de 5 mL de MeOH/H_2O ultrapura (50:50, v/v). A amostra (1 L) previamente filtrada e acidificada foi percolada pelo cartucho a um fluxo de aproximadamente 5 mL min^{-1}. Para a eliminação de impurezas, utilizou-se 5 mL de MeOH/H_2O ultrapura (10:90, v/v).o cartucho foi seco inicialmente sob vácuo e, em seguida, centrifugado por 25 min a 2.500 rpm. A dessorção dos analitos foi feita com duas alíquotas de 3 mL de EtOAc/MeOH (60:40) a um fluxo de 1-2 mL min^{-1}. O extrato foi seco em fluxo suave de nitrogênio e o volume completado para 1 mL com a solução de EtOAc/MeOH (60:40, v/v).	0,029 (LOD) 0,044 (LOQ)	0,10 e 1,40C^{-1}	[91]
HPLC	MSPE-DLLME/ rGO-Fe_3O_4	Água	20mg de material foram adicionados a 200mL amostra de BPA; Agitação a 200 rpm por 10min a temperatura ambiente; Separação do material utilizando imã. Em seguida, eluído com 1mL de acetona por 5min.	0,01 µg L^{-1} 0,03 µg L^{-1}	0.05- 10 µg L^{-1}	[20]
Voltamétrica sensor eletroquímico	CPE/GrOR	Água	-	3 µg L^{-1} (LOD) /30,99 µg L^{-1} LOQ	0,670- 16,607mgL^{-1}	[92]

HPLC-UV	MSPE/ Fe_3O_4@Sio_2-NH_2@Au	Água	-	0.274 µg·L 1 LOD 0.913 µg·L LOQ	10.0–500 µg·L	[33]
HPLC-UV	MSPE Fe_3O_4@Sio_2-NH_2	Água	1000 µL de amostra em pH 10 contendo o analito BPA Foi adicionado em 30mg de material, agitado por 30 seg. Em seguida separação do material utilizando imã. Eluído Com 500 µL de acetonitrila por 30 seg.	30 ng/mL^{-1} (LOD) 80 ng/mL^{-1}	80-5120 ng/mL^{-1}	Este trabalho

HPLCUV- Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta; PSDVB- cartucho de poliestireno divinilbenzeno; MSPE- Extração em fase sólida magnética; GC/MS- Cromatografia acoplada a espectrometria de massas; HF/LPME- Micro Extração em fase líquida suportada com fibra oca; HPLC/FLU- Cromatografia líquida com detecção fluorescência; DLLME- Microextração líquido-líquido dispersiva; UPLC-MS- Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado à espectrometria de massas; rGO- Ferro de óxido magnético; CPE GrOR-Grafite oxidado reduzido;

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho, um nanosorvente magnético obtido a partir do rejeito da mineraçãode ferro foi sintetizado. Nesse sentido, foi realizada a lixiviação ácida do rejeito e o lixiviadoobtido foi utilizado na obtenção de nanopartículas de magnetita, as quais foram silanizadase funcionalizadas com grupos amino para obtenção de um material *core-shell*. Os dadosobtidos para a caracterização do material sugerem o sucesso da aminofuncionalização e daobtenção de um núcleo magnético revestido com sílica. Além disso, o material apresentouestabilidade térmica, tamanho médio de cristalito de 12,83 nm e características hidrofóbicas. O material sintetizado se mostrou eficiente quanto a limpeza das amostras e a pré- concentração dos analitos, obtendo um alto valor de recuperação de 88,06%. A otimização do método foi realizada e as melhores condições de extração dos compostos foram: 30 segundos para o tempo de adsorção/dessorção, solvente de eluição acetonitrila, volume de eluição igual a 500 µL, volume de amostra 1000 µL, 30 mg de material e pH da amostra igual a 10. O rápido equilíbrio de adsorção/dessorção, as quantidades reduzidas de solvente de eluição e de material adsorvente, características das técnicas de microextração, contribuem para o caráter verde da técnica desenvolvida. Além disso, o nanosorvente utilizado na MSPE foi obtido a partir de um rejeito de grande interesse ambiental, principalmente no estado de Minas Gerais.

Após validação do método, o qual apresentou linearidade no intervalo estudado, precisão e exatidão aceitáveis, além de baixos valores de LOD e LOQ, foi realizada a aplicação em matrizes complexas (água de rio e torneira). O analito, BPA, foi detectado abaixo do LOQ do método em ambas as amostras.

