

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química

Trabalho de Conclusão de Curso

Henrique de Andrade Lopes

**Compostos fenólicos como contaminantes ambientais:
revisão sobre fontes, preparo de amostras e métodos
cromatográficos**

São Carlos – SP
Junho/2026



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 18/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

HENRIQUE DE ANDRADE LOPES

**COMPOSTOS FENÓLICOS COMO CONTAMINANTES AMBIENTAIS: REVISÃO SOBRE FONTES, PREPARO DE
AMOSTRAS E MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 30 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa Dra. Roberta Cerasi Urban
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Rafael Luis Ribessi
Membro da Banca 2	MSc. Gabriel Marcondes Ferraz



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 01/07/2026, às 09:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2337012** e o código CRC **FFE8BEDB**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2337012

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

**Compostos fenólicos como contaminantes ambientais:
revisão sobre fontes, preparo de amostras e métodos
cromatográficos**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química da
Universidade Federal de São Carlos, para
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Roberta Cerasi Urban

São Carlos – SP
Junho/2026

Resumo

Os compostos fenólicos representam uma classe relevante de contaminantes ambientais devido à sua ampla ocorrência, diversidade estrutural e potencial impacto sobre os ecossistemas e à saúde humana. Embora possam ter origem natural, sua presença em concentrações elevadas no ambiente está frequentemente associada a atividades antrópicas, como processos industriais, agrícolas, urbanos e de combustão. Devido às suas propriedades físico-químicas, esses compostos podem estar presentes em diferentes matrizes ambientais, como águas, solos, sedimentos e atmosfera, além de sofrer transformações que podem originar produtos secundários de interesse ambiental. Nesse contexto, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre a determinação de compostos fenólicos em matrizes ambientais por técnicas cromatográficas, com foco na cromatografia líquida e na cromatografia gasosa. A revisão aborda as principais fontes desses compostos, sua distribuição ambiental, seus possíveis impactos e os avanços metodológicos empregados para sua análise. A cromatografia destaca-se como uma ferramenta essencial por permitir a separação e quantificação de compostos presentes em amostras complexas, especialmente quando associada a detectores sensíveis e seletivos. Os estudos analisados indicam que a escolha entre cromatografia líquida e gasosa depende das características dos analitos e da matriz estudada. A cromatografia líquida é amplamente aplicada a compostos mais polares e termicamente instáveis, enquanto a cromatografia gasosa é mais adequada para compostos voláteis, semivoláteis ou previamente derivatizados. Em ambos os casos, o preparo de amostras é uma etapa fundamental, pois contribui para a remoção de interferentes, pré-concentração dos analitos e obtenção de resultados mais confiáveis. De modo geral, observa-se o crescimento do desenvolvimento de métodos cromatográficos aplicados ao monitoramento de compostos fenólicos em matrizes ambientais. Esses avanços são importantes para compreender a ocorrência, as fontes e os riscos associados a esses contaminantes, além de contribuir para estratégias de avaliação, controle e mitigação da poluição ambiental.

Palavras-chave: compostos fenólicos; fontes; matrizes ambientais; cromatografia.

Abstract

Phenolic compounds represent a relevant class of environmental contaminants due to their wide occurrence, structural diversity and potential impact on ecosystems and human health. Although they may have natural origins, their presence at elevated concentrations in the environment is often associated with anthropogenic activities, such as industrial, agricultural, urban and combustion processes. Due to their physicochemical properties, these compounds can be present in different environmental matrices, such as waters, soils, sediments and the atmosphere, and may also undergo transformations that generate secondary products of environmental interest. In this context, this work presents a literature review on the determination of phenolic compounds in environmental matrices using chromatographic techniques, with a focus on liquid chromatography and gas chromatography. The review addresses the main sources of these compounds, their environmental distribution, their possible impacts and the methodological advances employed in their analysis. Chromatography stands out as an essential tool because it enables the separation and quantification of compounds present in complex samples, especially when associated with sensitive and selective detectors. The studies analyzed indicate that the choice between liquid chromatography and gas chromatography depends on the characteristics of the analytes and the matrix studied. Liquid chromatography is widely applied to more polar and thermally unstable compounds, whereas gas chromatography is more suitable for volatile, semi-volatile or previously derivatized compounds. In both cases, sample preparation is a fundamental step, as it contributes to the removal of interferences, preconcentration of the analytes and the achievement of more reliable results. Overall, there is a growing development of chromatographic methods applied to the monitoring of phenolic compounds in environmental matrices. These advances are important for understanding the occurrence, sources and risks associated with these contaminants, as well as for contributing to strategies for the assessment, control and mitigation of environmental pollution.

Keywords: compounds; sources; environmental matrices; chromatography.

Lista de figuras

Figura 1: Fórmula estrutural do fenol.	1
Figura 2: Fórmulas estruturais de diferentes compostos fenólicos: a) o-clorofenol; b) m-cresol; c) p-nitrofenol; d) ácido gálico; e) alquilfenol.	2
Figura 3: Via do acetato-malonato	5
Figura 4: Esquema da degradação da lignina no meio ambiente.	5
Figura 5: Forma estrutural do triclosan.	9
Figura 6: Esquematização do processo de formação de nitrofenóis na atmosfera.	11
Figura 7: Derivatização por sililação.....	15
Figura 8: Derivatização por acilação.....	15
Figura 9: Esquematização do funcionamento da cromatografia gasosa	17
Figura 10: Esquematização de espectrometria de massas.	18
Figura 11: Esquematização de ionização por chama.....	18
Figura 12: Esquematização do funcionamento da cromatografia líquida	19

Lista de abreviações e siglas

ALF	<i>Artificial Lysosomal Fluid</i> — fluido lisossomal artificial
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i> — extração por solvente acelerada
BHT	<i>2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol</i> — 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol
BPA	<i>Bisphenol A</i> — bisfenol A
BPAF	<i>Bisphenol AF</i> — bisfenol AF
BPB	<i>Bisphenol B</i> — bisfenol B
BPE	<i>Bisphenol E</i> — bisfenol E
BPF	<i>Bisphenol F</i> — bisfenol F
BrC	<i>Brown Carbon</i> — carbono marrom
DAD / PDA	<i>Diode Array Detector / Photodiode Array Detector</i> — detector de arranjo de diodos / detector de arranjo de fotodiodos
d-SPE	<i>Dispersive Solid Phase Extraction</i> — extração em fase sólida dispersiva
FE	<i>Stationary Phase</i> — fase estacionária
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> — detector de ionização em chama
FLD	<i>Fluorescence Detector</i> — detector de fluorescência
FM	<i>Mobile Phase</i> — fase móvel
GC	<i>Gas Chromatography</i> — cromatografia gasosa
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> — cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> — balanço hidrofílico-lipofílico
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> — cromatografia líquida de alta eficiência
LC	<i>Liquid Chromatography</i> — cromatografia líquida
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i> — extração líquido-líquido
LOD	<i>Limit of Detection</i> — limite de detecção
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> — limite de quantificação
MIPs	<i>Molecularly Imprinted Polymers</i> — polímeros de impressão molecular
MS	<i>Mass Spectrometry</i> — espectrometria de massas
NACs	<i>Nitrated Aromatic Compounds</i> — compostos aromáticos nitrados
NP	<i>Nonylphenol</i> — nonilfenol

4-NP	<i>4-Nitrophenol</i> — 4-nitrofenol
PM	<i>Particulate Matter</i> — material particulado
PM_{2,5}	<i>Fine Particulate Matter</i> — material particulado fino
PUF	<i>Polyurethane Foam</i> — espuma de poliuretano
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i> — fluido corporal simulado
SPAs	<i>Synthetic Phenolic Antioxidants</i> — antioxidantes fenólicos sintéticos
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> — extração em fase sólida
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> — microextração em fase sólida
UHPLC- MS/MS	<i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry</i> — cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em tandem
UV	<i>Ultraviolet</i> — ultravioleta

Sumário

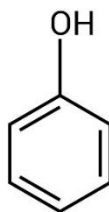
1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos.....	2
3.	Compostos fenólicos como contaminantes ambientais	3
3.1.	Características gerais e ocorrência ambiental	3
3.2.	Fontes Naturais	4
3.3.	Fontes Antrópicas	6
3.4.	Fontes secundárias e transformações ambientais.....	10
4.	Fundamentos cromatográficos e preparo de amostras.....	12
4.1.	Fundamentos da cromatografia.....	12
4.2.	Cromatografias gasosa	16
4.3.	Cromatografia líquida	18
5.	Preparo de amostras de matrizes ambientais	19
5.1.	Matrizes atmosféricas	20
5.2.	Solos, sedimentos, areia e lodo de esgoto.....	23
5.3.	Matrizes aquosas.....	25
6.	Conclusão e perspectivas futuras.....	28
7.	Referencias	28

1. Introdução

O aumento da densidade populacional ocasiona a intensificação de atividades industriais e agrícolas e dos centros urbanos.^{1,2} Este crescimento contribui para o aumento da emissão de contaminantes químicos no ambiente, os quais acarretam preocupações ambientais e de saúde humana.^{3,4} Esse cenário já foi abordado pela Organização das Nações Unidas (ONU) diversas vezes e está diretamente relacionado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente os ODS 6 , 12, 14 e 15 que falam sobre água potável e saneamento, produção responsável e proteção de ecossistemas e proteção da vida aquática e terrestre.⁵

Entre os contaminantes presentes na natureza, encontram-se os compostos fenólicos, uma classe de substâncias orgânicas que possuem um ou mais anéis aromáticos com grupos hidroxila ligados a ele.(**Figura 1**).⁶⁻⁸

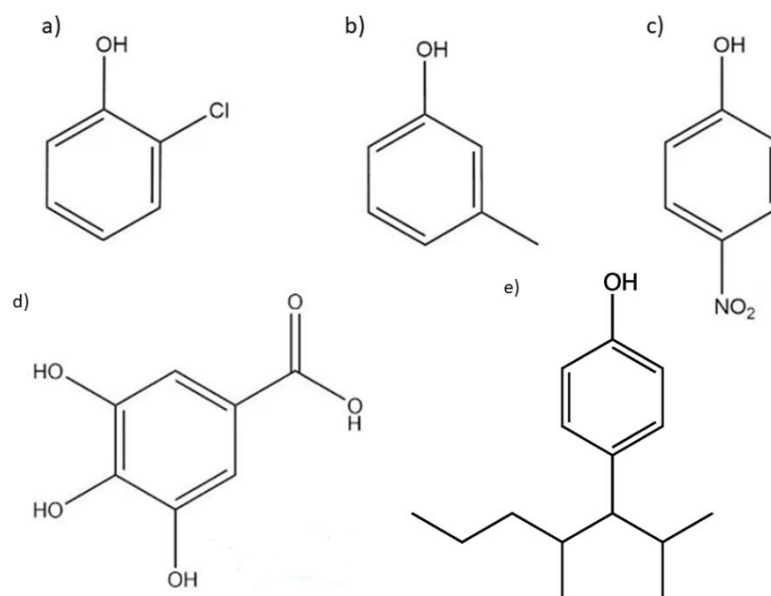
Figura 1: Fórmula estrutural do fenol.



Fonte: O autor.

Essa forma básica do fenol pode variar para uma gama de substituintes diferentes, formando clorofenóis, nitrofenóis, ácidos fenólicos, cresóis e muitos outros (**Figura 2**).⁹

Figura 2: Fórmulas estruturais de diferentes compostos fenólicos: **a)** o-clorofenol; **b)** m-cresol; **c)** p-nitrofenol; **d)** ácido gálico; **e)** alquilfenol.



Fonte: O autor.

Esses compostos possuem fontes naturais, como a decomposição e processos metabólicos ou microrganismos. Entretanto, a maior parte da contaminação possui origem antrópica, como efluentes industriais, esgotos domésticos, atividades petroquímicas, combustão de biomassa e combustíveis fósseis, produção de plásticos, resinas, pesticidas, fármacos, cosméticos, corantes e produtos de higiene pessoal.^{8,10-12} Dessa forma, embora alguns fenóis, como de origem alimentar, possam ter atividades antioxidantes não apresentando malefícios à saúde. Outros compostos fenólicos em concentrações elevadas no meio ambiente, e mais especificamente para alguns desses compostos que são mais tóxicos, podem apresentar riscos ecológicos e sanitários.^{13,14}

2. Objetivos e metodologia

Essa revisão tem como objetivo apresentar métodos de detecção aplicados à identificação e quantificação de compostos fenólicos em matrizes ambientais e discutir técnicas cromatográficas, estratégias de preparo de amostra e aplicações dessas técnicas. O levantamento bibliográfico foi realizado a partir de artigos da área de Química Ambiental, com foco em compostos fenólicos, publicados entre 2016 e 2026. Os trabalhos foram selecionados nas bases ScienceDirect e Google Scholar, considerando apenas publicações em língua inglesa. Os estudos discutidos ao longo do texto foram apresentados a partir da citação dos autores e devidamente referenciados de forma numérica, conforme o sistema adotado no trabalho.

