

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

CAMILA RODRIGUES DA SILVA

**Amostragem passiva de poluentes orgânicos
hidrofóbicos em ambientes aquáticos como
ferramenta de monitoramento ambiental**

Versão corrigida

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
02/02/2022

CAMILA RODRIGUES DA SILVA

**Amostragem passiva de poluentes orgânicos
hidrofóbicos em ambientes aquáticos como
ferramenta de monitoramento ambiental**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Jorge Cesar Masini

São Paulo
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S586a Silva, Camila Rodrigues da
Amostragem passiva de poluentes orgânicos hidrofóbicos em ambientes aquáticos como ferramenta de monitoramento ambiental / Camila Rodrigues da Silva. - São Paulo, 2022.
261 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Masini, Jorge Cesar

1. Amostragem passiva em água. 2. Contaminantes orgânicos hidrofóbicos. 3. Amostradores monofásicos. 4. Membrana de Silicone. 5. Membrana de EVA. I. T. II. Masini, Jorge Cesar, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Amostragem passiva de poluentes orgânicos hidrofóbicos em ambientes aquáticos como ferramenta de monitoramento ambiental"

CAMILA RODRIGUES DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências - no Programa de Química.

Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
(Orientador e Presidente)

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. João Vicente de Assunção
FSP - USP

Prof. Dr. Jose Eduardo Bevilacqua
CETESB

Dra. Marta Condé Lamparelli
CETESB

SÃO PAULO
17 de maio de 2022

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jorge Cesar Masini pela orientação, pela paciência e confiança durante esses anos. Pela oportunidade que me foi concedida de fazer esse doutorado.

À minha família, aos meus pais, por acreditarem e incentivarem, pelo apoio em todos os momentos.

Ao Carlos Alberto M. Souza pelo companheirismo e apoio incondicional.

À Dra. Maria Yumiko Tominaga pela confiança, incentivo, e inúmeras contribuições ao longo desse trabalho.

À Quím. Neusa Akemi Niwa pelo apoio e autorização da realização desse trabalho no Setor de Química Orgânica.

À Dra. Maria Inês Zanoli Sato por apoiar o projeto e pelo incentivo ao desenvolvimento profissional dos funcionários.

Ao Dr. Gilson Alves Quinágua pelo incentivo aos estudos, pelas contribuições e principalmente pela amizade de tantos anos.

Aos colegas da Divisão de Amostragem da CETESB, Carlos Jesus Brandão, Alex Miranda, Cláudio Santos Sorc, Elimar de Jesus Melo, José Victor Pires, Renan Lourenço e Venicio Pedro Ribeiro pela disposição e apoio para as amostragens em campo.

Aos amigos do Setor de Química Orgânica da CETESB, Américo Tomio, Carlos Barbosa, Daniel Plascak, Eliete Gomes, Fátima Simão Cardoso, Jéssner Peixoto, José Reinaldo, Katy Vigiani, Leandro Sarmiento, Liria Yuri, Maíra Mendes, Marcos Gualberto e Vera Moura pela colaboração e contribuições diárias ao desenvolvimento desse trabalho, além das amizades de tantos anos.

Aos colegas do setor de Hidrologia, Luís Altivo Carvalho e Sérgio Rodrigues Mendes, pelo apoio na instalação dos amostradores e na obtenção dos dados da estação de monitoramento automática.

Aos tantos outros colegas da CETESB pelas valiosas contribuições em diferentes etapas desse trabalho, em especial à Adriana Castilho, Daniela Dayrell, Ivo Freitas, Francisco Jorge Ferreira, Francisco José Viana e Robson Leocádio.

Aos amigos do Instituto de Química da USP, especialmente à Thalita Guedes, Samara Tessinari e Érico Pereira.

À CETESB e ao Fehidro pelos recursos financeiros.

RESUMO

Silva, C. R. **Amostragem passiva de poluentes orgânicos hidrofóbicos em ambientes aquáticos como ferramenta de monitoramento ambiental**. 2022. 261p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Existe uma crescente demanda para a avaliação das concentrações de Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) na água, os quais incluem os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Os POPs são contaminantes ambientais ubíquos presentes no ar, solo e água. Devido à hidrofobicidade dos POPs, a detecção de níveis traços de suas frações dissolvidas na água é um desafio quando se utiliza a amostragem pontual convencional. Além disso, essa técnica representa apenas uma “fotografia” dos níveis de contaminantes do momento específico da coleta. A amostragem passiva é uma alternativa à amostragem de água tradicional, fornecendo níveis médios de concentração integrados ao longo de semanas ou meses, a partir dos poluentes acumulados no amostrador durante o período de exposição. Nesse contexto, amostradores passivos monofásicos estão se tornando mais aceitos como um método para medir concentrações de COHs dissolvidas em água (C_w), uma vez que as C_w são mais relevantes do que as concentrações totais para avaliação de risco. No presente estudo, foi avaliada uma membrana de EVA comercialmente disponível (para uso odontológico), comparada à membrana de silicone (SR), como amostrador passivo monofásico para monitorar compostos hidrofóbicos em água. Os compostos alvo foram quatro classes de POPs: dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos (PCDFs), bifenilas policloradas (PCBs), incluindo os congêneres “dioxin-like”, e éteres difenilicos polibromados (PBDEs). Os coeficientes de partição polímero-água (K_{pw}) determinados pelo método de cosolvente e calibração cruzada foram, na média, 1,0 unidade logartítmica maior no EVA do que na SR. Os coeficientes de difusão (D_p) estimados pela técnica de “empilhamento das membranas” foram, na média, 2 ordens de grandeza menores no EVA do que no polímero SR. Mesmo com essas diferenças nas propriedades dos polímeros, o modelo teórico de resistência à transferência de massa confirmou que o processo de absorção para os compostos

testados foi controlado pela camada limite de água, permitindo assim o uso de Compostos Referência de Desempenho (PRCs) para estimar as taxas de amostragem *in-situ*. Além disso, ambos os polímeros foram testados em uma região antropizada (Riacho Grande, São Paulo, Brasil) apresentando desempenhos de sorção semelhantes para tempos de exposição em campo de 3 e 6 meses. Tanto o EVA quanto o SR são úteis para amostragem passiva de água, porém as diferenças nos K_{pw} 's entre os polímeros resultam em tempos menores para atingir o equilíbrio para a SR. Isso pode ser uma vantagem para o EVA, pois seus K_{pw} 's mais altos significam maiores tempos para atingir o equilíbrio, maior capacidade de absorção e, portanto, uma maior massa absorvida do contaminante até que o amostrador atinja o equilíbrio, principalmente para compostos que atingem o equilíbrio relativamente mais rápido ($\log K_{ow} < 5$). Além do que, os tempos mais longos para atingir o equilíbrio para o EVA mantêm este amostrador por mais tempo na fase linear de absorção e a concentração média ponderada pelo tempo somente pode ser avaliada nesta fase, quando os compostos ainda não atingiram o equilíbrio. A seleção do polímero apropriado a ser empregado depende dos objetivos de amostragem.

Palavras-chave: Amostragem passiva em água, Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos, Poluentes Orgânicos Persistentes, Amostradores monofásicos, Membrana de Silicone, Membrana de EVA

ABSTRACT

Silva, C. R. **Passive water sampling for hydrophobic organic pollutants as an environmental monitoring tool**. 2022. 261p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

There is a growing demand in assessing concentrations of Hydrophobic Organic Contaminants (HOCs) in the water, which include the Persistent Organic Pollutants (POPs). POPs are ubiquitous environmental contaminants in air, soil, and water. Due to POPs' hydrophobicity, detecting trace levels of their dissolved fractions in water is challenging when conventional approaches are employed, in addition this technique represents only a “snapshot” of the contaminant levels at a specific point in time. Passive sampling is an alternative to traditional water sampling, providing average concentration levels integrated over weeks or months by accumulating the pollutants in the sampler during the deployment period. In this context, single-phase passive samplers are becoming more accepted as devices for measuring freely dissolved HOCs concentrations in water (C_w), since the C_w are more relevant than the total concentrations for risk assessment. In the present study, we evaluated a commercially available EVA membrane (for odontological use), comparatively to Silicone Rubber (SR), as a single-phase passive sampler to monitor hydrophobic compounds in water. The target compounds were four classes of POPs: polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs), polychlorinated biphenyls (PCBs), including the "dioxin-like" congeners, and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Polymer-water partition coefficients (K_{pw}) determined by cosolvent, and cross calibration methods were on average 1,0 log units higher in EVA than in SR. The diffusion coefficients (D_p) estimated by the film-stacking technique were on average 2 orders of magnitude lower in EVA than in SR polymers. Even with these differences in the properties of the polymer, the theoretical model of mass transfer resistance confirmed that the uptake process of the compounds tested was water boundary layer controlled, allowing the use of Performance Reference Compounds (PRCs) to estimate *in-situ* sampling rates. Besides, both polymers were tested in an anthropized region (Riacho Grande, São Paulo, Brazil) showing similar sorption performances for a field exposure time of 3 and 6 months. Both EVA and SR are useful for passive water sampling, however the differences in K_{pw} 's between polymers result in lower times to attain equilibrium for SR.