As métricas AGREEprep e AGREE foram utilizadas para avaliar o caráter verde do método analítico proposto e permitiu identificar as etapas do procedimento que necessitam de aperfeiçoamento para minimizar impactos ambientais, tais como medições *in situ* e uso de reagentes menos tóxicos.

9 REFERÊNCIAS

[1] Barbosa, M. O.; Moreira, N. F.; Ribeiro, A. R.; Pereira, M. F.; Silva, A. M.; *Water research*. **2016,** *94*, 257.

[2] Silva Neta, A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2020.

[3] Fontenele, E. G. P.; Martins, M. R. A.; Quidute, A. R. P.; Montenegro Júnior, R. M.; *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*. **2010**, *54*, 6.

[4] de Oliveira, J. A. D. S.; Misturini, T. F.; *Arquivos do Mudi.* **2022**, *26*,52.

[5] Zhang, Q.; Han, X.; Tang, B.; *RSC Advances*. **2016**, 3,1, 9924.

[6] Wojnowski, W.; Tobiszewski, M.; Pena-Pereira, F.; Psillakis, E.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2022**, *149*, 116553.

[7] Lopes, K. L.; de Oliveira, H. L.; Serpa, J. A. S.; Torres, J. A.; Nogueira, F. G. E.; de Freitas, V. A.; Silva, M. C.; *Microchemical Journal*. **2021**, *168*, 106366.

[8] Cunha, D. L. D.; Silva, S. M. C. D.; Bila, D. M.; Oliveira, J. L. D. M.; Sarcinelli, P. D. N.; Larentis, A. L.; Brazil, *Cadernos de saúde pública*, 2016, 32, 00056715.

[9] Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Wang, X. C.; *Science of the total environment*. **2014**, *473*, 619-641.

[10] Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A.; *Pure and Applied Chemistry*. **2003**, *75*, 631.

[11] Ghiselli, G.; Jardim, W. F.; *Química nova*. **2007**, *30*, 695-706.

[12] Moreira, D. T. D, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2015.

[13] Silva, M. C.; de Castro, A. A.; Lopes, K. L.; Ferreira, I. F. L.; Bretz, R. R.; Ramalho, T. C.; *Chemosphere*. **2023**, 344,140302.

[14] Hao, Y.; Gao, R.; Shi, L.; Liu, D.; Tang, Y.; Guo, Z; *Journal of Chromatography A.* **2015**,1396, 7.

[15] Sobhi, H. R.; Ghambarian, M.; Behbahani, M.; Esrafili, A.; *Journal of Chromatography A.* **2017**, 1518, 25.

[16] Wang, L.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Zhang, L.*; Journal of Chromatography* A. **2016**, 1463, 1.

[17] Otomo, J. I.; *Tese de Doutorado*,Universidade de São Paulo, Brasil, 2015.

[18] Matsumoto, D.; Kotani, A.; Hakamata, H.; Takahashi, K.; Kusu, F.; *Journal of Chromatography A*. **2010**, 1217, 2986.

[19] Leite, M. A. F. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasil, 2016.

[20] Li, D., Ma, X.; Wang, R.; Yu, Y.; *Analytical and bioanalytical chemistry*. **2017**, *409*, 1165.

[21] Borges, K.B, Pereira A.C, Mano Q, M. E. C.; Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos, Rio de Janeiro, Brasil, 2015, 2.

[22] Chen, Q.; Shi, J.; Wu, W.; Liu, X.; Zhang, H.; *Microchemical Journal*. **2012**, 104, 49.

[23] Moreda Piñeiro, J; Moreda Piñeiro, A.; *TRAC Trends in Analytical Chemistry*. **2015**, 71, 265.

[24] González-Curbelo, M. Á.; Socas-Rodríguez, B.; Herrera-Herrera, A. V.; González-Sálamo, J.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M. Á.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2015**, *71*, 169.

[25] Capriotti, A. L.; Cavaliere, C.; Foglia, P.; Samperi, R.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2015**, *71*, 186.

[26] Chu, Y. M.; Salehi, F.; Jafaryar, M.; Bach, Q. V.; *Applied Nanoscience*. **2020**, 13, 2641.

[27] Li, S., Liu, L.; Yu, Y.; Wang, G.; Zhang, H.; Chen, A.;*Journal of Alloys and Compounds*. **2018,** *698*, 20.

[28] Lanças, F. M.; *Scientia chromatographica*. **2013**, *1*, 35.