3. Compostos fenólicos como contaminantes ambientais

3.1. Características gerais e ocorrência ambiental

Os compostos fenólicos podem atingir diferentes matrizes ambientais devido às suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, volatilidade, polaridade e capacidade de adsorção à matéria orgânica.^{9,15,16} Em ambientes aquáticos, podem ser determinados em águas superficiais, subterrâneas, marinhas, potáveis e residuárias, geralmente em níveis traço.¹⁷⁻¹⁹ Mesmo em baixas concentrações, alguns fenóis podem apresentar toxicidade para organismos aquáticos, interferir em processos biológicos e comprometer a qualidade da água.^{20,21} Nos solos e sedimentos, esses compostos podem ser adsorvidos às partículas minerais e à matéria orgânica, sofrer degradação microbiana ou serem transportados por lixiviação, atingindo corpos hídricos.^{15,16,22} Já na atmosfera, podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto associados ao material particulado, sendo emitidos por processos de combustão, atividades industriais e transformações fotoquímicas.^{4,15,23} A deposição atmosférica seca ou úmida também pode contribuir para a transferência desses contaminantes para solos e águas. Isso mostra que todas as matrizes estão interligadas, acarretando a necessidade de implementação de metodologias de monitoramento efetivas.^{8,24}

Uma vez no ambiente, como já citado, os fenóis podem acarretar impactos à saúde humana, os quais dependem das suas estruturas químicas, concentrações, via de exposição e tempo de contato.^{15,25} As principais formas de exposição são a inalação, a ingestão ou o contato dérmico.^{25,26} Estes compostos podem causar irritações na pele, olhos e vias respiratórias, além de efeitos citotóxicos, hepatóxicos, nefrotóxicos e endócrinos.^{27,28} Além disso, determinados fenóis simples, como bisfenóis, alquilfenóis e clorofenóis têm sido associados a efeitos genotóxicos, estresse oxidativo, alterações celulares e potencial carcinogênico, dependendo da dose e da via e tempo de exposição.^{29,30} Compostos fenólicos de origem alimentar, como taninos e alguns flavonoides, também podem causar efeitos indesejáveis em situações específicas, como interferência na absorção de ferro, redução da digestibilidade de proteínas ou efeitos pró-oxidantes em doses elevadas.^{30,31}

Matrizes ambientais possuem grande complexidade, uma vez que as amostras possuem misturas de compostos: contaminantes e impurezas junto dos compostos alvos, tornando a determinação analítica um desafio.^{16,32} Assim, a análise de compostos fenólicos no meio ambiente exige métodos sensíveis, seletivos e capazes de separar

substâncias com estruturas semelhantes.^{16,18,33} Somado a isso, um preparo de amostras extremamente rigoroso e completo, facilitando a análise e fornecendo resultados mais claros, exatos e precisos.³⁴

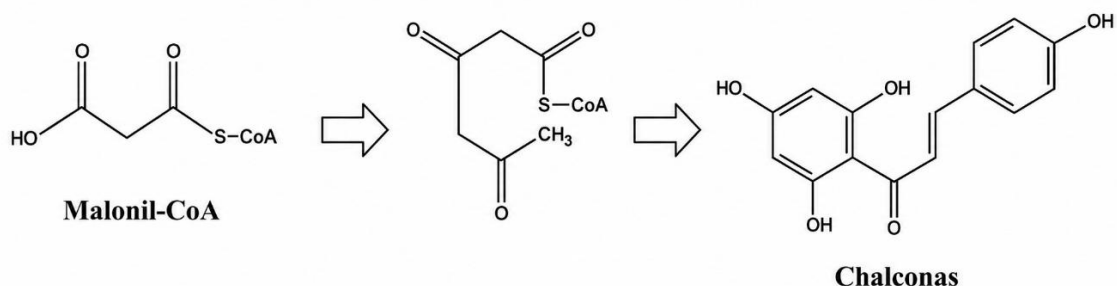
As técnicas de cromatografia estão entre as que possibilitam realizar estas análises, pois podem identificar e quantificar fenóis mesmo em amostras complexas.³⁵ A cromatografia líquida de alta resolução acoplada a detectores de arranjo de diodos, fluorescência ou espectrometria de massas é comumente empregada para compostos mais polares e instáveis, já que não necessitam de volatilização da amostra.^{16,36} Por outro lado, a cromatografia gasosa, frequentemente acoplada à espectrometria de massas, é utilizada para compostos mais voláteis ou após etapas de derivatização.^{8,32} Em muitos casos, a preparação da amostra, como extração em fase sólida, microextração ou outras técnicas de pré-concentração, é indispensável para aumentar a detectabilidade e reduzir interferências da matriz.^{8,18}

3.2. Fontes Naturais

Os compostos fenólicos apresentam diversas fontes naturais, entre elas estão plantas, microrganismos, algas, animais, solos e águas. Compostos fenólicos são formados naturalmente através de metabolitos secundários de plantas responsáveis pela defesa contra raios UV, proteção contra patógenos, respostas a estresses ambientais, alelopatia, comunicação química e ciclagem de nutrientes, além de processos de decomposição de matéria vegetal e animal.^{4,6,8,31,37-40}

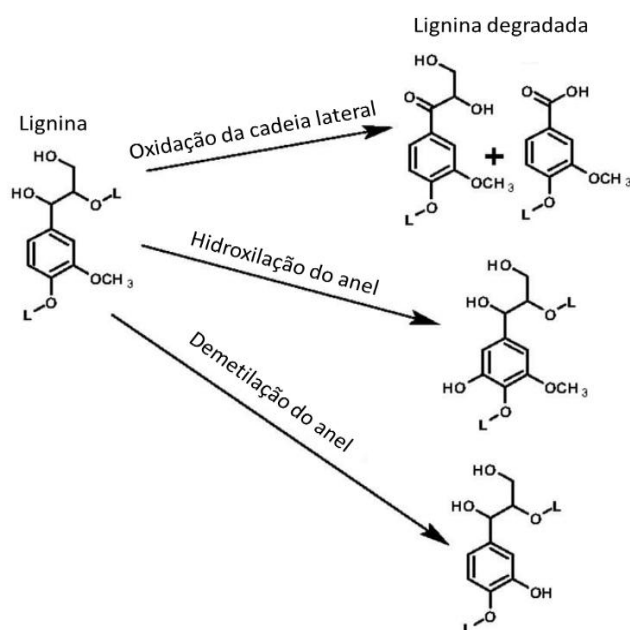
As plantas se destacam como as principais fontes devido à ocorrência de rotas metabólicas como a do acetato-malonato (**Figura 3**), nas quais a partir de acetil-CoA e malonil-CoA moléculas são produzidas como policetídeos aromáticos, ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, lignina e outros polifenóis.^{31,41} Já a liberação ocorre pelo mecanismo relacionado a alelopatia, no qual plantas emitem exsudatos radiculares, que são compostos liberados para comunicação, nutrição, influenciar o crescimento de outras plantas e incitar atividades microbiana.^{22,40}

Figura 3: Via do acetato-malonato



A decomposição de macromoléculas como lignina (**Figura 4**), taninos e substâncias húmicas presentes em plantas, raízes, folhas, madeira e frutos, também acarreta a liberação desses compostos. Durante estes processos, fenóis simples, cresóis, ácidos fenólicos e metoxifenóis são liberados ao ambiente.^{15,22,42}

Figura 4: Esquema da degradação da lignina no meio ambiente.



Fonte: Anupama Sapkota (2022)

A lignina é especialmente importante devido a sua abundância em tecidos vegetais.⁴⁴ Seu teor varia conforme o material, por exemplo, madeira, sabugo de milho, palha de trigo e caule de milho possuem respectivamente em sua estrutura um teor de

lignina de 25,2%, 22,0%, 20,4% e 15,4%, através de decomposição e queima, compostos fenólicos são liberados.⁴⁴

Alguns destes compostos, derivados da lignina, foram determinados no solo submetido ao plantio de arroz, dentre eles ácido gálico ($1,26 \pm 0,21 \mu\text{g g}^{-1}$), ácido p-cumárico ($2,11 \pm 0,73 \mu\text{g g}^{-1}$), ácido 2-metoxicinâmico ($1,42 \pm 0,34 \mu\text{g g}^{-1}$) e ácido 3-metoxicinâmico ($1,26 \pm 0,24 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Em ambientes aquáticos, a decomposição de matéria orgânica vegetal, animal e de algas pode liberar fenóis para a água e os sedimentos. As concentrações naturais variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.⁶ Turfeiras, ecossistemas extremamente úmidos, acumulam grande quantidade de matéria orgânica, e lixiviados naturais destes solos apresentaram concentração média de fenóis de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, equivalente a cerca de $0,08 \text{ mg g}^{-1}$ de composto extraível por água. Em bacias boreais, a exportação média de carbono orgânico dissolvido pode chegar a $6,3 \text{ g m}^{-2}$ por ano, transportando compostos fenólicos associados à matéria orgânica dissolvida.⁴⁵

Os fenóis fazem parte da dinâmica natural dos ecossistemas e podem ser transportados naturalmente entre solo, água, sedimento e atmosfera por processos como lixiviação, escoamento superficial, deposição, atividade microbiana e transporte atmosférico. Isto demonstra que a interferência humana nas concentrações desses compostos pode acarretar danos em várias matrizes dado ao transporte entre um compartimento ambiental e outro, e entre as diversas regiões do globo.^{6,28,32}

3.3.Fontes Antrópicas

As fontes antrópicas também são diversas e contribuem mais amplamente para a presença de fenóis no meio ambiente aumentando a concentração de compostos fenólicos nas matrizes ambientais, aumentando os riscos toxicológicos. Também contribuindo para o aumento das fontes naturais, como o desmatamento, criação de animais na pecuária e queima de biocombustível.⁶ Estas estão associadas ao desenvolvimento industrial, ao consumo de produtos domésticos, às atividades agrícolas, aos resíduos e aos processos de combustão. Suas contribuições variam de acordo com o local, matriz ambiental, estação do ano e do composto.^{6,46}

A indústria representa uma das maiores fontes de emissão de compostos fenólicos no ambiente, dado que estes são utilizados como intermediários químicos, aditivos e componentes de materiais sintéticos.^{25,47} Entre as indústrias responsáveis por essas

emissões estão a petroquímica, a farmacêutica, a têxtil, a siderúrgica, a metalúrgica, de papel e celulose, de tintas, de corantes, os curtumes, de plásticos, de eletrônicos, de resinas e de adesivos.^{25,27,42,47,48}

Em matrizes atmosféricas, fenóis como alquilfenóis, nitrofenóis e bisfenóis são os mais comumente determinados.^{15,44,49} A indústria automotiva, por exemplo, é emissora de bisfenol A (BPA) para este compartimento ambiental. O BPA também está associado ao uso de tintas spray, resina epóxi, vernizes e colas. A Organização Mundial da Saúde (WHO) recomenda um valor de 0,1 µg/L para o BPA como representante de compostos desreguladores endócrinos.^{50,51} Em uma área industrial de Vigo, na Espanha, foi reportada uma concentração média de BPA de 6.180 pg m⁻³ no material particulado atmosférico.⁵¹ Cabe destacar que este composto pode causar desregulações hormonais.⁵² Em Houston, nos Estados Unidos, fontes industriais foram responsáveis por 83,3% dos nitrofenóis gasosos quantificados, indicando forte influência industrial na carga atmosférica desses compostos.⁴⁹

Já em solos e sedimentos, a deposição de material particulado, o descarte inadequado de resíduos, vazamentos e efluentes, são as principais fontes de contaminação.^{6,8,20} Nestes podem ser determinados BPA e alquilfenóis, dentre outros. Em regiões costeiras nas áreas entre marés do Mar Amarelo e do Mar de Bohai na China, BPA e alquilfenóis representaram entre 80,1% e 86,1% da carga total de fenóis.¹