This may be an advantage for EVA, because their higher K_{pw} 's means higher times to attain equilibrium, higher absorption capacity and hence a higher absorbed mass contaminant until the sampler attain equilibrium, mainly for compounds that reach equilibrium relatively faster ($\log K_{ow} < 5$). In addition, the longer times to attain equilibrium for EVA maintain this sampler longer in the linear phase of absorption and the time-weighted average concentration may only be assessed in this phase, when the compounds have not yet reached equilibrium. Selection of the appropriate polymer to be employed relies on the sampling objectives.

Keywords: Passive water sampling, Hydrophobic Organic Contaminants, Persistent Organic Pollutants, Single-Phase samplers, Silicone membrane, EVA membrane

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resultados de Dioxinas e Furanos e PCBs no Reservatório Rio Grande	61
Tabela 3.2. Concentração de PCB Σ (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) em espécies de peixes ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ peso úmido)	62
Tabela 5.1. Misturas metanol-água utilizadas para equilibrar os polímeros Altesil e EVA	72
Tabela 5.2. Congêneres de PCB utilizados como PRCs e seus respectivos K_{ow} , K_{pw} e concentrações utilizadas	79
Tabela 5.3. Tempos e volumes de água e metanol utilizados na fortificação das membranas.....	80
Tabela 5.4. Condições experimentais do HRGC/HRMS para as diferentes classes de compostos analisadas	95
Tabela 5.5. Razão teórica da abundância de íons de isótopos para compostos policlorados (PCDD/Fs e PCBs).....	96
Tabela 5.6. Razão teórica da abundância de íons de isótopos para compostos polibromados (PBDEs)	97
Tabela 5.7. Variação máxima do padrão de verificação em relação à curva analítica	102
Tabela 5.8. Limites de recuperação dos padrões de extração nas amostras	102
Tabela 6.1. Propriedades dos compostos e coeficientes de difusão medidos	105
Tabela 6.2. Parâmetros de regressão obtidos para as classes de compostos combinadas (PCDD/F, PCB e PBDE).....	108

Tabela 6.3. Parâmetros de regressão da correlação $\log D_p$ -VM calculadas separadamente para as classes de compostos PCDD/Fs, PCBs e PBDEs	109
Tabela 6.4. Propriedades dos compostos para determinação do coeficiente de partição, K_{pw} 's obtidos através do método de cossolvente para membrana Altesil e erro padrão associado.....	122
Tabela 6.5. Coeficientes de partição silicone-água de PCBs obtidos nesse estudo e por Smedes (SMEDES, 2018).....	124
Tabela 6.6. Propriedades dos compostos para determinação do coeficiente de partição, K_{pw} 's obtidos através do método de cossolvente para membrana EVA e erro padrão associado.....	125
Tabela 6.7. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} e $\log K_{pw}$ - MM para a membrana Altesil.....	128
Tabela 6.8. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} e $\log K_{pw}$ - MM para a membrana EVA.....	129
Tabela 6.9. Coeficientes de partição polímero-água (K_{pw} 's) e coeficientes de partição polímero-polímero obtidos através do método de calibração cruzada para as membranas Kinner e EVA.....	137
Tabela 6.10. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} e $\log K_{pw}$ - MM para a membrana Altesil.....	142
Tabela 6.11. Coeficientes angulares obtidos do método de cossolvente para os congêneres de PCBs para os polímeros Altesil e EVA.....	145
Tabela 6.12. Tempo para alcançar 95% do equilíbrio ($t_{0,95\ eq}$) em dias (d) ou anos (a) para alguns compostos (PCBs PRCs) nas membranas Altesil e EVA (δ_p 1,0 mm) em duas condições de turbulência da água (δ_w 20 μ m e 500 μ m)	151

Tabela 6.13. Período de exposição dos amostradores passivos nos pontos de coleta para teste de performance de absorção	160
Tabela 6.14. Massas e propriedades físicas dos polímeros utilizados	160
Tabela 6.15. Taxas de amostragens, B e volume de água extraída estimados para um composto de massa molar de 300 g.mol^{-1} , e a constante B obtida para os três amostradores passivos, nos dois pontos de coleta	161
Tabela 6.16. Graus de equilíbrio alcançados (DEQ) para o PCB-28 com os três amostradores passivos	167
Tabela 6.17. Concentrações médias ponderadas em pg.L^{-1} obtidas com os três amostradores passivos nos dois pontos de coleta	171
Tabela 6.18. PCBs indicadoras detectadas na amostragem passiva e amostragem pontual no Ponto 1.....	177
Tabela 6.19. Soma das concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PBDEs estimadas em água e sedimento nos dois pontos amostrados no Reservatório Rio Grande.....	181
Tabela 6.20. Somatória das concentrações de PCDD/Fs e PCBs em equivalente tóxico estimadas em água e sedimento nos dois pontos amostrados no Reservatório Rio Grande	182
Tabela 6.21. Comparação das concentrações dissolvidas em água encontradas através de amostragem passiva entre o presente estudo e outros estudos publicados	185

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.1. Processo de contaminação de POPs do meio ambiente e seres vivos.
Fonte: adaptado de (WATERS CORPORATION, 2007).25
- Figura 1.2. Estimativa de bioconcentração e biomagnificação de POPs em partes por milhão (ppm) em organismos vivos. Fonte: Elaborada pelo autor.26
- Figura 1.3. Estrutura molecular genérica das dioxinas, furanos, PCBs, PBDEs e PBB-153.....34
- Figura 2.1. Visão geral esquemática da distribuição da concentração dos analitos dentro e fora da membrana. Fonte: adaptado de (HUCKINS; PETTY; BOOIJ, 2006).....37
- Figura 2.2. Diferentes fases do processo de absorção, onde N = quantidade em massa absorvida pelo amostrador, C_w = concentração do analito na água, R_s = taxa de amostragem da água no estágio inicial de exposição, t = tempo de exposição, K_{pw} = coeficiente de partição amostrador-água e m_p = massa do amostrador40
- Figura 2.3. Perfil de absorção de um analito e dissipação de um PRC com K_{ow} (coeficientes de partição octanol-água) similares44
- Figura 2.4. Fração de PRCs retidos como função do $\log K_{pw}$ dos respectivos PRCs. N_0 é a quantidade inicial fortificada e N é a quantidade após exposição46
- Figura 2.5. a) Dispositivo de membrana semipermeável (SPMD), b) SPMD montada para exposição47
- Figura 2.6. a) Representação esquemática da montagem das membranas limitante e receptora no dispositivo Chemcatcher®, b) as 3 peças em teflon constituintes do dispositivo, c) Chemcatcher® montado para exposição 48

Figura 2.7. Alguns exemplos de dispositivos de microextração em fase sólida (SPME)	49
Figura 2.8. Membranas de silicone montadas para exposição em campo	50
Figura 3.1. Estrutura molecular dos polímeros utilizados como amostradores passivos: a) polidimetilsiloxano e b) etileno acetato de vinila	53
Figura 3.2. Bacia Hidrográfica do Alto Tiête	56
Figura 3.3. Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo com suas classificações	57
Figura 3.4. Reservatório Rio Grande, parte do Sistema Billings	57
Figura 3.5. Pontos de monitoramento no Sistema Billings. Fonte: (CETESB, 2019)	60
Figura 3.6. Pontos selecionados para coleta de peixe. Fonte: (SILVA <i>et al.</i> , 2019)	63
Figura 5.1. Esquema do método de empilhamento de membranas para estimar o coeficiente de difusão dentro do polímero	69
Figura 5.2. Imediações do ponto RGDE02030, com o sistema de transposição ao fundo	75
Figura 5.3. Imediações do ponto RGDE02900, com a Rodovia Anchieta ao fundo	76
Figura 5.4. Barco utilizado nas coletas	77
Figura 5.5. Representação das membranas cortadas, tamanhos em mm.	78
Figura 5.6. Esquema da montagem do dispositivo de amostragem utilizado. Fonte: adaptado de (SMEDES; BOOIJ, 2012)	81
Figura 5.7. Instalação do amostrador passivo com os três tipos de membranas no ponto 1	82
Figura 5.8. Instalação do amostrador passivo com os três tipos de membranas no ponto 2	82
Figura 5.9. Garrafa de <i>Van Dorn</i> de descida horizontal	87
Figura 5.10. Pegador de <i>Van Veen</i> para coleta de sedimento superficial	88