[29] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; Fundamentos de Cromatografia. Campinas, Brasil, 2006**,** p. 37.

[30] Harris, D. C; *Análise Química Quantitativa*, 8ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.

[31] Dodds, E. C.; Lawson, W.; *Nature*. **1996**, 137, 1936.

[32] Chaves, K.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil 2016.

[33] Li, N.; He, Z. J.; Zhao, J. H.; Zhao, Z. D.; Qi, X. R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2023**, 678, 132431.

[34] da Silva, L. A.; *Tese Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2015.

[35] Li, Y., Qi, L.; Shen, Y.; Ma, H.; *Analytica chimica acta*. **2014**, *811*, 36-42.

[36] Stanicki, D.; Vander Elst, L.; Muller, R. N.; & Laurent, S.; *Current Opinion in Chemical Engineering*. **2015**, *8*, 7.

[37] Zhao, C. Y., Cheng, R., Yang, Z., & Tian, Z. M.; *Molecules*. **2016**, 23, 826.

[38] Mohammed, L.; Gomaa, H. G.; Ragab, D.; Zhu, J.; *Particuology*. **2017**, *30*, 1.

[39] Hedayatnasab, Z.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W.; *Materials & Design*. **2017,** 123, 174.

[40] Mathuriya, A. S; Yadav, K.; Kaushik B. D.; *Geomicrobiology Journal*. **2015**, 32,780.

[41] Lee, S.; Jung, S. H.; Kang, D. J.; Lee, J.; *RSC advances*. **2016**, 6, 5944.

[42] Sato, J.; Kobayashi, M.; Kato, H.; Miyazaki, T.; Kakihana, M.; *Journal of Asian Ceramic Societies*. **2014**, *2*, 258.

[43] Francisquini, E.;Schoenmaker, J.; Souza, J. A.; *Química Supramolecular e Nanotecnologia*. **2014**, 1, 269.

[44] Martinêz, G.A.L.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2013.

[45] de almeida, V. O.; 2019. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2019.

[46] Freitas, C. M. D.; Barcellos, C.; Asmus, C. I. R. F.; Silva, M. A. D.; Xavier, D. R.; *Cadernos de Saúde Pública*. **2019**, *35*, 00052519.

[47] do Carmo, F. F.; Kamino, L. H. Y.; Junior, R. T.; de Campos, I. C.; do Carmo, F. F.; Silvino, G.; Pinto, C. E. F.; *Perspectives in ecology and conservation*. **2017**, *15*, 145.

[48] López-Lorente, Á. I.; Pena-Pereira, F.; Pedersen-Bjergaard, S.; Zuin, V. G.; Ozkan, S. A.; Psillakis, E.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2022**, *148*, 116530.

[49] Anvisa, R. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. *Resolução RE nº*, *899*, 2003.

[50] Brasil. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários. 2011.

[51] Inmetro, Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008 (2020). http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf, acessada em outubro 2024.

[52] Pena-Pereira, F.; Wojnowski, W.; Tobiszewski, M.; *Analytical chemistry*. **2020**, *92*, 10076.

[53] Gałuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namieśnik.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2013**, *50*, 78.

[54] Wojnowski, W.; Tobiszewski, M.; Pena-Pereira, F.; Psillakis, E.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2022**, 149, 116553.

[55] Pena-Pereira, F.; Tobiszewski, M.; Wojnowski, W.; Psillakis, E.; *Advances in Sample Preparation*. **2022**, 3, 100025.

[56] Bergamin, B.; *Revista da Sociedade Brasileira de Química*. **2019**, 30, 2344.

[57] Harris, D. C; *Análise Química Quantitativa*, 8ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.

[58] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria ColegiadaRDC nº. 166/2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providencias. Disponível em:http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3 -6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 27 fev .2024.

[59] Dinali, L. A. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João del-Rei, Brasil, 2018.

[60] Ribani, M; Bottoli, C, B, G; Collins, C, H; *Quim. Nova*. **2004**, 27, 771.

[61] Leite, F.; *Validação em análise química*. Átomo, 2008.

[62] Sowjanya, S.; Devadasu, C.; *International Journal of Analytical Chemistry*. **2018**, 2018, 2.

[63] Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. Princípios de análise instrumental, 6ª ed., Instituto Nacional de Metrologia, Q. E. T.; Orientação sobre validação, 2009.

[64] Nagarajan, N.; Zhitomirsky, I.; *Journal of applied electrochemistry*. **2006**, 36, 1399.