O descarte inadequado de resíduos e o lançamento de efluentes que acarretam a presença de fenóis nos solos, também influencia matrizes aquáticas.^{9,48} Além destas fontes, podem ser citadas as indústrias de papel e celulose, nas quais o processo de branqueamento da polpa com cloro é bastante comum. O processo é realizado para remoção da lignina, o que leva a maior resistência das ligações fibra-fibra no papel, porém, são gerados compostos fenólicos clorados, como clorofenóis, clorocatecóis e tetracloroguaiacóis. Além disso, pode ocorrer a liberação da própria lignina ao ambiente, a qual conforme supracitado é decomposta produzindo fenóis.^{9,11,53} Por exemplo, um estudo de Castillo, Puig e Barceló na Espanha, demonstrou que efluentes não tratados da indústria de papel continham fenóis entre 2,5 e 27,3 µg L⁻¹, já efluentes de branqueamento apresentaram clorocatecóis e tetracloroguaiacóis entre 2 e 240 µg L⁻¹ e de 1 a 120 µg L⁻¹, respectivamente.^{9,25,54} Em efluentes industriais da região de Waluj, na Índia, o fenol representou 35% da carga total dos fenóis, com concentração de 4,70 ppm; já o 2,4-dinitrofenol representou 34%, com 4,46 ppm; e o 2-metilfenol representou 24%, com 3,17 ppm.⁴²

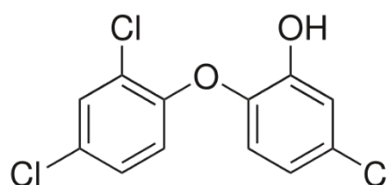
Outra fonte relevante para solos e sedimentos, é a água produzida na extração de petróleo, na qual foram quantificadas concentrações de fenol de até 4,28 mg L⁻¹ e metilfenóis em torno de 1,7 mg L⁻¹.⁴⁶ Também há registros de contaminação persistente associada as áreas de indústrias químicas desativadas. A título de exemplo, poços próximos a uma indústria química desativada na Romênia, foi determinada uma concentração média de BPA de 47,54 ng mL⁻¹, indicando que a contaminação pode persistir após o encerramento das atividades industriais.⁵⁵

Produtos de uso cotidiano, como cosméticos, protetores solares, produtos de higiene, tintas, adesivos, produtos de limpeza, tabaco, óleo de cozinha e madeira para cozimento também podem liberar uma gama de compostos fenólicos.^{6,8,55,56} Isto se deve a incorporação de alguns fenóis com ações antioxidantes, conservantes e antimicrobianas.^{31,57,58} Um estudo de Santana e colaboradores com cerca de 1.300 produtos cosméticos, demonstrou compostos fenólicos em 13,2% dos produtos antienvhecimento, 5,2% dos protetores solares e 4,8% dos produtos pós-sol.⁵⁹ Dentre os compostos identificados, a hidroxiacetofenona, mais comumente a 4-hidroxiacetofenona, foi o fenol mais frequente, presente em 14,3% dos produtos antienvhecimento analisados.⁵⁹ Além deste, bakuchiol, foi determinado em 3,1% dos produtos, ácido salicílico em 2,3%, e resveratrol em 1,2%.⁵⁹

Em regiões nas quais a madeira é utilizada para cozinhar, a pirólise da lignina pode acarretar emissões de fenóis simples, cresóis e metoxifenóis, como os guaiacóis, sendo uma das principais fontes de fenóis de atividades domésticas para a atmosfera. Em áreas urbanas de Estrasburgo, os cresóis apresentaram concentrações medianas de até 1,6 ng m⁻³.^{4,15}

No meio aquoso e no solo, a principal fonte de contaminação são os efluentes e os resíduos de seu tratamento, como lodo de esgoto.^{6,32,60} O uso agrícola de lodo de esgoto pode introduzir fenóis, parabenos, bisfenóis, cresóis e outros contaminantes no solo.^{60,61} Em amostras de lodo de esgoto no Brasil, foram determinadas concentrações de fenol de até 28.705 µg kg⁻¹, valor quase seis vezes superior ao limite permitido pela legislação brasileira estabelecido pelo CONAMA, que é de 5.000 µg kg⁻¹ para uso em solos.⁵⁹ No entanto, em média, Cerca de 82% dos fenóis em esgotos foram determinados na fração particulada (fase suspensa), estando associados às partículas sólidas.⁵⁸ Compostos como pentaclorofenol e triclosan (**Figura 5**) foram frequentemente detectados exclusivamente nessa fase.⁵⁸

Figura 5: Forma estrutural do triclosan.



Fonte: O autor.

Filtros UV, como benzofenona-3 e homossalato, podem ser introduzidos diretamente em ambientes aquáticos por banhistas, descarte de efluentes ou escoamento urbano.^{6,29,62} Já os parabenos, conservantes bastante utilizados em produtos de higiene e cuidados pessoais, podem chegar à água por efluentes domésticos não tratados ou tratados, devido à falta de tecnologia e planejamento das estações de tratamento de efluentes para remoção destes compostos em concentrações traço.⁶ Em eventos de chuva, os transbordamentos de esgoto podem se tornar a fonte dominante em rios urbanos, isto porque as águas pluviais podem se misturar com esgotos domésticos e industriais e serem descarregadas em corpos d'água receptores.⁶³ Esse evento é chamado de *Combined Sewer Overflows* (CSOs), Transbordamentos de Esgoto Combinado, e foi responsável por 97,3% da carga de parabenos e 96,9% da carga de seus metabólitos na Bacia do Rio Maozhou, na China.⁶³

As atividades agrícolas e de produção animal também contribuem para a emissão de compostos fenólicos, dados os usos de agroquímicos, fertilizantes orgânicos, lodo de esgoto, águas residuárias e hormônios e queima de resíduos agrícolas.^{6,28,34}

A dispersão e a volatilização de defensivos agrícolas são fontes significativas para a contaminação atmosférica. A volatilização é dependente das propriedades físico-químicas dos produtos,^{8,64} sendo que, para herbicidas de baixa volatilidade, como o glifosato, as emissões podem ser inferiores a 1%, e para compostos altamente voláteis, como fumigantes e formulações de éster de 2,4-D, estas podem atingir 50% a 90% do total aplicado em poucos dias.^{8,9,16}

Além disso, a queima de resíduos agrícolas como palha de trigo, caules e sabugos de milho é uma fonte primária de nitro fenóis devido à queima da lignina.^{6,22,44} Os fatores de emissão para a queima em chamas variam de 0,75 a 11,1 mg de fenóis nitrados por kg de sabugo de milho, combustível que apresentou as maiores taxas de emissão.⁴⁴ Em condições de queima completa, o 4-nitrocatecol e os metilnitrocatecóis, derivados da pirólise da lignina, dominam o perfil químico, representando de 88% a 95% do total de

nitrofenóis emitidos.⁴⁴ Um estudo de Wang e colaboradores (2017) estimou que em 2013, a queima de resíduos agrícolas como palha de trigo, caules e sabugos de milho emitiu cerca de 670 toneladas de nitrofenóis para a atmosfera apenas na China (material particulado fino).⁴⁴

A deposição atmosférica transporta esses compostos para solos e corpos d'água próximos as áreas de cultivo e criação.^{24,64} Outra fonte mais direta é o uso de lodo de esgoto e águas residuais, que levam diretamente fenóis como cresóis, BPA e triclosan para os solos. Em um estudo realizado no Estuário do Rio Tejo, em Portugal, os níveis mais elevados de resíduos de pesticidas fenólicos em sedimentos, foram de 18,78 ng g⁻¹.^{1,60} Estes foram associados à drenagem de grandes áreas agrícolas cultivadas com arroz, trigo e uvas.^{1,60} Da mesma forma, o escoamento agrícola, a drenagem de solos tratados, o descarte de efluentes da aquicultura e o transporte de resíduos pecuários podem chegar a rios e lagos próximos.⁶⁴⁻⁶⁶ Na pecuária e aquicultura, hormônios fenólicos e esteroides usados para crescimento ou controle reprodutivo como a estrona e o 17β-estradiol podem ser eliminados em fezes, urina e águas de criação, atingindo rios, lagos e áreas costeiras.^{6,64,66} Na região do Delta do Rio das Pérolas, na China, atividades humanas costeiras contribuíram com 88,5% dos hormônios e fenóis como BPA e 4-tert-octilfenol detectados na água do mar.

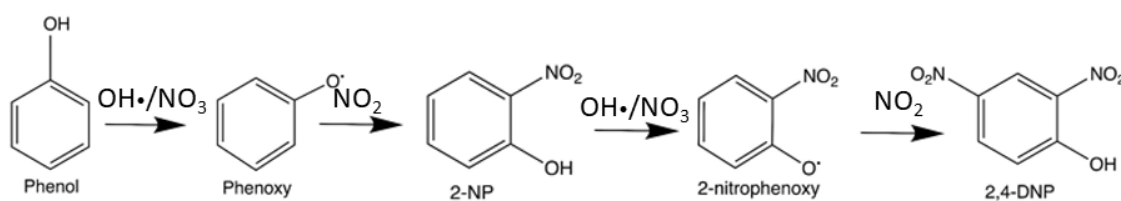
3.4. Fontes secundárias e transformações ambientais

Da mesma forma que a liberação direta de um composto fenólico no ambiente, algumas substâncias podem ser precursoras da formação de fenóis através de transformações químicas, biológicas ou térmicas.^{15,23,56,67} Portanto, a presença de um composto fenólico no ambiente nem sempre indica uma fonte direta, podendo refletir a transformação de precursores.^{23,67,68}

Compostos fenólicos nitrados como nitrofenóis (**Figura 6**) dinitrofenóis e nitrocatecóis são os mais frequentemente formados na atmosfera.^{23,69,70} Entre os precursores mais comuns destes compostos estão benzeno, tolueno, fenol e cresóis, os quais são oxidados por radicais hidroxila •OH e NO₃ •.^{12,15,69,70} Em Nanjing, na China, a formação de nitrofenóis por meio da oxidação na atmosfera correspondeu a mais de um terço do total de compostos aromáticos nitrados (*Nitrated aromatic compounds* - NACs) na atmosfera e pode chegar a 66% da contribuição para o 4-nitrofenol em certas áreas urbanas.²³

Esses processos de oxidação podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa, em gotículas de nuvens, nevoeiro e aerossóis.^{15,23,70} Na fase gasosa, ocorre principalmente a foto-oxidação de precursores fenólicos, iniciada pelo radical $\bullet\text{OH}$ o qual abstrai o hidrogênio do composto fenólico, formando um intermediário instável chamado fenoxila. Esse radical então reage com o NO_2 disponível na pluma de poluição e ocorre a adição desse grupo ao anel aromático produzindo nitrofenóis e nitrocatecóis.^{12,15,69} Em ambientes com alta umidade, como nevoeiro ou nuvens, a fase aquosa se torna mais relevante.^{15,23,70} Como muitos fenóis apresentam tendência de partição para gotículas de água, reações em aerossóis, neblina e nuvens podem acelerar a formação de aerossol fenólico secundário.^{15,23,69,70}

Figura 6: Esquematização do processo de formação de nitrofenóis na atmosfera.