Figura 5.11. Fluxograma do procedimento analítico adotado para análise simultânea de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs e PBB em uma dada amostra	92
Figura 5.12. Exemplo de um cromatograma obtido para o composto 2,3,7,8-TCDD com as 2 massas monitoradas (M e M+2) e seu respectivo padrão interno isotopicamente marcado $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD eluindo no mesmo tempo de retenção.....	98
Figura 6.1. Perfis de concentração modelados e obtidos experimentalmente para os congêneres PCB-28 e PCB-189 no polímero EVA; e PBDE-28 e PBDE-183 no polímero Altesil	104
Figura 6.2. Coeficientes de difusão estimados versus massa molar para as membranas Altesil e EVA	107
Figura 6.3. a) $\log D_p$ versus volume molecular para EVA; b) $\log D_p$ versus volume molecular para Altesil	109
Figura 6.4. Regressão linear dos coeficientes de difusão no polímero EVA versus volume molecular para as diferentes classes de compostos.....	110
Figura 6.5. Regressão linear dos coeficientes de difusão no polímero Altesil e Kinner versus volume molecular para as diferentes classes de compostos ...	110
Figura 6.6. Comparação da mobilidade de dois congêneres de PCDD/Fs em relação às posições orto-substituídas	113
Figura 6.7. Comparação da mobilidade de quatro congêneres de PCBs com cinco cloro-substituições (1 orto, 2 metas, 2 paras).....	115
Figura 6.8. Comparação da mobilidade de três congêneres de PBDE com quatro bromo-substituições, sendo o anel aromático superior idêntico entre eles, e no segundo anel aumenta o número de orto-substituições	116
Figura 6.9. Comparação dos coeficientes de difusão estimados versus massa molar entre o presente estudo e estudos anteriores	117

Figura 6.10. Regressão linear para obtenção dos coeficientes de partição (K_{px}) para o PCB-118 em função da fração molar de metanol para as membranas de Altesil e EVA através do método de cossolvente.....	125
Figura 6.11. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos através do método de cossolvente para o polímero Altesil versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as diferentes classes de compostos	127
Figura 6.12. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos para o polímero EVA versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as PCBs	128
Figura 6.13. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos para o polímero Altesil versus A) $\log K_{ow}$ e B) massa molar.....	130
Figura 6.14. Comparação do $\log K_{pw}$ modelado para os congêneres de PCB por Smedes <i>et al.</i> (SMEDES <i>et al.</i> , 2009) e o presente estudo. A linha tracejada representa a razão de 1:1	131
Figura 6.15. Comparação dos coeficientes de partição obtidos para a membrana Kinner e Altesil para PCDD/Fs, PBDEs e PCBs não mostrados na figura, no entanto, apresentaram o mesmo comportamento	139
Figura 6.16. Porcentagem de absorção dos contaminantes pelas membranas EVA, Altesil e Kinner no equilíbrio durante o experimento de calibração cruzada. As setas indicam o aumento da massa molar.....	140
Figura 6.17. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos através do método de calibração cruzada para o polímero EVA versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as diferentes classes de compostos.....	143

Figura 6.18. Diferenças entre os valores de $\log K_{pw}$ obtidos através do método de cossolvente e método de calibração cruzada.....	144
Figura 6.19. Relação da resistência a transferência de massa ($\log l$) na camada limite de água (δ_w 20 μm e 500 μm) e nos três polímeros estudados com \log K_{ow} das PCDDs, PCDFs, PCBs e PBDEs	149
Figura 6.20. Aspecto das membranas após 90 dias de exposição no ponto 1 (esquerda), e ponto 2 (direita)	162
Figura 6.21. Frações retidas de PRC experimentais e modeladas através de NLS não ponderado versus $\log (K_{pw}/M-047)$, no ponto 2 (3 meses), para as membranas Kinner e Altesil.....	164
Figura 6.22. Concentração livre dissolvida (C_w) detectada pelos três amostradores passivos no Ponto 1, para os tempos de exposição de 3 e 6 meses ..	175
Figura 6.23. Correlações das concentrações estimadas em água através da amostragem passiva (esquerda), e correlações de K_d do sedimento com K_{ow} (hidrofobicidade) dos compostos (direita)	180
Figura 6.24. Distribuição espacial das concentrações dissolvidas em água (C_w) em $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ das $\Sigma\text{PCDD}/\text{Fs}$, ΣPBDEs e ΣPCBs nos pontos de amostragem do Reservatório Rio Grande. Notar a escala diferente para as concentrações de ΣPCBs	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COHs – Compostos Orgânicos Hidrofóbicos

C_w – Concentração dos COHs dissolvidas em água

D_p – coeficiente de difusão dos COHs no polímero

D_w – coeficiente de difusão dos COHs na água

DEQ – grau de equilíbrio dos COHs alcançado entre o amostrador e a água

EVA – Etileno acetato de vinila

GC/MS – Cromatografia a gás acoplada à espectrômetro de massas

GC/ECD – Cromatografia a gás com detetor por captura de elétrons

GC/HRMS – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas de alta resolução

I_o – Impedância ou resistência total à transferência de massa

I_p – Resistência à transferência de massa no polímero

I_w – Resistência à transferência de massa na água

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

K_{pw} – Coeficiente de partição amostrador passivo-água

K_d – Coeficiente de partição sedimento-água

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

PAHs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic aromatic hydrocarbons*)

PBBs – Bifenilas polibromadas (*Polybrominated biphenyls*)

PBDEs – Éteres difenílicos polibromados (*Polybrominated diphenyl ethers*)

PCBs – Bifenilas policloradas (*Polychlorinated biphenyls*)

dl-PCBs – *dioxin-like* bifenilas policloradas

PCDDs – Dibenzo-*para*-dioxinas policloradas ou “Dioxinas” (*Polychlorinated dibenzo-para-dioxins*)

PCDFs – Dibenzofuranos policlorados ou “Furanos” (*Polychlorinated dibenzofurans*)

PCDD/Fs – Dioxinas e Furanos

PDMS – Polidimetilsiloxano

POM – Polioximetileno

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes (*Persistent organic pollutants*)

PRCs – Compostos referência de performance

R_s – Taxa de amostragem de água

SPMD – Dispositivo de membrana semipermeável

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SR – membrana de silicone (*silicone rubber*)

TEF – Fator de equivalência tóxica

TEQ – Somatória em fator de equivalência tóxica

U.S. EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

WBL – Camada limite de água (*Water boundary layer*)

SUMÁRIO

1. Introdução	24
1.1. Poluentes orgânicos hidrofóbicos	29
2. Amostragem passiva em água	36
2.1. Princípios da amostragem passiva	36
2.2. Amostragem cinética e no equilíbrio	39
2.3. Calibração <i>in situ</i> das taxas de amostragem	43
2.4. Tipos de amostradores.....	46
3. Escolha dos polímeros para amostragem passiva	52
3.1. Área de estudo	55
4. Objetivos	64
5. Parte experimental	66
5.1. Materiais utilizados.....	66
5.2. Limpeza das membranas	67
5.3. Determinação dos coeficientes de difusão.....	68
5.4. Determinação dos coeficientes de partição pelo método de cossolvente ..	71
5.5. Determinação dos coeficientes de partição pelo método polímero-polímero (calibração cruzada)	73
5.6. Amostragem em campo	74
5.6.1. Pontos de amostragem e localização	74
5.6.2. Preparo, coleta e análise dos amostradores passivos.....	78
5.6.2.1. Preparo das membranas	78
5.6.2.2. Fortificação das membranas com PRCs (compostos referência de performance)	79

5.6.2.3. Amostragem passiva	80
5.6.2.4. Controle da qualidade da amostragem passiva	84
5.6.2.5. Análise dos amostradores passivos	85
5.6.3. Coleta de água bruta e sedimento	86
5.6.4. Análise das amostras de água bruta	88
5.6.5. Análise das amostras de sedimento	89
5.7. Métodos de análise	90
5.7.1. Etapas preparativas das amostras	91
5.7.2. Preparo dos suportes para colunas de purificação dos extratos	92
5.7.3. Análise instrumental.....	94
5.7.3.1. Análise qualitativa	95
5.7.3.2. Análise quantitativa.....	99
6. Resultados e discussão	103
6.1. Determinação dos coeficientes de difusão	103
6.2. Determinação dos coeficientes de partição pelo método de cossolvente	118
6.3. Determinação dos coeficientes de partição pelo método polímero-polímero (calibração cruzada)	133
6.4. Implicações para amostragem passiva	147
6.5. Amostragem em campo	154
6.5.1. Tratamento dos dados e controle e garantia da qualidade analítica...	154
6.5.2. Tratamento dos dados da amostragem passiva	156
6.5.3. Cálculo das concentrações dos analitos dissolvidas em água (C_w)	160
6.5.4. Avaliação dos resultados das amostragens de campo	174