[65] Rahaman, M.; Mukherjee, T.; Kaparaju, P; Bose,S.; *Energy & Fuels*. **2022**, 36, 3976.

[66] Zhang, J. M.; Zhai, S. R.; Zhai, B; An, Q. D.; Tian, G.; *Journal of sol-gel science and technology*. **2012**, *64*, 347.

[67] Paim, S.; Linhares, L. F.; Mangrich, A. S.; Martin, J. P.; spectroscopy. *Biology and Fertility of Soils*. **1990**, *10*, 72.

[68] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; Introdução à espectroscopia: Tradução, 4ª edição norte americana., *Cengage Learning*: São Paulo, 2015.

[69] Nurbas, M. A. C. İ. D.; Ghorbanpoor, H. A. M. E. D.; Avci, H. Ü. S. E. Y. İ. N.; *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures.* **2017**, 12, 993.

[70] Monadi, N.; Moradi, E.; *Transition Metal Chemistry*. **2018**, 43, 161.

[71] Wanjeri, V. W.; Gbashi, S.; Ngila, J. C.; Njobeh, P.; Mamo, M. A.; Ndungu, P.G.; *International journal of analytical chemistry*. **2019**, 2019,1.

[72] Liu, F; Niu, F.; Peng, N.; Su, Y.; Yang, Y.; *RSC Advances*. **2015**, *5*, 18128.

[73] Dehghan, M.; Motaharinejad, A.; Saadat, M.; Ahdenov, R.; Babazadeh, M.; Hosseinzadeh-Khanmiri R.; *RSC Advances*. **2015**, *5*, 92335.

[74] Gemeay, A. H.; Keshta, B. E.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B.; *Environmental Science and Pollution Research*. **2020**, 27, 32341.

[75] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparo de Amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, Edipucrs: Porto Alegre, 2007.

[76] Maliska, A. M.; Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

[77] Silva, M.C.; Torres, J.A.; Nogueira, G.E.; Tavares, T.S.; Corrêa A.D.; Oliveira L.C.A.; Ramalho, T.C.; *RSC avança*. **2016**, 6,87, 83856.

[78] da Silva, R. F.. *Revista Processos Químicos*. **2020**,14, 73.

[79] Lu, Z., Hanif, A.; Lu, C.; Sun, G.; Cheng, Y.; Li, Z.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2018**, *135*, 4617.

[80] Gong, S. X.; Wang, X. L.; Liu, W.; Wang, M. L.; Wang, X., Wang, Z. W.; Zhao, R. S.; *Journal of separation science*. **2017**, *40*, 1755.

[81] Zhou, Q..; Lei, M.; Wu, Y.; Zhou, X.; Wang H.Y.; Sun, Y.; Tong, Y.; *Chemosphere*. **2020**, 238, 124621.

[82] He, J., Guo.; Zhou, Q.; Yang, J.; Fang, F.; Huang, Y.; *Chemosphere*. **2019**, 216, 59

[83] Dutra, F. V. A.; Pires, B. C.; Coelho, M. M.; Costa, R. A.; Francisco, C. S.; Lacerda Jr, V.; Borges, K. B.; *Microchemical Journal*. **2020**, *153*, 104490.

[84] Anvisa, Resolução RDC Nº 27, de 17 de Maio 2012. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0027_17_05_2012.html, acessada em dezembro 2023

[85] CDER. Guidance for Industry (Draft): Food-effect bioavailability and fed bioequivalence studies: Study design, data analysis, and labeling. Rockville, MD: US

Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research; 2001

[86] Leandro, F. Z.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2006.

[87] Pinto, I.*; Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil,2017.

[88] Beik, J.V.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2017.

[89] Petrie, B.; Lopardo, L.; Proctor, K.; Youdan, J.; Barden, R.; Kasprzyk-Hordern, B. *Science of the total environment*. **2019**, 650, 900.

[90] Mohammad-Rezaei, R.; Razmi, H.; Abdollahi, V.; Matin, A. A.; *Analytical methods*. **2014**, *6*, 8413.

[91] Souza, R. R.; Martins, E. A. J.; Otomo, J. I.; Furusawa, H. A.; Pires, M. A. F.; *Química Nova*. **2012**, *35*, 1453.

[92] Mora Junior, E.; Lima-Junior, S.E; de Arruda, G.J.; *Brazilian Journal of Development*. **2021**, 7, 41015.