Fonte: Adaptado de Morshad Ahmed *et al.*⁴⁹

Em solos e sedimentos, compostos fenólicos podem ser transformados por degradação, do metabolismo microbiano, de transformações redox e a liberação de compostos fenólicos acumulados.^{28,71} A metabolização biológica transforma precursores fenólicos em outros muitas vezes mais persistentes e móveis, como na degradação dos pesticidas e herbicidas, pentaclorofenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e triclosan que geram fenóis substituídos como 2-clorofenol e 2,4-diclorofenol.^{8,28} Outro exemplo, é a degradação de etoxilatos de alquilfenol (APEOs), usados em detergentes e aplicações industriais, que formam alquilfenóis como nonilfenol (NP), sendo este mais persistente e de maior atividade estrogênica.⁷²

Formações secundárias de compostos fenólicos em matrizes aquosas ocorrem frequentemente por cloração, degradação de pesticidas, transformações de surfactantes, metabolismo microbiano e reações que ocorrem durante o tratamento de água e efluentes.^{6,37,68} Durante o tratamento em estações, o cloro utilizado para a desinfecção pode reagir com precursores fenólicos da água bruta como matéria orgânica natural,

pesticidas ou fenóis simples formando clorofenóis como 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TPC), os quais podem causar odor e sabores desagradáveis, e potencialmente riscos toxicológicos.^{37,68} Um estudo de monitoramento realizado por Ramos e colaboradores (2021a), que acompanhou a ocorrência sazonal desses contaminantes durante um ano em uma planta de tratamento convencional, evidenciou que a concentração de diversos fenóis aumentou após o tratamento em relação aos valores determinado na água bruta.⁶ Junto a isso foi comprovada a geração accidental de compostos como o 4-cloro-3-metilfenol e o 2,3,5,6-tetraclorofenol, que não estavam presentes originalmente na fonte de captação e são subprodutos diretos da etapa de cloração.⁶

4. Fundamentos cromatográficos e preparo de amostras

4.1. Fundamentos da cromatografia

A cromatografia constitui uma das principais ferramentas da química analítica como , quando acopladas com detectores, de substâncias presentes em misturas de diferentes níveis de complexidade.^{35,36} No caso de matrizes ambientais, essas sempre serão compostas por substâncias-alvo e outros constituintes que muitas vezes não são de interesse, como impurezas, produtos de degradação, solventes, sais e pigmentos.^{1,16,34,35,48} Visto isso, no contexto de análises ambientais, a técnica cromatográfica é uma ferramenta bastante eficaz e utilizada devido à possível separação, o que permitirá a distinção dos compostos de interesses em meio a vários interferentes.^{1,4,16,34,35,73}

Toda técnica cromatográfica depende de 2 elementos fundamentais: uma fase estacionária (FE) e uma fase móvel (FM).^{35,36,74} A fase estacionaria permanece fixa no sistema e pode ser um sólido, um líquido imobilizado sobre um suporte sólido, uma superfície modificada quimicamente, um gel poroso, uma resina de troca iônica ou um material contendo ligantes específicos.^{8,35,36,75} A fase móvel, por sua vez, desloca-se através da fase estacionária carregando a amostra, e pode ser líquida, gasosa ou um fluido supercrítico.^{8,35,36,74} A separação ocorre, pois, os compostos podem possuir maior ou menor afinidade com a fase estacionária, além de maior ou menor volatilidade para a cromatografia gasosa (GC).^{35,36,73,74} Ademais, existem diversos mecanismos de separação, como adsorção, partição, troca iônica, exclusão por tamanho, afinidade biológica, interação hidrofóbica, interação polar, ligações de hidrogênio, forças de *Van der Waals*, interações dipolo-dipolo e interações eletrostáticas.^{8,35,36,73,74} A combinação dessas forças determina o tempo de retenção e cada composto, que é o tempo entre a

injeção da amostra e sua eluição.^{35,73,74} Outros fatores que podem afetar esse tempo são o tamanho das partículas do material de empacotamento, o comprimento da coluna, o diâmetro interno da coluna, a vazão da fase móvel, a temperatura, o volume de injeção e a polaridade dos analitos.^{8,16,32,40,50,73,75,76}

Em sistemas instrumentais que acoplam cromatógrafos gasosos ou líquidos a detectores, a detecção é apresentada pela observação dos picos cromatográficos. Esses picos representam um composto ou um grupo de compostos que atravessou a coluna, eluiu e foi determinado no detector.^{35,36,73,74} O tempo de retenção pode auxiliar na identificação dos compostos, uma vez que podem ser comparados com os de padrões analíticos.^{32,35,36,72,73} Já a área ou a altura do pico pode ser utilizada em quantificações, pois a resposta do detector é proporcional ao sinal de analito detectado.^{13,35,36,73,74}

A resolução e a seletividade são dois critérios fundamentais na cromatografia, influenciando diretamente a qualidade da análise.^{6,35} Enquanto a resolução expressa o grau de separação física entre dois compostos, a seletividade refere-se à capacidade do sistema de diferenciá-los quimicamente.^{8,74} Picos bem resolvidos aparecem separados no cromatograma, permitindo identificação e quantificação confiáveis.^{8,40,67,73,74} Para melhorar a resolução e a seletividade, pode-se alterar a fase estacionária, modificar a composição da fase móvel, usar gradiente de solventes, ajustar temperatura, reduzir a vazão, dentre outros.^{35,36,73,74} Em separações por cromatografia líquida (LC) de compostos apolares, por exemplo, fases apolares podem ser adequadas e em separações de compostos polares, ácidos, bases, fenóis, pesticidas ou biomoléculas, pode ser necessário empregar fases com grupos funcionais específicos, ajustes de pH, tampões, modificadores orgânicos ou mecanismos de troca iônica.^{8,35,36,73,74}

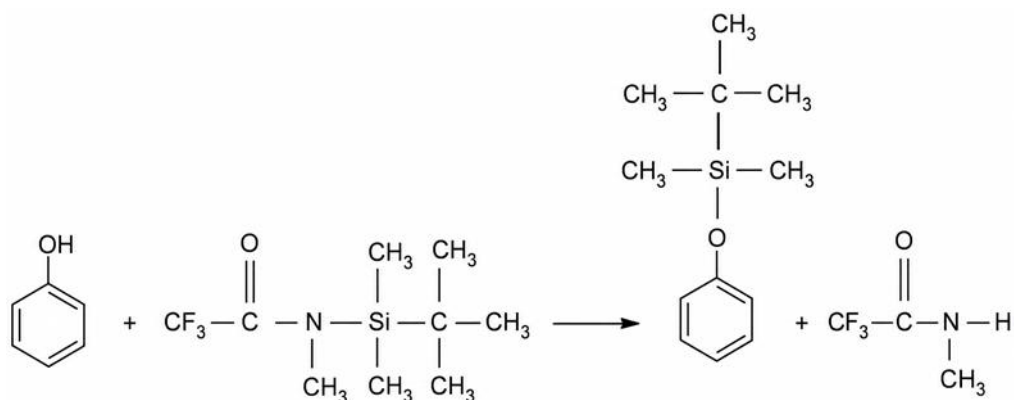
Embora a cromatografia permita a separação de compostos, processos de preparo de amostras para remoção de compostos indesejados normalmente são essenciais nos estudos.^{8,34} A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de preparo bastante utilizada.⁷² Essa técnica é baseada na partição diferencial de analitos entre uma amostra líquida e um sorvente sólido, como polímeros de impressão molecular (MIPs) e poliméricos de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), empacotados em um cartucho.^{46,77} Esse sorvente tem a função de reter o analito, enquanto a fase líquida elui os interferentes para o descarte. Uma variação da técnica, é a SPE dispersiva (d-SPE), na qual o sorvente não está empacotado e tem função de adsorver as impurezas diretamente na matriz ou reter o analito.⁷⁸

A derivatização muitas vezes é necessária, principalmente em análises por GC, sendo que no caso da análise de fenóis por GC ela é frequentemente empregada para melhorar a eficiência da análise.^{8,48,73} A derivatização é uma etapa de preparo de amostra em que o analito é quimicamente transformado em outro composto, chamado derivado ou derivatizado, essa etapa serve para modificar algumas propriedades da amostra, mas mantém a relação com composto original permitindo sua identificação e quantificação.^{8,73} A mudança na estrutura visa melhorar volatilidade, estabilidade térmica, detectabilidade, seletividade, formato de pico, retenção cromatográfica e resposta instrumental, corrigindo características desfavoráveis para o sistema cromatográfico.^{8,18,79}

Em GC, a derivatização é frequentemente usada porque muitos compostos orgânicos polares não são suficientemente voláteis, como àqueles que possuem grupos como hidroxila, carboxila, amina, tiol e carbonila, que podem causar forte interação com superfícies ativas da coluna ou do injetor, acarretando picos com baixa resolução.^{8,73} Além disso, compostos polares tendem a apresentar fortes interações intermoleculares, o que dificulta a vaporização, ao converter esses grupos para grupos menos polares, a amostra se torna mais compatível com o sistema da GC.⁷³

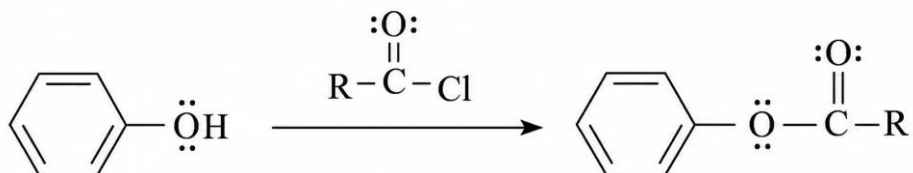
Como exemplo de derivatização pode ser citada a sililação (**Figura 7**) que substitui hidrogênios de grupos como álcoois e fenóis (OH), ácidos carboxílicos (COOH), aminas (NH) e compostos semelhantes por grupos sililados, normalmente trimetilsilil (TMS), com isso, esses grupos tornam-se menos polares e mais voláteis.^{8,73,80} A acilação (**Figura 8**) é outra estratégia importante, nessa reação, os hidrogênios de hidroxilas e aminas, são convertidos em ésteres, amidas ou derivados acilados, melhorando volatilidade, estabilidade e detectabilidade. Portanto, a acilação pode ser útil para álcoois, fenóis, aminas, esteroides e outros compostos contendo grupos polares.⁷³ A alquilação e a esterificação também são muito usadas para ácidos carboxílicos e fenóis. Ácidos carboxílicos livres podem apresentar baixa volatilidade, adsorção e picos com cauda. Ao convertê-los em ésteres metílicos, etílicos ou outros derivados, a análise por GC torna-se mais eficiente. Esse princípio é clássico na análise de ácidos graxos, que frequentemente são convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos antes da análise por GC, o mesmo pode ser feito com fenóis para reduzir polaridade.^{8,80}

Figura 7: Derivatização por sililação



Fonte: o autor

Figura 8: Derivatização por acilação



Fonte: o autor

A derivatização em GC também pode melhorar a seletividade em GC-MS.¹⁷ Ao formar um derivado, o analito passa a apresentar tempo de retenção e espectro de massas característicos.⁸¹ Isso pode facilitar a identificação quando o composto original apresenta baixa resposta ou fragmentação pouco informativa.⁷³ Entretanto, isso gera o espectro do derivado, não da molécula original, portanto, a identificação deve ser feita com padrões derivatizados ou bibliotecas apropriadas.^{8,73}

Para compostos fenólicos, a derivatização em GC é particularmente relevante. Fenóis e clorofenóis possuem grupos hidroxila capazes de formar ligações de hidrogênio e interagir com superfícies ativas. Isso pode causar baixa volatilidade relativa, picos assimétricos e perda de sensibilidade.^{8,54,73} A sililação, a acetilação ou a alquilação podem melhorar significativamente o desempenho cromatográfico. Bisfenóis, como bisfenol A, também podem ser derivatizados para GC-MS, já que possuem grupos fenólicos que reduzem a volatilidade e aumentam a polaridade.^{18,19}

Apesar das vantagens, a derivatização em GC exige controle rigoroso. A reação precisa ser completa, reprodutível e específica. Reações incompletas podem gerar

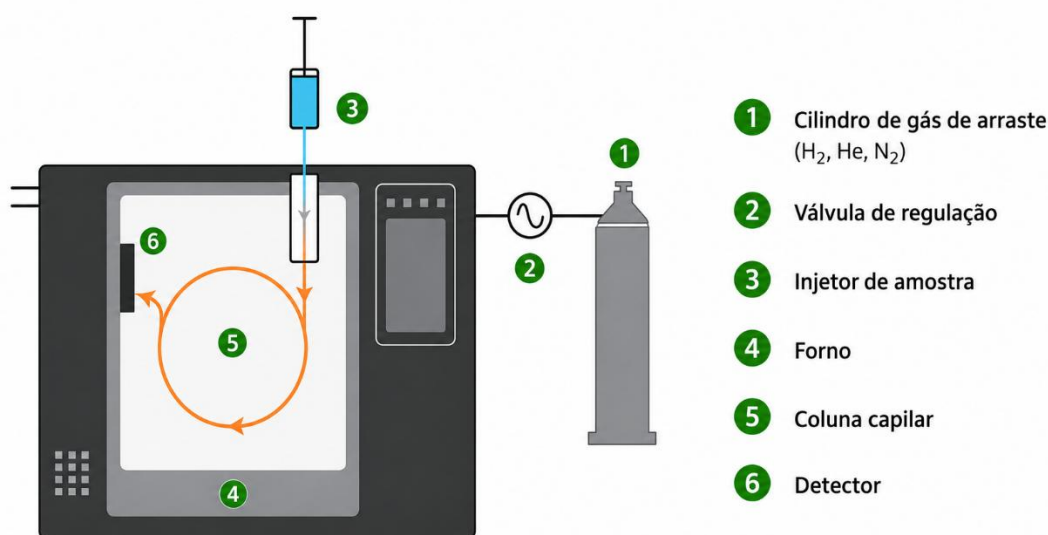
múltiplos picos, correspondentes ao composto não derivatizado, parcialmente derivatizado e totalmente derivatizado.^{8,17,54,56,73} Excesso de reagente pode contaminar o sistema ou interferir no cromatograma, uma vez que volumes elevados podem diminuir a difusão dos derivados ou levar à desativação do reagente por hidrólise competitiva.^{54,56} Umidade, pH inadequado, solvente incompatível, temperatura insuficiente ou tempo de reação inadequado podem prejudicar a eficiência.^{18,56,73} Além disso, alguns derivados são instáveis e precisam ser analisados logo após o preparo.^{18,56,73}