6.5.5. Perfil das concentrações dissolvidas em água	181
7. Conclusões	190
8. Referências bibliográficas	195
APÊNDICES	219
SÚMULA CURRICULAR	262

1. Introdução

Diversos compostos orgânicos são introduzidos diariamente no meio ambiente por meio de atividades antropogênicas. Muitos desses compostos apresentam como característica não se degradar facilmente, como consequência permanecem por anos ou décadas no meio ambiente, e por essa razão alguns deles são denominados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), como por exemplo, as bifenilas policloradas (PCBs), as dioxinas e furanos (PCDD/Fs) e os éteres difenílicos polibromados (PBDEs). Esses poluentes ainda podem se concentrar em organismos vivos, sendo bioacumulativos com capacidade de biomagnificação através da cadeia alimentar e com potencial de causar efeitos adversos na saúde humana e na vida selvagem (FIEDLER, 2000). Os riscos apresentados por essas classes de compostos orgânicos são extensamente descritos na literatura (BRODY *et al.*, 2007; KROENKE *et al.*, 2021; MAQBOOL *et al.*, 2016; MREMA *et al.*, 2013; SCHECTER *et al.*, 2003; WHITE; BIRNBAUM, 2009). A exposição aos poluentes orgânicos pode levar a sérios efeitos à saúde, incluindo certos tipos de câncer, defeitos congênitos, sistema imunológico e reprodutivo disfuncional, maior suscetibilidade a doenças e danos ao sistema nervoso central e periférico (WERNER; HITZFELD, 2012).

Alguns compostos orgânicos provenientes de atividades industriais, como por exemplo as PCBs e/ou Pesticidas Organoclorados, não são mais produzidos ou utilizados atualmente, porém esses poluentes ainda podem ser detectados em muitos compartimentos ambientais de todas as regiões do planeta, incluindo áreas remotas árticas (MACDONALD *et al.*, 2000) devido à persistência (baixa taxa de degradação) e por apresentarem a capacidade de migrar a longas distâncias, processo conhecido como destilação global (WANIA; MACKAY, 1996).

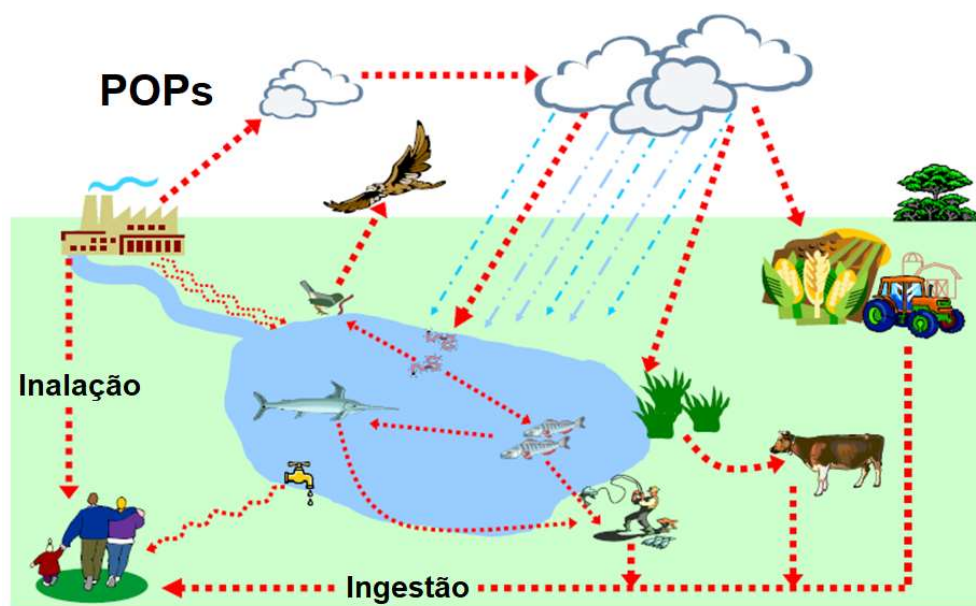


Figura 1.1. Processo de contaminação de POPs do meio ambiente e seres vivos. Fonte: adaptado de (WATERS CORPORATION, 2007).

As águas naturais estão suscetíveis a contaminação pelos poluentes orgânicos pelo ar, percolação do solo, lixiviação e aplicações práticas na agricultura e indústria (Figura 1.1). Entretanto alguns desses compostos apresentam baixa solubilidade em água, dessa forma denominados compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs), sendo grande parte da contaminação acumulada no sedimento, material particulado suspenso e no carbono orgânico dissolvido (SMEDES, 1994). Devido a sua natureza lipofílica, os COHs estão fortemente associados ao conteúdo lipídico de organismos vivos que habitam o ambiente aquático, sendo o consumo de peixe uma das principais rotas de exposição aos seres humanos (TÖRNKVIST *et al.*, 2011; UNEP, 2003). Nesse contexto, as concentrações dissolvidas em água são melhores previsores da biodisponibilidade de um contaminante, as quais podem potencialmente resultar em bioconcentração e bioacumulação (figura 1.2), sendo estas frações uma das vias responsáveis pela exposição e potencial risco à saúde humana e ambiental ao invés da concentração total (KRAAIJ *et al.*, 2003). Por essa razão as frações dissolvidas

podem ser muito mais relevantes para avaliação de risco (REICHENBERG; MAYER, 2006).

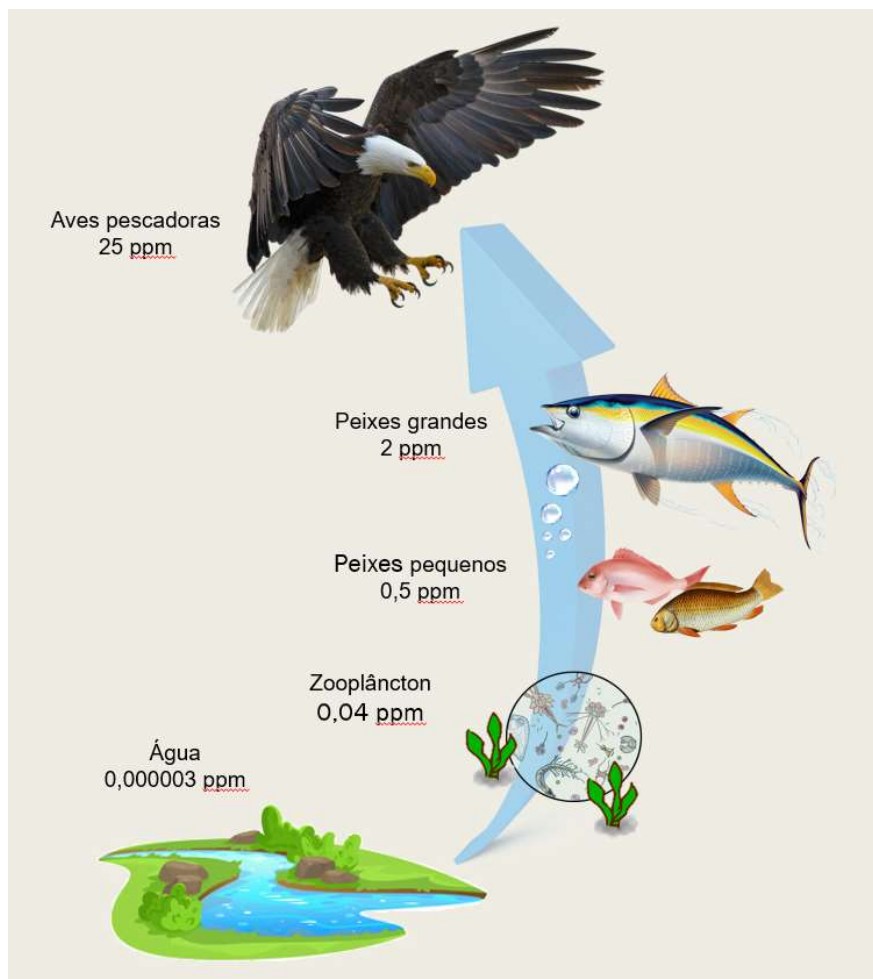


Figura 1.2. Estimativa de bioconcentração e biomagnificação de POPs em partes por milhão (ppm) em organismos vivos. Fonte: Elaborada pelo autor.

O conhecimento dos níveis de contaminação desses poluentes em águas, as técnicas adequadas de monitoramento e o transporte dos poluentes no meio ambiente são de fundamental importância dentro de programas de monitoramento ambiental para subsidiar ações de controle, estabelecer padrões de qualidade ambiental, fiscalizar potenciais fontes de poluição e ainda verificar o atendimento às regulamentações vigentes para monitoramento de águas.

A quantificação convencional e/ou tradicional de contaminantes hidrofóbicos em águas é realizada por coletas pontuais (também conhecida por *grab sampling*) e envolve a coleta de um volume determinado de amostra em um momento específico em seções predefinidas do corpo d'água. Todavia esse tipo de amostragem apresenta algumas desvantagens em termos de custos e representatividade amostral. Geralmente a coleta pontual representa a concentração total dos contaminantes, devido a presença de material particulado, coloides e carbono orgânico dissolvido, aos quais os contaminantes orgânicos podem estar associados. Além do que as concentrações dissolvidas são geralmente extremamente baixas e difíceis de serem quantificadas por técnicas cromatográficas disponíveis comercialmente e/ou mais utilizadas em laboratórios de monitoramento ambiental (por exemplo: GC/MS ou GC/ECD). Sendo necessário em alguns casos a coleta e extração de grandes volumes de água acima do típico 1 litro para alcançar os limites de quantificação do procedimento analítico, o que torna a análise muitas vezes impraticável. Adicionalmente, esse tipo de amostragem representa somente a presença pontual de contaminantes do momento da coleta, não fornecendo informações sobre concentração de contaminantes que variam com o tempo, de modo que episódios de descarga de contaminantes podem ser perdidos nesse tipo de amostragem (ISO, 2011).

Neste contexto, técnicas de amostragem passiva capazes de estimar a concentração de poluentes foram desenvolvidas nas últimas décadas. O conceito de amostragem passiva para uso em meio ambiente foi desenvolvido na década de 1980, e a instalação dos amostradores em campo para propósitos de pesquisa iniciou-se na década de 1990. A partir de então os amostradores passivos passaram a ser estudados em vários locais do mundo para monitorar concentrações de

contaminantes na coluna d'água, solo, água intersticial de sedimento e no ar (BURGESS, 2012).

Amostradores passivos podem ser definidos como um dispositivo que acumula compostos químicos de interesse via difusão passiva a partir do meio ambiente, e o acúmulo é proporcional ao tempo de exposição do dispositivo. E quando utilizados em água os amostradores passivos coletam informações sobre a concentração dissolvida dos contaminantes (ALVAREZ, 2013). O amostrador passivo utilizado para monitorar poluentes em água evita muitos dos problemas apresentados pela coleta convencional, pois a amostragem passiva é realizada *in situ* pela exposição de um polímero orgânico à água sem a necessidade da coleta de grandes volumes de amostra, sendo a técnica simples e barata, não apresentando a necessidade de equipamentos mecânicos com fornecimento de energia elétrica para sua operação. Com métodos de calibração apropriados (por exemplo uso de composto referência de desempenho), é possível estimar *in situ* as taxas de amostragem (volumes de água extraídos pelo amostrador por unidade de tempo) e calcular as concentrações médias ponderadas em função do tempo para os compostos químicos dissolvidos durante o tempo de exposição (BOOIJ; SMEDES, 2010). Dependendo do tipo de amostrador, das características do composto de interesse, das condições ambientais durante a coleta e do tempo de exposição, a amostragem pode ser integrativa (a acumulação é proporcional à concentração na água e ao tempo de exposição) ou pode alcançar o equilíbrio (ZABIEGALA *et al.*, 2010).

A maior vantagem dos amostradores passivos é o acúmulo/concentração de POPs não polares atingindo fatores de enriquecimento/equilíbrio da ordem de 10^4 a $> 10^6$ (ADAMS *et al.*, 2007). Isto significa que, por exemplo, 2 g de polietileno (PE) concentra o equivalente a 20 – 2000 L de água, o que em uma análise convencional

seria o volume a ser coletado e analisado em laboratório. Dependendo da vazão do corpo d'água o volume amostrado pode ser maior ou menor. Quanto maior o volume amostrado maior o fator de concentração dos compostos-alvo sendo, portanto, possível alcançar baixos níveis de detecção dos compostos a serem analisados, com menores incertezas quanto aos resultados reportados e menor preocupação com contaminação dos brancos de análise.

1.1. Poluentes orgânicos hidrofóbicos

Muitos COHs estão inclusos na lista de poluentes prioritários da diretiva da União Europeia para água (EU, 2021), da lei americana que regula as descargas de poluentes em água (US EPA, 2021c), e da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo (STOCKHOLM CONVENTION, 2020). O Brasil assinou a Convenção de Estocolmo em maio de 2001 e teve o texto aprovado pelo Decreto Legislativo nº 204/04 e ratificado pelo Decreto nº 5472/05 (BRASIL, 2005b).

No Brasil, existem regulamentações para monitoramento da qualidade de águas superficiais, subterrâneas e de consumo humano que incluem a maioria dos POPs pesticidas e PCBs listados na Convenção de Estocolmo (BRASIL, 2005a, 2008, 2011) mas não incluem Dioxinas (PCDDs), Furanos (PCDFs), dioxin-like PCBs (dl-PCBs), éteres difenílicos polibromados (PBDEs) e as bifenilas polibromadas (PBBs), apesar de outros países já terem incluído uma ou todas estas substâncias na lista de substâncias prioritárias para avaliação de águas superficiais, solo, sedimento ou em organismos aquáticos (CANADÁ, 2021; CCME, 2021; EU, 2014; NWQMS, 2021; US EPA, 2021b, d). Em 2016, foi incluso na lista Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo, valores de prevenção e de intervenção para

Dioxinas e Furanos, lista adotada no Estado de São Paulo para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição (BRASIL, 2016).

Em relação às regulamentações existentes no Brasil, como por exemplo, o Conama n° 357, apesar de incluírem os POPs pesticidas e PCBs indicadores em águas superficiais, os padrões estabelecidos são extremamente restritivos devido à possibilidade de bioacumulação e biomagnificação destes poluentes através da cadeia alimentar a partir do sistema hídrico, sendo que para as PCBs e alguns pesticidas organoclorados, ainda não é possível atingir os limites regulatórios mesmo com o emprego de equipamentos e métodos analíticos de alta sensibilidade disponíveis atualmente.

As dioxinas e furanos são duas classes de compostos aromáticos tricíclicos, de função éter, com estrutura quase planar, com átomos de cloro em sua molécula. Os átomos de cloro se ligam aos anéis aromáticos, possibilitando a formação de um grande número de congêneres: 75 dioxinas (Figura 1.3a) e 135 furanos (Figura 1.3b). Os congêneres de interesse ambiental são os 2,3,7,8-cloro substituídos devido a sua toxicidade, estabilidade e persistência (LANDERS; BUNCE, 1991). As dioxinas e furanos são produzidos não-intencionalmente em processos de combustão incompleta, sendo emitidos principalmente pela queima de lixo industrial e hospitalar, emissões veiculares, queima de carvão ou madeira. E, também como subprodutos de processos industriais (fabricação de pesticidas ou substâncias cloradas).

As PCDD/Fs estão presentes principalmente no ar, solo, sedimento e biota, mesmo que nunca tenham sido produzidas intencionalmente, não existindo uso conhecido para estas substâncias. Segundo o Inventário Nacional de Fontes e Estimativa de Emissões de Dioxinas e Furanos do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2013) a região sudeste do Brasil, pela densidade demográfica, grau de

industrialização e atividade agropecuária é aquela com maior participação nas emissões, sendo o Estado de São Paulo o maior emissor, atingindo 28,9% do total estimado para as liberações de Dioxinas e Furanos no país.

A principal via de exposição humana às PCDD/Fs são os alimentos, principalmente produtos de origem animal, inclusive o leite materno (PATANDIN *et al.*, 1999). Em 2001, um estudo conduzido nos Estados Unidos demonstrou que o peixe de água doce foi a categoria de alimentos com a maior concentração de PCDD/Fs, e em segundo lugar estava o leite materno (SCHECTER *et al.*, 2001). Adicionalmente à exposição alimentar, já houve na história alguns incidentes com elevada exposição humana e ambiental à 2,3,7,8-TCDD (congênera de dioxina considerada mais tóxica), como o ocorrido em 1976 na cidade de Seveso (Itália) durante a produção de 2,4,5-triclorofenol (HOMBERGER *et al.*, 1979; LANDI *et al.*, 1998), e a exposição de soldados e civis vietnamitas ao agente laranja durante a guerra do Vietnã (STELLMAN *et al.*, 2003), com graves consequências de supressão do sistema imunológico, maior incidência de câncer e diabetes na população exposta, defeitos congênitos e má formação nas futuras gerações de pais contaminados.

As bifenilas policloradas (PCBs) são uma classe de compostos aromáticos, com dois anéis aromáticos em sua estrutura, ligados por uma ligação simples e substituídos por cloro nos anéis aromáticos (Figura 1.3c). Essas substituições podem formar até 209 diferentes congêneres. As PCBs foram produzidas industrialmente e largamente utilizadas devido às suas propriedades físico-químicas, com destaque para alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Do total de PCBs produzidas mundialmente, estima-se que 60% foram utilizadas em capacitores e transformadores elétricos (PENTEADO; VAZ, 2001). Outros usos das PCBs foram como aditivos em tinta, resinas plastificantes, adesivos, fluidos hidráulicos, óleos de

corde e lubrificantes. Ainda, assim como as PCDD/Fs, as PCBs podem ser formadas não intencionalmente a partir de processos térmicos envolvendo matéria orgânica e cloro, como resultado de combustão incompleta.