Existe uma ampla gama de metodologias cromatográficas, essa revisão abordará as cromatografias líquida e gasosa, além do preparo de amostras para análises de fenóis em diferentes matrizes ambientais.^{35,36}

4.2.Cromatografias gasosa

A GC (**Error! Reference source not found.**) é primariamente usada para separar compostos voláteis e termicamente estáveis.^{73,82} Nesse sistema, a fase móvel é um gás inerte, denominado de gás de arraste, como hélio, hidrogênio ou nitrogênio, cuja função é transportar os analitos através da coluna sem interagir quimicamente com a amostra.^{73,74} O processo inicia-se no injetor, onde a amostra é introduzida e vaporizada por um bloco metálico aquecido.⁷³ Cabe destacar que a temperatura do injetor deve ser suficiente para a vaporização da amostra, porém evitando a degradação térmica dos analitos de interesse.⁷³ Uma vez vaporizada, a amostra é transportada através da coluna de separação (empacotada ou capilar), cuja temperatura é controlada por um forno que permite operações isotérmicas ou com programação de aquecimento.^{25,73} A separação ocorre devido à volatilidade e a diferença de afinidade com a FE que reveste o interior da coluna e a FM. Compostos mais voláteis eluem mais rapidamente, quando os analitos possuem volatilidades semelhantes, a força de interação com a FE faz com que se movam mais lentamente.⁷³

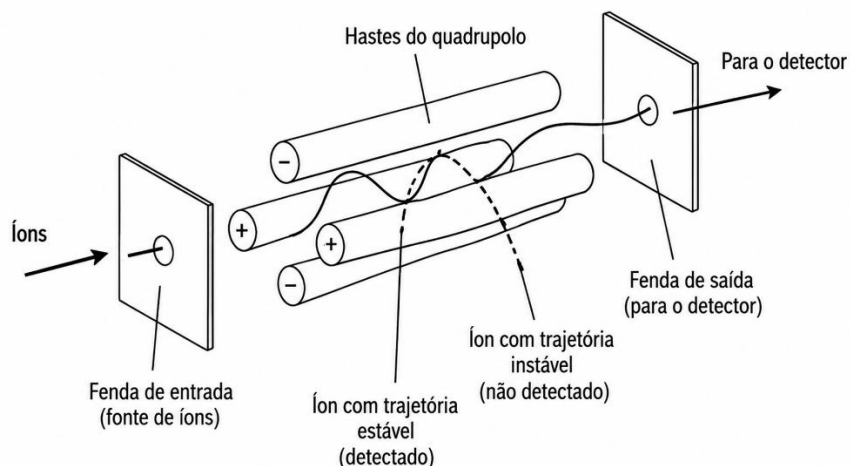
Figura 9: Esquemática do funcionamento da cromatografia gasosa



Fonte: Shimadzu's Fundamental Guide to Gas Chromatography Mass Spectrometry (2020)

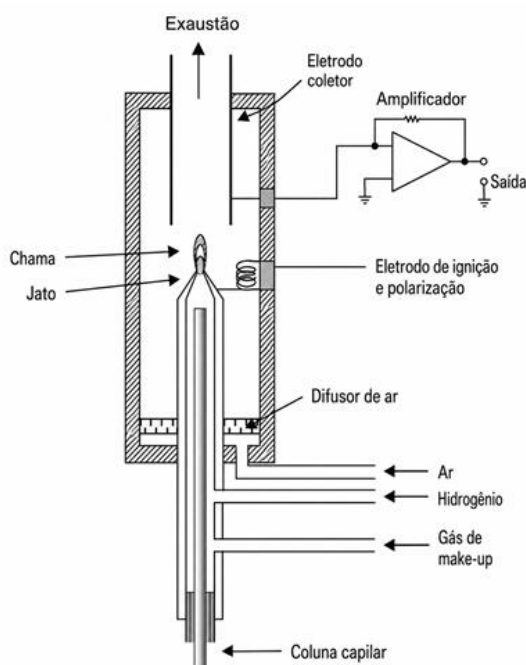
Após a separação cromatográfica, os componentes eluem para o detector, que converte as propriedades físico-químicas em sinais elétricos.^{35,73} A espectrometria de massas (MS) (**Figura 10**), fornece informações seletivas sobre a razão massa/carga e a estrutura da substância através de padrões de fragmentação, que, quando comparados a bancos de dados, permitem a identificação das substâncias.^{35,73} A combinação GC-MS é bastante utilizada para analisar matrizes complexas devido a sua alta sensibilidade e seletividade. Outra opção de detector é o de ionização por chama (FID) (**Figura 11**), que pode ser usado para identificar e quantificar compostos orgânicos, porém possui a desvantagem de ser um método destrutivo e com menor seletividade que a MS.¹⁶

Figura 10: Esquematisação de espectrometria de massas.



Fonte: Nadia Taouatas (2008)

Figura 11: Esquematisação de ionização por chama.



Fonte: Antoine Burel (2017)

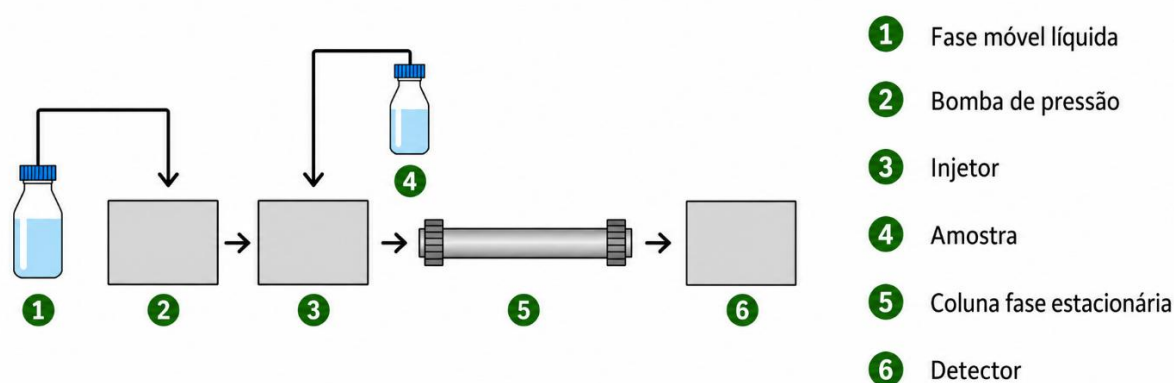
4.3.Cromatografia líquida

A cromatografia líquida (**Figura 12**) possui os mesmos princípios da GC, uma fase móvel, neste caso líquida, transporta os analitos através da fase estacionária.^{35,74} A diferença entre as técnicas é que esta não necessita de vaporização da amostra, tornando-a especialmente adequada para compostos não voláteis ou termicamente sensíveis, evitando a degradação do analito durante a análise.^{35,73} A configuração instrumental mais

relevante é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nesse sistema, bombas de alta pressão forçam a fase móvel a atravessar a coluna, que contém a fase estacionária, a qual é composta por partículas pequenas, possuindo apenas alguns micrômetros (mícrons) de diâmetro, o que aumenta a área de contato com o analito, proporcionando maior eficiência de separação, especialmente para matrizes complexas^{35,82} Em contraste, a LC convencional por não possuir bombas de alta pressão para fase móvel, exige partículas maiores o que resulta numa menor eficiência de separação.^{35,73}

Após a separação na coluna, os analitos são eluídos para o detector, que converte o analito em sinal mensurável.^{73,82} A MS também pode ser utilizada acoplada à HPLC, e assim como na GC, apresenta alta sensibilidade e seletividade. Outro sistema usado comumente é arranjo de diodos/photodiode array (PDA/DAD), que permite detectar a absorção de luz em comprimentos de onda específicos, e são muito eficientes para compostos com cromóforos, como fenóis por exemplo, porém possuem baixa sensibilidade quando comparada com os outros métodos. O detector de fluorescência (FLD), baseado na emissão de luz pelo analito excitado por radiação, também possui alta seletividade e sensibilidade para compostos naturalmente fluorescentes como bisfenóis e esteroides. Estes compostos que possuem mais de um fenol em sua estrutura, com anéis conjugados e elétrons deslocalizados, permitem transições eletrônicas necessárias para que ocorra fluorescência.^{35,36,73,82}

Figura 12: Esquematisação do funcionamento da cromatografia líquida



Fonte: Shimadzu's Fundamental Guide to Liquid Chromatography Mass Spectrometry (2020)

5. Preparo de amostras de matrizes ambientais

O maior desafio ao se trabalhar com compostos fenólicos em matrizes ambientais reside na complexidade da amostra. Essas matrizes apresentam um conjunto de substâncias interferentes e que podem causar dificuldades de detecção de compostos alvos.⁴⁸ Para a aplicação de análises por cromatografia, seja ela líquida ou gasosa, é necessário eliminar os interferentes/supressores de sinal. Para isso, são aplicadas técnicas de preparo de amostras diversas, responsáveis para aumentar sensibilidade e seletividade da técnica empregada.^{48,73}

5.1. Matrizes atmosféricas

Em estudos focados em matrizes atmosféricas, a GC foi utilizada para determinar compostos fenólicos voláteis, semivoláteis ou previamente derivatizados.⁷³ Em Estrasburgo, França, os pesquisadores utilizaram espumas de carvão de silício dopadas com nitrogênio para fazer amostragem passiva de 54 compostos fenólicos, a extração foi feita com ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) com acetona, derivatização e então o *cleanup* por SPE em cartuchos HLB e pré-concentrado por microextração em fase sólida (SPME).¹⁵ A análise foi feita por GC-MS, dentre os compostos identificados havia: monofenóis, halofenóis, nitrofenóis, aminofenóis e metoxifenóis. Os resultados mostram que monofenóis: p-/o-cresol apresentou mediana de 1,6 ng.m⁻³, seguido por m-cresol, com cerca de 1,4 ng.m⁻³, e fenol, com 0,9 ng m⁻³. Compostos halogenados foram inferiores a 0,5 ng.m⁻³. Entre os nitrofenóis, o 2-nitrofenol atingiu mediana de 1,1 ng.m⁻³ e o 5-metil-2-nitrofenol cerca de 1,0 ng⁻³.¹⁵

Outro estudo realizado em Taiyuan e Gaungzhou, China, filtros de quartzo PM_{2.5} foram submetidos à extração ultrassônica com diclorometano/metanol (2:1), centrifugação, secagem a nitrogênio, reconstituição em n-hexano e filtração.⁸⁵ Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas em tandem (GC-MS/MS) em pressão atmosférica para sete alquilfenóis, incluindo butilhidroxianisol (BHA), 4-nonilfenol (4-NP), 4-pentilfenol (4- PeP), 4-n-octilfenol (4-n-OP) e 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol (BHT-OH), sem derivatização.⁸⁵ A concentração total desses alquilfenóis foi de 700,58 pg m⁻³ em Guangzhou e 916,12 pg m⁻³ em Taiyuan, com 4-PeP, 4-NP e BHT-OH como poluentes dominantes. Os limites de detecção variaram de 0,01 a 0,5 ng mL⁻¹ e os limites de quantificação de 0,05 a 1,5 ng mL⁻¹, enquanto as recuperações em amostras fortificadas de PM_{2.5} variaram de 66,39% (4-n-OP) a 122,48% (4-PeP).⁸⁵