Atualmente as PCBs estão proibidas em todo o mundo. Historicamente elas foram utilizadas como misturas tais como os Arocloros 1242, 1248, 1254 e 1260, que provavelmente foram as mais utilizadas no Brasil, sendo que a maior parte da importação era oriunda da empresa americana Monsanto (ALMEIDA *et al.*, 2007). O produto comercial de PCB utilizado no Brasil é conhecido como óleo ascarel, que contém cerca de 40-60% (m/m) de PCB. O Brasil assinou uma proibição de uso e comercialização das PCBs em 1981, cuja portaria é nº 19 de 19 de janeiro de 1981 (BRASIL, 1981). Entretanto, a portaria de 1981 permite que equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral.

Os congêneres de maior interesse ambiental geralmente são divididos em dois grupos: PCBs indicadores, que são 7 congêneres que apresentam maior concentração nas misturas comerciais produzidas, conhecidas por Aroclor, e que são de mais fácil identificação por técnicas analíticas não tão sensíveis, com maiores limites de detecção, como por exemplo GC/MS-EI (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas quadrupolo operando no modo de impacto de elétrons) o qual apresenta limite de detecção de 10 pg para grande parte dos compostos clorados. O segundo grupo é dos congêneres dioxin-like PCB (dl-PCB) que são 12 compostos com estrutura planar semelhante às dioxinas, e que apresentam maior toxicidade em relação aos outros congêneres de PCBs. Em 1997 em um evento realizado pela Organização Mundial de Saúde (WHO), os congêneres dioxin-like PCB tiveram seus fatores de equivalência tóxico (TEF) consensados e em 2005 esses valores foram revisados (VAN DEN BERG *et al.*, 2006) e, portanto, devido essa reconhecida

toxicidade esses congêneres possuem uma maior importância para avaliação de risco à saúde e ao meio-ambiente, porém sua detecção exige técnicas analíticas com baixos limites de detecção, assim como as dioxinas. O equipamento adequado para essa detecção seria por exemplo um GC/HRMS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas de alta resolução de setor magnético operando no modo de impacto de elétrons), o qual pode atingir limites de detecção de 0,05 pg para alguns compostos clorados.

Alguns casos de intoxicação por alimentos contaminados por PCBs são descritos em literatura, como por exemplo o consumo de óleo de arroz contaminado no Japão em 1968 e em Taiwan em 1979. Estudos mostram que devido à persistência no corpo de suas mães, crianças nascidas até sete anos após o incidente apresentavam atrasos no desenvolvimento e problemas comportamentais, assim como filhos de mães que comeram grandes quantidades de peixe contaminados do Lago Michigan, outro caso emblemático de peixes contaminados (AOKI, 2001; TSUKIMORI *et al.*, 2013, 2008).

Os éteres difenílicos polibromados (PBDEs) são similares em estrutura molecular às PCBs, no entanto por ser da classe dos éteres, têm a presença do átomo de oxigênio entre os dois anéis aromáticos e átomos de bromo aparecendo como substituintes no anel aromático ao invés do cloro (Figura 1.3d). Teoricamente é possível a formação de 209 diferentes congêneres. Os PBDEs são compostos sintéticos utilizados na indústria como retardantes de chama. Tais compostos foram produzidos principalmente como 3 diferentes misturas: pentaBDE (mistura de tetra e pentaBDE, congêneres com 4 e 5 átomos de bromo na estrutura, respectivamente), octaBDE (mistura de hexa, hepta, octa e nonaBDE), decaBDE (composta principalmente de decaBDE, com menores quantidades de nona e octaBDE). Os

congêneres das misturas comerciais de PBDEs estão sujeitos a desbrominação no meio ambiente levando a congêneres de alto grau de bromação serem convertidos a congêneres com menor número de átomos de bromo, e possivelmente mais tóxicos (STOCKHOLM CONVENTION, 2020).

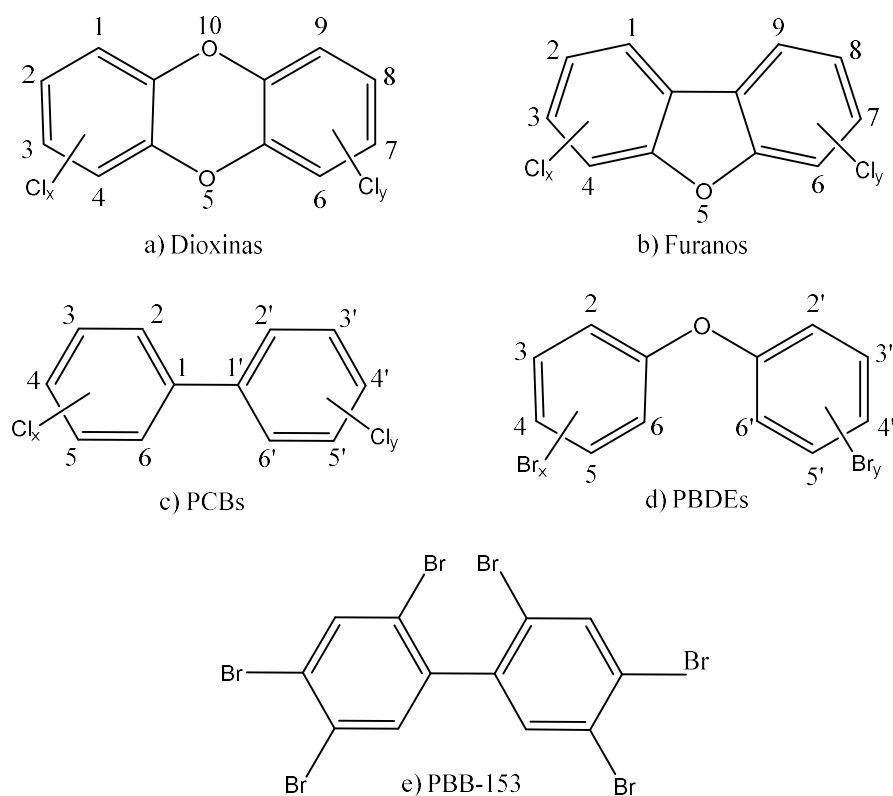


Figura 1.3. Estrutura molecular genérica das dioxinas, furanos, PCBs, PBDEs e PBB-153

Esses compostos são adicionados a diversos produtos com a função de retardar ou inibir a propagação de chamas em caso de incêndios e possuem uma variedade de aplicações. São utilizados em polímeros, plásticos, resinas, na indústria têxtil, em móveis, materiais de construção, aviões, equipamentos eletrônicos, entre outros.

Com o aumento das evidências dos efeitos negativos dos PBDEs, alguns países vêm desenvolvendo estratégias para proibição e gestão destes compostos,

restringindo seu uso, buscando alternativas para sua substituição, ou mesmo banindo-os. Entretanto, algumas misturas continuam em uso e a decaBDE ainda é extensivamente utilizada ao redor do mundo (JINHUI; YUAN; WENJING, 2017).

Dentro da classe dos retardantes de chama existe ainda as bifenilas polibromadas (PBBs) representada pelas hexabromobifenilas (hexaPBB) que são os congêneres que apresentam 6 átomos de bromo na estrutura, e são substâncias que foram utilizadas principalmente na década de 1970, tendo seu uso proibido na maioria dos países. Nos trabalhos atuais de monitoramento dessa substância no meio ambiente, observa-se a predominância do congênere PBB-153 (figura 1.3e), sendo o congênere mais encontrado nas amostras ambientais, o qual se tornou referência para avaliação de risco (UNEP, 2006).

2. Amostragem passiva em água

2.1. Princípios da amostragem passiva

Nas últimas três décadas a amostragem passiva vem sendo estudada e aplicada no monitoramento da contaminação por compostos orgânicos hidrofóbicos em água (TAYLOR *et al.*, 2019; VRANA *et al.*, 2005). Desde então os mecanismos de absorção vem sendo melhor entendidos, assim como os princípios de operação, os fatores que controlam a absorção dos poluentes, os modelos para estimar as concentrações aquosas a partir das concentrações absorvidas e estimativas de taxas de amostragem *in situ* (LOHMANN, 2012; TCACIUC; APELL; GSCHWEND, 2015).

A técnica de amostragem passiva é definida pela exposição à água de um polímero orgânico de hidrofobicidade similar a muitos contaminantes hidrofóbicos. Inicialmente o polímero é livre de contaminantes, a diferença de concentração entre o amostrador e a água induz um fluxo difusivo de moléculas do contaminante (analito) para o amostrador em uma taxa que é linearmente proporcional a concentração do analito na água. Durante a continua exposição do amostrador, a concentração do analito aumenta até alcançar o equilíbrio termodinâmico ou até que o período de amostragem seja cessado (VRANA *et al.*, 2005).

Os princípios de absorção dos poluentes orgânicos apolares são muito similares, independentemente do tipo de polímero ou tamanho do amostrador ou da presença ou não de uma fase interna do amostrador. A partição do analito entre as fases aquosa e amostrador é descrita pelo coeficiente de partição amostrador passivo-água (K_{pw}) como a razão das concentrações entre duas fases em equilíbrio, onde C_p é a concentração no polímero e C_w é a concentração na água (equação 2.1).

$$K_{pw} = \frac{C_p}{C_w} \quad (2.1)$$

A partir da massa de água os analitos atravessam a barreira de turbulência reduzida adjacente à superfície do amostrador, essa subcamada viscosa de água é denominada de camada limite de água (WBL), a qual gera uma resistência a difusão molecular dos compostos presentes na água para a fase receptora. A WBL reduz em espessura com o aumento da turbulência da fase aquosa, facilitando a difusão molecular através dessa camada. Após atravessá-la, os analitos são absorvidos pela membrana, difundindo-se para o seu interior.

A taxa de absorção é basicamente controlada por três barreiras limitantes como discutida por Huckins *et al.* (HUCKINS; PETTY; BOOIJ, 2006): 1) a camada limite de água, uma película de água estagnada próxima à superfície do amostrador, 2) um biofilme, camada de matéria orgânica ou inorgânica que se forma na superfície da membrana durante o tempo de exposição (podendo existir ou não) e 3) a resistência ao transporte molecular dos analitos através da membrana. A absorção do contaminante é esquematicamente representada na figura 2.1.

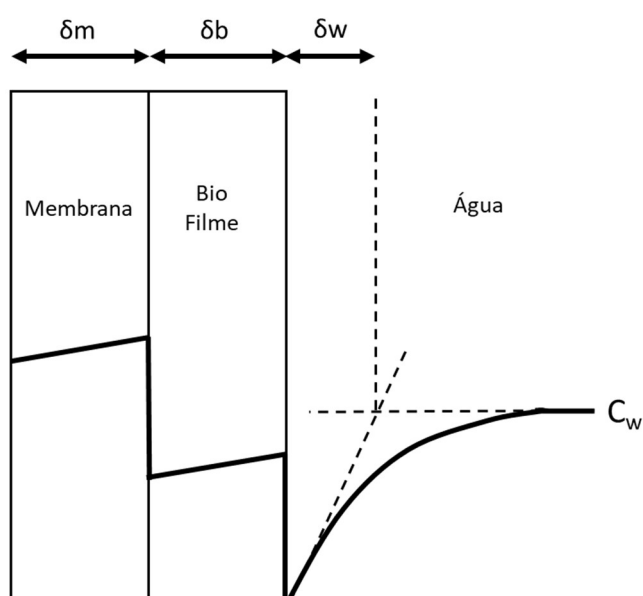


Figura 2.1. Visão geral esquemática da distribuição da concentração dos analitos dentro e fora da membrana. Fonte: adaptado de (HUCKINS; PETTY; BOOIJ, 2006).

A resistência total à transferência de massa $1/k_o$ (ou impedância I_o) é igual a soma das resistências individuais de cada fase: da camada limite da água (I_w), do biofilme (I_b), e da membrana do amostrador passivo (I_p).

$$I_o = I_w + I_b + I_p \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_b}{D_b K_{bw}} + \frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \quad (2.3)$$

Onde: δ_w , δ_b , δ_p são a efetiva espessura da camada limite de água, biofilme e membrana, D_w , D_b , D_p são os coeficientes de difusão nas respectivas fases, K_{bw} e K_{pw} são os coeficientes de partição biofilme-água e amostrador passivo-água, respectivamente.

A equação 2.3 mostra que a resistência à transferência do soluto aumenta com a espessura (δ) de cada fase e é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão (D) do analito na respectiva fase. A equação 2.3 mostra também que altos coeficientes de partição reduz a resistência à transferência de massa nas respectivas fases. O processo mais lento irá controlar a absorção. Em uma situação em que ocorre ausência de biofilme, a resistência total à transferência de massa incluirá as resistências da camada limite de água e da membrana (equação 2.4).

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \quad (2.4)$$

Compostos com baixos coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}), que são os compostos mais solúveis em água, difundem em maiores quantidades na camada limite de água e o transporte é, portanto, limitado pela difusão na membrana. A absorção do contaminante é limitada pela membrana quando:

$$\frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \gg \frac{\delta_w}{D_w} \quad (2.5)$$

Compostos com altos coeficientes de partição octanol-água, mais hidrofóbicos e, portanto, menos solúveis, estarão em menor quantidade na fase aquosa e conseqüentemente na camada limite de água. Nessa situação (equação 2.6) a camada limite da água é o fator limitante para absorção de compostos (por exemplo, compostos com $\log K_{ow}$ maiores que 4,5 e com uso das membranas de polietileno como amostrador passivo). A situação na qual a camada limite de água é o fator limitante é preferida pois o processo de absorção pela membrana será maior.

$$\frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \ll \frac{\delta_w}{D_w} \quad (2.6)$$

A resistência apresentada pela camada limite da água também depende do coeficiente de difusão molecular aquoso dos analitos e da efetiva espessura dessa camada, sendo que a resistência diminui com o aumento do fluxo de água e temperatura (BOOIJ; SMEDES, 2007). Portanto, os valores de K_{ow} nos quais a absorção muda de controlada pela membrana ou controlada pela camada limite de água depende dos coeficientes de difusão dos compostos na água e na membrana, do coeficiente de partição amostrador-água (K_{pw}) e das condições hidrodinâmicas. É importante notar que se utiliza δ_w para conceituar e modelar a resistência da camada limite de água, no entanto a efetiva espessura é fictícia pela impossibilidade de medição devido à complexas interações hidrodinâmicas em exposições ambientais.

2.2. Amostragem cinética e no equilíbrio

Huckins *et al.* (HUCKINS *et al.*, 1993) demonstraram que o processo de absorção dos contaminantes a partir da água obedece a uma cinética de primeira ordem, e segue o padrão mostrado na figura 2.2.

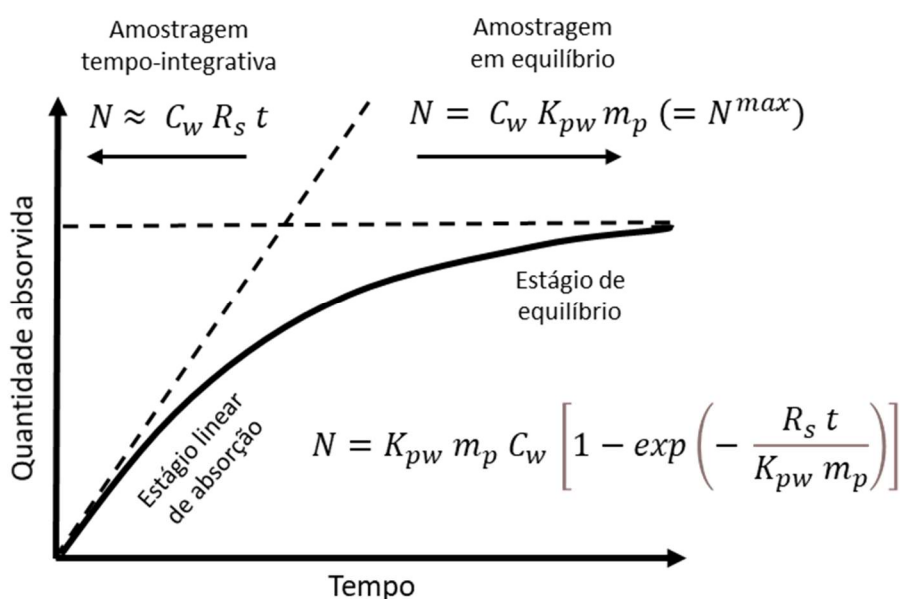


Figura 2.2. Diferentes fases do processo de absorção, onde N = quantidade em massa absorvida pelo amostrador, C_w = concentração do analito na água, R_s = taxa de amostragem da água no estágio inicial de exposição, t = tempo de exposição, K_{pw} = coeficiente de partição amostrador-água e m_p = massa do amostrador

A quantidade do analito absorvida pelo amostrador passivo pode ser descrita de acordo com a seguinte equação (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007):

$$N = K_{pw} C_w m_p [1 - \exp(-k_e t)] \quad (2.7)$$

Onde: N = quantidade em massa absorvida pelo amostrador, K_{pw} = coeficiente de partição amostrador-água, C_w = concentração do analito na água, k_e = coeficiente da taxa de troca, t = tempo de exposição, m_p = massa do amostrador.