Em Vigo, Espanha, um estudo multi-resíduo em filtros PM_{2,5} utilizou extração ultrassônica assistida com hexano/acetona, agitação por vórtice, limpeza dSPE com Florisil, evaporação e reconstituição em acetato de etila, seguida por vaporização com temperatura programada (PTV)-GC-MS/MS para 50 poluentes orgânicos, incluindo bisfenol A (BPA) e bisfenol F (BPF).^{2,51} O Bisfenol A foi o poluente mais predominante, com concentração média de 6180 pg m⁻³. Em um estudo complementar de bioacessibilidade e bio-viabilidade usando amostras, filtros incubados em fluidos biológicos simulados, como fluido lisossomal artificial (ALF), que simula o ambiente interno dos pulmões investigando a bioacessibilidade, e fluido corporal simulado (SBF), mimetizando as propriedades do plasma humano avaliando a biodisponibilidade, foram encontrados frações liberadas de 7600 pg m⁻³ para BPA mostrando bioacessibilidade de 76%.^{2,51} A fração que atravessou a membrana simulada apresentou valores médios de 3140 pg m⁻³ com limites de quantificação variaram de 0,39 pg m⁻³ (musk moskene) a 37 pg m⁻³ (BPA) em ALF e de 0,7 pg m⁻³ (DEP) a 3660 pg m⁻³ (BPA) em SBF, com recuperações entre 75% e 118% para ALF e entre 70% e 123% para SBF.^{2,51}

Por fim, em material particulado proveniente da queima de biomassa em áreas urbanas da China, amostras coletadas em filtros foram extraídas com solvente antes da análise por GC-MS para determinar marcadores moleculares, incluindo traçadores metoxifenólicos da lignina da combustão.^{44,67} A abundância total de fenóis nitrados finos variou de 2,0 a 99,5 µg m⁻³, com fatores de emissão estimados entre 0,75 e 11,1 mg kg⁻¹.⁴⁴ Os limites de detecção para metoxifenóis foram de aproximadamente 0,002 µg mL⁻¹, e as taxas médias de recuperação foram de 84,9% para amostras em filtro, 78,1% para amostras em espumas de poliuretano (PUF) e 80,7% para água de nuvem. Os níveis mais altos de metoxifenóis foram observados durante períodos frios nos quais a combustão de biomassa é mais intensa.⁴⁴

A cromatografia líquida para matrizes atmosféricas é aplicada principalmente a compostos fenólicos e nitroaromáticos presentes em PM e PM_{2,5}, água de nuvem e meio de captura em fase gasosa.^{23,70} Um estudo em Liubliana, Eslovênia, sobre fenóis simples, utilizou filtros de quartzo, seguida da extração com 80% acetonitrila e para superar a baixa ionização desses analitos na espectrometria de massas, foi derivatizado com cloreto de dansila (DnsCl), com isso, fenóis simples ficam marcados, uma vez que o analito alvo tem sua massa molecular aumentada em 234 Da.⁵⁶ Os valores sazonais foram evidentes no inverno, as concentrações foram mais elevadas, correlacionando-se com queima de biomassa doméstica, com o catecol como composto dominante, enquanto na primavera a

maioria dos fenóis ficou abaixo do limite de detecção (LOD).⁵⁶ A análise por LC-MS/MS permitiu quantificar fenóis como fenol, catecol, guaiacol e cresóis, obtendo limites de detecção de 0,03-0,20 ng mL⁻¹ e uma recuperação 50-70%.⁵⁶

Os NACs são cromóforos de alta importância para detecção de carbono marrom (BrC), isso se porque o BrC é definido como uma fração do aerossol orgânico que possui a capacidade de absorver radiação solar, particularmente nas faixas do ultravioleta próximo e da luz visível e os NACs são os principais cromóforos para isso^{23,86}. No estudo em Nanjing, China, os NACs foram coletados em filtros de quartzo, extraídos por três extrações ultrassônicas com metanol, concentrados com nitrogênio, reconstituídos e analisados por LC-MS.²³ A concentração média de nitrofenóis totais foram de 94,00ng.m⁻³, variando de 3,02 a 249,13 ng m⁻³ ao longo do período de 12 dias. Durante os dias de neblina, a média foi de 105,21 ng m⁻³, cerca de 105% maior do que nos dias sem neblina (51,24 ng m⁻³). O 4-nitrofenol (4NP) foi o composto dominante, representando mais de 40% da massa dos cromóforos identificados e contribuindo com mais de 50% para a absorbância do BrC.²³

Um método diferente de análise é cromatografia líquida bidimensional acoplada à espectrometria de onda guia de núcleo líquido quimicamente ativo (2D-LC-CALCW), utilizado em Houston, Texas, EUA.⁴⁹ Essa técnica funciona como uma célula de detecção onde o caminho óptico é extremamente longo (muitas vezes maior que as células UV padrão), isso permite que a luz interaja com a amostra por uma distância maior, o que aumenta drasticamente a sensibilidade do detector.⁶⁹ O estudo obteve resultados nos quais o 4-nitrofenol apresentou a maior razão de mistura média 1,07 partes por trilhão (ppt), seguido pelo 2-metil-4-nitrofenol (0,47 ppt), 2-nitrofenol (0,41 ppt) e 2,4-dinitrofenol (0,27 ppt). Emissões industriais responderam por 83,3% dos nitrofenóis gasosos, com taxa máxima de formação de ácido nitroso (HNO₂) estimada em 13,8 ppt/h.⁴⁹

No Monte Tai, China, um estudo sobre NACs utilizou filtros para PM_{2,5} e PUF para retenção de fase gasosa foram utilizados como amostradores.⁷⁰ A extração dos filtros se deu por banhos ultrassônicos com metanol e os PUFs extraídos via ultrassom com metanol, enquanto amostras de água de nuvem foram coletadas diretamente e concentradas antes de UHPLC-MS.⁷⁰ As partículas apresentaram médias sazonais de 7,3 a 27,1 ng m⁻³, a fase gasosa variou de 18,3 a 70,6 ng m⁻³ e a água de nuvem apresentou concentrações de 168,4 a 438,5 µg L⁻¹.⁷⁰ Das partículas, 4-nitrofenol e ácidos nitrosalicílicos dominaram, enquanto na fase gasosa e aquosa, 4-nitrofenol e 2,4-

dinitrofenol foram majoritários. As taxas médias de recuperação foram de 84,9% para filtros, 78,1% para PUF e 80,7% para água de nuvem.⁷⁰

5.2. Solos, sedimentos, areia e lodo de esgoto

Para matrizes sólidas e semissólidas, os métodos de cromatografia gasosa exigem a extração de amostras com alto teor orgânico e, em certas situações, a derivatização dos compostos, a fim de aumentar a volatilidade e otimizar a resposta instrumental.^{17,80} No caso do lodo de esgoto coletado em uma estação de tratamento em Campinas, Brasil, a fração sólida passou por extração ultrassônica com hexano/diclorometano, enquanto a fração aquosa foi submetida à extração líquido-líquido (LLE), seguida de análise por GC-MS.⁶⁰ Entre os fenólicos detectados, destacaram-se cresóis, fenol e pentaclorofenol com recuperações relatadas para compostos voláteis variando entre 102 e 119% ($\text{LOQ} < 4 \mu\text{g kg}^{-1}$), para compostos semivoláteis entre 86 e 97% ($\text{LOQ} < 20 \mu\text{g kg}^{-1}$) e o traçador específico 2,4,6-triclorofenol apresentou recuperação de 92%.⁶⁰ Para isômeros de nonilfenol e outros alquilfenóis em esgoto e lodo no Delta do Rio das Pérolas, China, a água residual foi processada por SPE e o lodo por extração líquido-sólido (SLE) assistida por ultrassom, com posterior limpeza em coluna.⁷² A análise por GC-FID/MS permitiu separar 10 isômeros de nonilfenol, esse acoplamento usa de comutação de fluxo, separando parte do gás para cada detector, uma vez que FID é destrutivo, as concentrações variaram de 0,50 a 5,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água residual e de 0,13 a 24,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em lodo.⁷² As taxas de recuperação variaram de 70,82 a 110,12% para água residual e de 72,82 a 114,12% para lodo, estando dentro dos parâmetros de conformidade da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (70-130%).⁷²

Em solos industriais de Guangzhou, China, absorventes orgânicos de radiação ultravioleta (UVAs), incluindo homosalate, BP-3 e UV-329 (Octrizol), foram extraídos em banho ultrassônico com acetona/n-hexano e analisados por GC-MS, exibindo concentrações de 5,87 a 76,1 ng g^{-1} e recuperações individuais para esses UVAs variaram entre 89,6 e 109%.⁵⁸

Um estudo que determinou 14 ácidos fenólicos em solos agrícolas na China, utilizou de um protocolo de extração alcalina com hidróxido de sódio (NaOH), incluindo agitação e ultrassom, seguido de acidificação para precipitar ácidos húmicos e centrifugação.⁴⁰ Os extratos foram analisados por HPLC-MS resultando em valores de recuperação de 80,54-107,0% com limites de detecção variando entre 0,003 mg L^{-1} a

0,239 mg L⁻¹.⁴⁰ Outra técnica de análise de solos foi empregada em 21 províncias chinesas diferentes, foram analisados solos agrícolas e urbanos.⁵⁰ A extração foi feita por ASE utilizando metanol/acetona acidificado, combinando purificação in-cell e análise por UPLC-MS/MS.⁵⁰ Foram encontrados 12 bisfenóis com BPA, BPF e bisfenol P (BPP) tendo peso seco de 1,66,0, 212,9, 78,2 ng g⁻¹ respectivamente, com LOD de 0,01-0,39 ng g⁻¹ e recuperação de 80-120%.⁵⁰

Métodos baseado na abordagem QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* ou rápido, fácil, efetivo, robusto e seguro) têm se mostrado fundamentais para simplificar a extração de contaminantes em matrizes sólidas complexas, como areia, solos e sedimentos, substituindo métodos tradicionais mais longos e dispendiosos.⁸⁷ O estudo em areia marinha de Tenerife, Ilhas Canárias, processou 5 g de amostra com uma mistura de 10 mL de acetonitrila e 10 mL de tampão ácido (McIlvaine, pH 3,5), com a adição de 0,4 g de Ácido Etilenodiamino Tetra-acético (EDTA) para quelar íons metálicos presentes na areia, minimizando interferências da matriz e melhorando a recuperação de analitos sensíveis, como trimetoprima.⁸⁷ Neste estudo, 16 poluentes orgânicos emergentes (EOPs), incluindo fármacos, hormônios, fenóis e filtros UV, foram analisados por UHPLC-MS/MS.⁸⁷ Compostos como cafeína, oxibenzona e BPA foram detectados em 100% das amostras, com concentrações significativamente maiores na zona intertidal úmida em comparação com a zona seca, por exemplo, oxibenzona alcançando 10,236 ng g⁻¹ na areia úmida e BPA variando de 0,201 ng g⁻¹ (seca) a 5,105 ng g⁻¹ (úmida). Os LODs foram muito baixos, entre 0,026 e 0,441 ng g⁻¹.⁸⁷

A análise de antioxidantes fenólicos sintéticos (SPAs) no um estudo em solos alagados da bacia do Lago Dongting, China, foi empregada um extração sequencial, na qual a aplicação sucessiva de diferentes solventes ou misturas de solventes sobre a mesma amostra sólida (como solo ou sedimento) alcançam uma recuperação alta de diversos analitos que possuem propriedades físico-químicas distintas.²⁴ Inicialmente, 1,0 g de solo foi submetido a duas extrações com acetonitrila via ultrassom (30 min cada). Em seguida, o solo residual foi extraído mais duas vezes com uma mistura de diclorometano e n-hexano (3:1, v/v).²⁴ A detecção e quantificação foram realizadas por UHPLC-MS/MS com um sistema de triplo quadrupolo. A concentração total média foi de 147 ng g⁻¹.²⁴ Os compostos predominantes foram o Ir1010 (Irganox 1010) e o 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT). Coletivamente, Ir1010, Ir1076 e BHT representaram mais de 95% da carga total de SPAs.²⁴ Quando esses SPAs sofrem transformações devido a processos biológicos,

químicos ou términos, são chamados de Produtos de Transformação (TPs) esses apresentaram uma concentração mediana de 127 ng g⁻¹, sendo o BHT-quinol o mais abundante, indicando que o BHT sofre transformações significativas mediadas por microrganismos e influenciadas pelo pH do solo.²⁴

5.3. Matrizes aquosas

Estudos em amostragem de águas subterrâneas, superficiais, marinhas e em esgoto Dongying, China, seguido de LLE, derivatização e GC-MS para nove alquilfenóis C4-C9 e BPA, esse estudo atingiu limites de detecção de 0,002-0,006 µg L⁻¹ e recuperação de 68-122%, tendo 4-nonifenol e BPA aparecido em todas as amostras de água.⁷⁹

Em outro método baseado em derivatização, a acetilação *in-vial* foi combinada com SPME-GC-MS para nove análogos de bisfenol em 19 amostras de água coletadas na Galícia, Espanha, e no Porto, Portugal, incluindo água de nascente, rio, mar, torneira, esgoto, porto, piscina e irrigação. A acetilação e a extração foram realizadas no mesmo frasco, reduzindo o manuseio da amostra antes da análise por GC-MS. BPA composto mais frequente com 13 da 19 amostras e concentrações de até 1,65 µg L⁻¹ e bisfenol E (BPE) atingiu os maiores valores sendo 3,48 µg L⁻¹ em uma amostra de nascente¹⁸

Análises de água do mar para diclorofenóis, tricolor fenóis e tetracolor fenóis foram realizadas com SPME eletroassistida (EE-SPME), na qual se utiliza de um campo elétrico externo para promover migração eletrostática de compostos ionizáveis, com revestimento de piperazina, a técnica aumenta significativamente a eficiência e seletividade, auxiliando a migração de fenóis clorados em direção a fibra revestida, atingindo limites de detecção de 0,8-5 ng L⁻¹ e recuperação de 84-117%.³³ Outro método baseado em revestimento utilizado para rios e esgoto, é a fibra de nanocompósito de polipirrol dissulfeto de molibdênio-grafeno, para determinação de fenóis, clorados, metilados e nitro-substituídos atingindo limites de 5,0 a 8,8 ng L⁻¹ e recuperação de 89,6-103,3%.²¹

Microextrações líquido-líquido assistida por ar (AALLME) foram incorporadas em análises de fenol, naftóis, 4 -clorofenol, o-cresol, 2-nitrofenol e 2-nitroso-1-naftol de águas de nascente, águas residuais de mina de cobre e águas residuais municipais. Após a análise por GC-FID, foram encontrados valores de limites entre 0,23-0,56 ng mL⁻¹ e recuperação 63-84%.³ Outro estudos no Tabriz, Irã, no qual utilizaram de GC-FID os pesquisadores coletaram amostras de água de torneira, subterrânea, reservatórios, chuva,

neve, fonte e águas residuais municipais e petroquímica. No método utilizado, o sorvente foi gerado diretamente na amostra, retendo fenóis-alvos antes da eluição. Utilizando um sorvente sólido incorporado com CO₂ para dSPE, o método atingiu fatores de enriquecimento de 410-435 e recuperação de 82-87% e limites de detecção entre 0,29-0,41 ng mL⁻¹.⁸⁸ Outro estudo que utilizou uma abordagem diferente, a técnica de *headspace* foi aplicada, esse termo se refere a fase gasosa ou de vapor presente acima de uma amostra líquida ou sólida em um recipiente hermeticamente fechado, a microextração por gota única em headspace (HS-SDME) baseia-se em dois processos principais: primeiro, ocorre a transferência de massa dos analitos, neste caso fenóis, da solução aquosa para o *headspace*; em seguida, os analitos migram do vapor para a gota de solvente orgânico suspensa.⁵⁴ No estudo em questão, os analitos foram derivatizados *in situ* por acetilação na solução aquosa, tornando-os mais voláteis e facilitando sua transferência para a gota de solvente posicionada no *headspace*, que foi suportada por um disco magnético fixado na tampa do frasco, esse disco é essencial para estabilizar a gota de solvente, permitindo a formação de gotas maiores.⁵⁴ Essa prática alcançou resultados que incluem a determinação de fenol, metilfenóis, clorofenóis e permitindo a separação de 15 fenóis acetilados em uma corrida de GC-FID de 8 minutos, com limites de detecção de 2,1-4,5 µg.L⁻¹.⁵⁴

Na região de Opole, Polônia, um que utilizou MI-SPE combinado HPLC com detector de fotodiodos (HPLC-PDA) para identificação de BPA, 2-fenilfenol, tert-octilfenol e nonilfenol, o arranjo de fotodiodo possibilita a identificação de compostos comparando os tempos de retenção e os espectros de absorção UV (ex: 210-400 nm) das amostras com padrões de referência. BPA e 2-fenilfenol (2-PP): Foram detectados em todas as amostras de água analisadas.¹⁹ As concentrações de BPA variaram entre 0,011- 1,046 µg mL⁻¹ e o 2-PP apresentou concentrações entre 0,020-0,410 µg mL⁻¹ e taxas de recuperação de 104% e 103,2% respectivamente.¹⁹ Em Wuhan e Hubei, China, também usaram SPE para processar filtros de águas de rios, lagos e torneiras antes de HPLC-FLD. Foram estudados 5 bisfenóis, entre eles BPA, BPF, BPB, BPE e bisfenol AF (BPAF) que apresentaram 78,6-112% e limites de detecção de 0,077-0,225 ng mL⁻¹.⁷⁶

Em alguns casos, MIP são aplicados quando se requer reconhecimento seletivo de compostos fenólicos estruturalmente relacionados, criando sítios de ligações específicos durante síntese.⁸⁹ No caso de bisfenóis, MIP magnéticos de dupla template foram acoplados antes de HPLC-UV, combinando seletividade, estrutura porosa e separação magnética, com limites de detecção de 0,22-0,85 µg L⁻³.⁸⁹ Em águas residuais industriais,

MIPs termo-magnéticos de dupla template atuaram como sorventes MSPE antes da HPLC-DAD para fenol, clorofenóis e alquilfenóis, apresentando recuperações de 72-120% e limites de detecção de 0,10-0,36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em matrizes contendo surfactantes, sais e corantes.⁹⁰

Técnicas de microextração também são aplicadas para reduzir consumo de solvente e aumentar pré-concentração.^{3,18,91,92} Com o intuito de reduzir o consumo de solventes orgânicos e otimizar a fase de pré-concentração, diversas metodologias de microextração têm sido exploradas.⁹² Como exemplo disso existe a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) mediada por ácido, que se fundamenta na formação *in situ* de solventes eutéticos profundos com propriedades hidrofóbicas.⁹² Avaliações analíticas dessa estratégia indicaram LOD de 0,03 a 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A eficiência de recuperação oscilou entre 86,9-105,0%, com fatores de enriquecimento situados entre 29 e 32. Ao analisar amostras ambientais na China, a metodologia conseguiu detectar BPA em concentrações de 0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em águas fluviais e 0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em águas lacustres, além de identificar 0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-heptilfenol no Rio Weihe.⁹²

Em uma investigação paralela realizada no Rio de Janeiro, o método foi aprimorado estabelecendo-se proporções exatas de solventes: 856 μL de acetonitrila atuando como dispersor e 1297 μL de diclorometano como extrator, associados a um tempo bastante reduzido de agitação em vórtex (4,77 segundos).⁹³ Esse arranjo gerou LOD consideravelmente baixos, na casa de 2 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, com taxas de recuperação variando de 60-120%. A aplicação em matrizes hídricas fluminenses apontou concentrações globais de 0,005 a 150 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.⁹³ Destacam-se os altos níveis encontrados em efluentes brutos municipais, onde o bisfenol S (BPS) chegou a 18,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e o BPA atingiu o pico de 150 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.⁹³

Uma terceira alternativa descrita é a microextração sólido-líquido-sólido (SLSC-ME), que empregou o polímero termorresponsivo P(MMA-co-NIPAM) para capturar um conjunto de bisfenóis (BPA, BPB, BPF, BPAF e BPZ). Os parâmetros de validação mostraram valores de recuperações gerais de 44%-77% e LOQ de 0,68-3,01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.⁹⁴

O desenvolvimento de métodos analíticos envolve diversas etapas cruciais, englobando desde a amostragem e extração até a derivatização, cleanup e detecção final. É essencial que o pesquisador avalie e defina os procedimentos mais apropriados para cada caso, garantindo que a metodologia escolhida seja perfeitamente compatível com os analitos de interesse e com a natureza específica da matriz ambiental investigada.

6. Conclusão e perspectivas futuras

A presença de compostos fenólicos no meio ambiente tem sido frequentemente associada tanto a fontes naturais quanto a atividades antrópicas, como processos industriais, combustão, agricultura, descarte de efluentes e uso de produtos contendo derivados fenólicos. Nos estudos analisados, esses compostos foram relatados em diferentes matrizes ambientais, incluindo águas, solos, sedimentos, lodos, areia marinha, material particulado atmosférico e fase gasosa, o que evidencia sua capacidade de distribuição entre compartimentos ambientais distintos. Essa distribuição está relacionada a propriedades como volatilidade, polaridade, persistência e afinidade por matéria orgânica ou material particulado.

As técnicas cromatográficas gasosas e líquidas, associadas a diferentes detectores, mostraram-se relevantes para a caracterização e quantificação de compostos fenólicos em matrizes ambientais, cada uma delas apresentando diferentes desafios para serem analisadas corretamente. De modo geral, a cromatografia líquida mostrou-se especialmente adequada para compostos mais polares, termicamente instáveis ou de menor volatilidade, pois não exige vaporização da amostra e, em muitos casos, reduz a necessidade de derivatização. Por outro lado, a cromatografia gasosa foi aplicada com bons resultados para compostos mais voláteis, semivoláteis ou previamente derivatizados, embora geralmente demande maior atenção ao preparo da amostra, sobretudo quando os analitos apresentam alta polaridade ou baixa estabilidade térmica.

Observou-se também o aumento de desenvolvimento de métodos de análise para poluição de fenóis no ambiente demonstrando interesse da academia acerca do monitoramento destes compostos. A otimização de processos analíticos abre portas para estudos mais avançados sobre a toxicidade dos compostos fenólicos em organismos vivos caminhando para a mitigação dos impactos desses poluentes.

7. Referencias

- 1 S. C. Cunha, R. Ferreira, I. Marmelo, L. R. Vieira, P. Anacleto, A. Maulvault, A. Marques, L. Guilhermino and J. O. Fernandes, *Science of the Total Environment*, DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.155814.
- 2 J. Sánchez-Piñero, N. Novo-Quiza, J. Moreda-Piñeiro, S. Muniategui-Lorenzo and P. López-Mahía, *Anal. Chim. Acta*, 2023, **1280**, 341862.

- 3 A. Abbasalizadeh, M. R. Afshar Mogaddam, S. M. Sorouraddin and M. A. Farajzadeh, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2024.112100.
- 4 A. Cecinato, A. Bacaloni, P. Romagnoli, M. Perilli and C. Balducci, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*, 2022, preprint, DOI: 10.1007/s11356-022-21531-0.
- 5 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil, <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>, (accessed 12 June 2026).
- 6 R. Ladeia Ramos, V. Rezende Moreira and M. C. Santos Amaral, *Academic Press*, 2024, preprint, DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119772.
- 7 K. Prabhu, S. J. Malode, R. M. Kulkarni and N. P. Shetti, *Environ. Technol. Innov.*, DOI:10.1016/j.eti.2021.102029.
- 8 L. Nollet and L. De Gelder, .
- 9 M. Castillo, D. Puig and D. Barceló, in *Journal of Chromatography A*, 1997, vol. 778, pp. 301–311.
- 10 L. T. Dias Cappelini, O. D. Ogunbiyi, V. Guimarães Ferreira, C. Cuchimaque Lugo, M. B. Perez, M. Monem, F. George, P. Gardinali, D. M. Bagner and N. Quinete, *J. AOAC Int.*, DOI:10.1093/jaoacint/qsaf012.
- 11 N. L. Mhlongo, M. O. Akharamé, O. Pereao, I. S. Human and B. O. Opeolu, *Frontiers in Toxicology*, DOI:10.3389/FTOX.2023.1269601/PDF.
- 12 M. Zhu, M. Huang, G. Gao, X. Liu, S. Cai, W. Zhao, C. Hu, X. Gu and W. Zhang, *Atmos. Pollut. Res.*, 2026, **17**, 102847.
- 13 W. Liu, M. Xie, X. Hao, Q. Xu, X. Jiang, T. Liu and M. Wang, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2021.105963.
- 14 C. Wang, Z. Liu, H. Chang, J. Zhang, H. Li and Z. Li, *Food Chem.*, DOI:10.1016/j.foodchem.2026.148527.
- 15 D. Khoury, S. Chimjarn, O. Delhomme and M. Millet, *Environ. Int.*, 2026, **207**, 110056.
- 16 M. C. Bruzzoniti, C. Sarzanini and E. Mentasti, 2000, preprint, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00838-4.
- 17 R. Liu, J. L. Zhou and A. Wilding, *J. Chromatogr. A*, 2004, **1022**, 179–189.
- 18 H. Zulfikar, M. Llompарт, N. Montero, A. Duque-Villaverde and D. Fabbri, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2025.466453.
- 19 M. Pasek, A. Poliwoda and P. P. Wiczorek, *Desalination Water Treat.*, 2021, **242**, 56–63.

- 20 S. S. Darade and N. N. Bandela, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2017, **7**, 1–8.
- 21 T. Liang, M. Luo, L. Shi, H. Yang and G. Yang, *Talanta Open*, DOI:10.1016/j.talo.2025.100400.
- 22 R. G. Dolatto, I. Messerschmidt, B. Fraga Pereira, R. Martinazzo and G. Abate, *Talanta*, 2016, **148**, 292–300.
- 23 C. Gu, S. Cui, X. Ge, Z. Wang, M. Chen, Z. Qian, Z. Liu, X. Wang and Y. Zhang, *Environ. Res.*, DOI:10.1016/j.envres.2022.113255.
- 24 M. Ma, M. Gao, Z. Zhao, S. Li, Y. Si, L. Wei, Y. Ge, Y. Wang, F. Li, B. Li, C. Liu, F. Ge and H. Sun, *Environmental Pollution*, DOI:10.1016/j.envpol.2025.127198.
- 25 L. Algar, M. D. Sicilia and S. Rubio, *Anal. Chim. Acta*, DOI:10.1016/J.ACA.2024.342688.
- 26 W. Guo, H. Tao, Q. Shuai and L. Huang, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2023.108564.
- 27 A. Abbasalizadeh, M. R. Afshar Mogaddam, S. M. Sorouraddin and M. A. Farajzadeh, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/J.MICROC.2024.112100.
- 28 S. Ndwabu, M. Malungana and P. Mahlambi, *Clean (Weinh.)*, DOI:10.1002/clen.202200404.
- 29 A. Stolecka, M. Koziarska, E. Szalińska and A. Gruszecka-Kosowska, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, DOI:10.1016/j.ecoenv.2025.119201.
- 30 Z. Tang, H. Zhang, R. Wang, C. Wang, Y. Zhang and M. Yang, *J. Environ. Sci. (China)*, 2025, **157**, 186–196.
- 31 A. R. Mohd. Adil Tahseen, DOI:10.5281/ZENODO.14416079.
- 32 J. Marques dos Santos, S. C. Barbosa, J. L. de Oliveira Arias and E. G. Primel, *Anal. Chim. Acta*, DOI:10.1016/j.aca.2025.344703.
- 33 J. Wang, W. Zhang, H. Chen, Q. Ding, J. Xu, Q. Yu, M. Fang and L. Zhang, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2023.463847.
- 34 T. T. N. Nguyen and C. Baduel, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2023.464287.
- 35 DOI:10.5281/zenodo.13935296.
- 36 View of A Brief Review on Different Chromatography Techniques.
- 37 E. Ogata, V. D. Pham, I. Kasuga and H. Kato, *J. Hazard. Mater.*, 2025, **497**, 139773.

- 38 O. Macar, T. Kalefetoğlu Macar, K. Kınalıoğlu, K. Çavuşoğlu and E. Yalçın, *Scientific Reports* 2026, DOI:10.1038/S41598-026-52683-5.
- 39 F. Ali Ahmad and D. A. Salam, *Mar. Pollut. Bull.*, DOI:10.1016/j.marpolbul.2026.119679.
- 40 J. Cheng, C. Zhou, Y. Xie, M. Wang, C. Zhou, X. S. Li, Y. D. Du and F. Lu, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 14939–14944.
- 41 I. Jasicka-Misiak, H. Kukhtenko, Y. Konechnyi, L. Ivanauskas, M. Marksas, J. Brindza and O. Kukhtenko, *Molecules*, DOI:10.3390/molecules31101579.
- 42 Estimation of Hazardous Phenolic Compounds in Industrial... - Google Acadêmico, https://scholar.google.com/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Estimation+of+Hazardous+Phenolic+Compounds+in+Industrial+Wastewater&btnG=, (accessed 4 June 2026).
- 43 S. M. Geib, T. R. Filley, P. G. Hatcher, K. Hoover, J. E. Carlson, M. D. M. Jimenez-Gasco, A. Nakagawa-Izumi, R. L. Sleighter and M. Tien, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 12932–12937.
- 44 X. Wang, R. Gu, L. Wang, W. Xu, Y. Zhang, B. Chen, W. Li, L. Xue, J. Chen and W. Wang, *Environmental Pollution*, 2017, **230**, 405–412.
- 45 Y. Wu, X. Xu, C. P. R. McCarter, N. Zhang, M. A. Ganzoury, J. M. Waddington and C. F. de Lannoy, *Science of the Total Environment*, DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.153579.
- 46 G. F. Abu-Alsoud and C. S. Bottaro, *Talanta*, DOI:10.1016/j.talanta.2020.121727.
- 47 R. Ladeia Ramos, V. Rezende Moreira and M. C. Santos Amaral, *J. Environ. Manage.*, 2024, **351**, 119772.
- 48 I. Paun, L. F. Pascu, V. I. Iancu, F. Pirvu, T. Galaon and F. L. Chiriac, *Environments* 2024, Vol. 11, Page 117, 2024, **11**, 117.
- 49 M. Ahmed, B. Rappenglueck, L. Ganranoo and P. K. Dasgupta, *Chemosphere*, 2023, **338**, 139499.
- 50 Y. Xu, A. Hu, Y. Li, Y. He, J. Xu and Z. Lu, *Chemosphere*, DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.130232.
- 51 J. Sánchez-Piñero, N. Novo-Quiza, J. Moreda-Piñeiro, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo and P. López-Mahía, *Environ. Res.*, DOI:10.1016/j.envres.2022.114195.
- 52 F. S. Vom Saal and L. N. Vandenberg, *Endocrine Society*, 2021, preprint, DOI: 10.1210/endo/bqaa171.

- 53 P. Bajpai, *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 2018, 465–491.
- 54 K. R. Noone, A. K. K. V. Pillai, A. Jain and K. K. Verma, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2026.117742.
- 55 E. Preda, M. M. Mincea, C. Ionaşcu, A. Valentin Botez and V. Ostafe, *Environmental Engineering and Management*, 2018, vol. 17.
- 56 M. Ogrizek, A. Kroflič and M. Šala, *Chemosphere*, DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.135313.
- 57 Y. Xu, T. Ding, Q. Zhu, L. Tao, S. S. Liu, L. Hu and C. Liao, *Environ. Res.*, 2024, **262**, 119920.
- 58 Y. Lyu, G. Li, Y. He, Y. Li and Z. Tang, *Science of the Total Environment*, DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.157383.
- 59 J. M. Santana, S. V. B. Fraga, M. C. K. Zanatta, M. R. Martins and M. S. G. Pires, *Heliyon*, DOI:10.1016/j.heliyon.2021.e06771.
- 60 J. M. Santana, S. V. B. Fraga, M. C. K. Zanatta, M. R. Martins and M. S. G. Pires, *Heliyon*, 2021, **7**, e06771.
- 61 E. Lucci, J. González-Sálamo, A. Gentili and J. Hernández-Borges, *Mar. Pollut. Bull.*, DOI:10.1016/j.marpolbul.2025.118143.
- 62 S. Wang, Z. Huo, J. Gu and G. Xu, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 31766–31775.
- 63 X. Zhao, Y. Zheng, S. Hu, W. Qiu, J. Jiang, C. Gao, J. Xiong, H. Lu and F. Quan, *J. Hazard. Mater.*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125047.
- 64 Y. Chen, H. Xie, M. Junaid, N. Xu, Y. Zhu, H. Tao and M. Wong, *Science of the Total Environment*, DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.150752.
- 65 D. Sadutto, V. Andreu, T. Ilo, J. Akkanen and Y. Picó, *Environmental Pollution*, DOI:10.1016/j.envpol.2020.116353.
- 66 S. Wang, Z. Huo, J. Gu and G. Xu, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 31766–31775.
- 67 I. S. Shavrina, K. O. Sukhanov, N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov and A. T. Lebedev, *Molecules*, DOI:10.3390/molecules31101636.
- 68 A. Tubić, M. Lončarski, S. Maletić, J. M. Jazić, M. Watson, J. Tričković and J. Agbaba, *Water (Switzerland)*, DOI:10.3390/w11112358.
- 69 K. Sakakibara, M. Taira, K. Nagatomi, G. Kuriyama, S. I. Ohira and K. Toda, *Environmental Science: Atmospheres*, 2022, **2**, 1108–1119.
- 70 M. Li, X. Wang, Y. Zhao, P. Du, H. Li, J. Li, H. Shen, Z. Liu, Y. Jiang, J. Chen, Y. Bi, Y. Zhao, L. Xue, Y. Wang, J. Chen and W. Wang, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022, **127**, e2022JD037130.

- 71 S. Wang, Z. Ma, J. Zhang, W. Jiao, Z. Qin, Q. Yuan, C. Xie, W. Wu and P. C. Wilson, *Water (Switzerland)*, DOI:10.3390/w14081258.
- 72 L. Liu, J. Zhang, Y. Zhao and X. Ning, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2025.465717.
- 73 *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) C10G-E080*, .
- 74 Techniques and Practice of Chromatography Raymond P. - Google Acadêmico, https://scholar.google.com/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Techniques+and+Practice+of+Chromatography+Raymond+P.&btnG=, (accessed 10 June 2026).
- 75 *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) C10G-E080*, .
- 76 W. Hou, Y. Q. Zhu, Y. J. Yang and Q. W. Yu, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2025.466055.
- 77 G. Zhao, C. Wang, Q. Wang, Z. Wang, C. Wang and Q. Wu, *Talanta*, DOI:10.1016/j.talanta.2024.126822.
- 78 Z. Shi, W. Liu, T. Mao, F. Yin, Z. Chen, C. Chen and Y. Sun, *J. Chromatogr. A*, DOI:10.1016/j.chroma.2025.466572.
- 79 H. Yin and T. Zhou, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, DOI:10.1016/j.cjac.2022.100112.
- 80 C. A. Valdez, E. P. Salazar and R. N. Leif, *Sci. Rep.*, DOI:10.1038/s41598-022-05463-w.
- 81 T. Faludi, A. Vasanits-Zsigrai, G. Záray and I. Molnár-Perl, *Microchemical Journal*, 2015, **118**, 45–54.
- 82 DOI:10.5281/zenodo.15334364.
- 83 DCtech - Entendendo o sistema de um Cromatógrafo Gasoso (CG) -, <https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa-cg/>, (accessed 13 June 2026).
- 84 Como funciona a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC, High Performance Liquid Chromatography)?
- 85 F. Wang, X. Chen, H. Li, B. Huang, Y. He and Z. Cai, *Atmos. Environ.*, DOI:10.1016/j.atmosenv.2023.119928.
- 86 T. Tang, B. Xu, H. Tao, T. Huo and H. Wang, *Toxics 2025, Vol. 13, Page 124*, 2025, **13**, 124.
- 87 E. Lucci, J. González-Sálamo, A. Gentili and J. Hernández-Borges, *Mar. Pollut. Bull.*, DOI:10.1016/j.marpolbul.2025.118143.

- 88 A. Mardani, M. A. Farajzadeh, M. Nemati and M. R. Afshar Mogaddam, *Anal. Chim. Acta*, DOI:10.1016/j.aca.2023.342062.
- 89 S. hui Huo, M. Qin, X. Zhang, P. Zhou, J. Liu, X. Yao, Z. Han, Z. Zhu, Y. Feng, Z. Wang and X. Lu, *Chemical Engineering Journal*, DOI:10.1016/j.cej.2025.161987.
- 90 H. Zhao, H. Li, W. Lu, S. Fu, D. Zhu, S. Cao, L. Chen and J. Li, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2026.117862.
- 91 Y. Wu, Z. Gu, W. Wei, R. Xu, Y. Qian and X. Wang, *Sep. Purif. Technol.*, DOI:10.1016/j.seppur.2025.132024.
- 92 K. Zhang, J. Wang, R. Guo, Q. Nie and G. Zhu, *Food Chem.*, DOI:10.1016/j.foodchem.2024.138425.
- 93 R. Coutinho, M. T. Gomes Vianna and M. Marques, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2022.107636.
- 94 X. Chen, L. Wei, Q. Liu and J. Zhao, *Microchemical Journal*, DOI:10.1016/j.microc.2021.106538.