Quando o tempo de exposição é curto ($k_e t \ll 1$) e/ou os compostos são altamente hidrofóbicos, o termo entre colchetes na equação 2.7 é aproximadamente igual à $k_e t$ e N será:

$$N \approx K_{pw} C_w m_p k_e t \quad (2.8)$$

$$N \approx C_w R_s t \quad (2.9)$$

A equação 2.9 mostra que a quantidade de poluentes absorvida aumenta linearmente com o tempo no início da exposição. Essa é a razão pela qual este estágio

de exposição é chamado de “estágio linear de absorção” e a amostragem é integrativa pelo tempo (Figura 2.2). E onde a taxa de amostragem R_s para o estágio inicial de exposição será definida por:

$$R_s = K_{pw} m_p k_e \quad (2.10)$$

O produto $R_s t$ (equação 2.9) pode ser identificado como volume de água que foi extraído durante o tempo de exposição t . Essa é a razão de R_s ser chamado de “taxa de amostragem de água”. A taxa de amostragem fornece uma ligação conceitual entre a amostragem passiva e as técnicas tradicionais de extração, pois o produto $R_s t$ é equivalente ao volume que seria extraído em laboratório na análise de amostras aquosas.

É importante notar que na fase linear de absorção não é necessário conhecer o valor de K_{pw} . Depois de um tempo de exposição ($t \rightarrow \infty$), quando $k_e t \gg 1$ o estágio de equilíbrio é alcançado entre o amostrador e a fase aquosa, o equilíbrio é estabelecido quando a variação da quantidade de COHs que se transferem de uma fase para outra, na média, é equivalente a zero, ou seja, não se espera nenhuma mudança significativa nas concentrações dos COHs em qualquer uma das fases. No equilíbrio, a equação 2.7 pode ser aproximada para:

$$N = K_{pw} C_w m_p \quad (2.11)$$

A qual representa que a quantidade absorvida pelo amostrador é igual ao seu valor no equilíbrio. O produto $K_{pw} m_p$ pode ser traduzido como o volume equivalente de água que é extraído no equilíbrio. Neste estágio, o valor de K_{pw} deve ser conhecido, mas não é necessário a taxa de amostragem (R_s) para calcular C_w .

A equação 2.7 utilizada integralmente para calcular as concentrações em água é válida para o estágio linear, o estágio de equilíbrio e para a transição entre os dois estágios, enquanto a equação 2.9 e 2.11 são somente aproximações (LOHMANN *et*

al., 2012). Na prática, para evitar erros que podem ser gerados pela estimativa do grau de equilíbrio alcançado, a equação 2.7 é utilizada integralmente com a definição de R_s expressa na equação 2.10:

$$N = K_{pw} C_w m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \right] \quad (2.12)$$

Portanto a concentração dos COHs dissolvidas em água pode ser calculada usando as concentrações absorvidas pelo amostrador durante o tempo de exposição:

$$C_w = \frac{N}{K_{pw} m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \right]} \quad (2.13)$$

A taxa na qual o equilíbrio é alcançado pode ser estimada como um coeficiente de taxa de troca de primeira ordem:

$$k_e = \frac{R_s}{K_{pw} m_p} = \frac{k_0 A}{K_{pw} m_p} \quad (2.14)$$

Onde k_0 = coeficiente de transferência global de massa e A = área superficial exposta do amostrador. E as características da escala de tempo para alcançar o equilíbrio pode ser expressa como:

$$\tau = \frac{1}{k_e} = \frac{K_{pw} m_p}{R_s} = \frac{K_{pw} m_p}{k_0 A} \quad (2.15)$$

Em $t = \tau$ a concentração no amostrador alcança 63% do valor do equilíbrio, em $t = 3 \tau$, o equilíbrio alcançado é de 95%. A equação 2.15 mostra que a razão entre a massa e a área superficial do amostrador é uma importante característica a ser observada. Amostradores passivos espessos com alto m_p/A equilibram mais lentamente com a água do que amostradores com baixo m_p/A , portanto utilizar membranas mais finas pode ser uma vantagem quando se tem como objetivo avaliar as concentrações aquosas em um curto período. Por outro lado, se o objetivo do estudo é determinar as concentrações médias ponderadas em um determinado

período, a escala de tempo para alcançar o equilíbrio deve ser maior, nesse caso o uso de membranas mais espessas seria o ideal. Adicionalmente, os analitos apresentam diferentes coeficientes de partição amostrador passivo-água K_{pw} , e com isso alguns compostos podem requerer grandes tempos de equilíbrio enquanto outros irão chegar ao equilíbrio mais rapidamente. Portanto, devido às diferenças nas propriedades dos analitos, é improvável que um único amostrador seja universalmente aplicável, e a escolha do amostrador deve considerar os objetivos do estudo, como o tipo de analito, o tempo de equilíbrio, a quantidade de analito absorvida necessária para ser detectável pela técnica de quantificação utilizada, entre outras variáveis. A escolha do amostrador também deve se basear na precisão e qualidade dos parâmetros de calibração disponíveis em literatura, pois as concentrações aquosas são calculadas através da equação 2.13 quando K_{pw} e R_s são conhecidos.

2.3. Calibração *in situ* das taxas de amostragem

Para correlacionar as concentrações encontradas no amostrador com as concentrações dissolvidas na água o conhecimento de algumas características cinéticas do amostrador é essencial. Especialmente no ambiente aquático, dados cinéticos de absorção obtidos em laboratório através de experimentos podem não ser aplicáveis para as situações encontradas em campo devido ao biofilme formado na superfície das membranas e das condições de fluxo e temperatura específicas do local de amostragem. Um exemplo do efeito da temperatura foi demonstrado por Booij *et al.* (BOOIJ *et al.*, 2003) que estudaram a cinética de troca de dois amostradores passivos (polietileno de baixa densidade - LDPE e um dispositivo de membrana semipermeável - SPMD) para avaliar o efeito da temperatura nas taxas de

amostragem, e concluindo que para o aumento de temperatura de 2 a 30°C as taxas de amostragem aumentaram em um fator de aproximadamente 3 para LDPE, e para SPMD não houve mudança significativa na taxa de amostragem.

Normalmente os ensaios realizados em laboratório (sistemas fechados) para estimar as taxas de amostragem alcançam o equilíbrio mais rápido do que a exposição da membrana em campo (sistema aberto) (BOOIJ; TUCCA, 2015). Como consequência, a combinação amostrador-analito tem taxas de absorção que podem ser dependentes das variáveis do local de exposição e uma calibração *in situ* é necessária em muitos casos (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007).

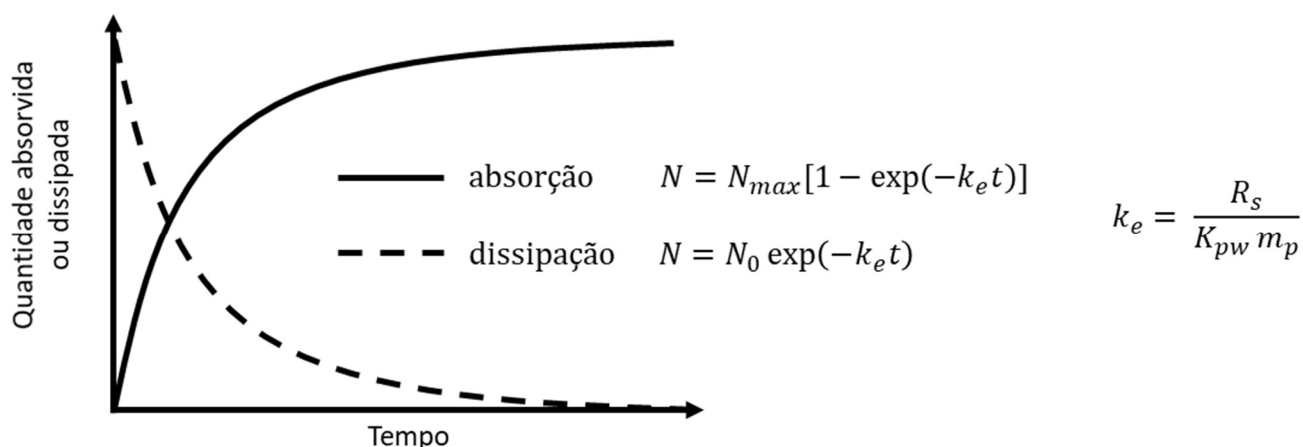


Figura 2.3. Perfil de absorção de um analito e dissipação de um PRC com K_{ow} (coeficientes de partição octanol-água) similares

A calibração *in situ* é realizada pela fortificação dos amostradores passivos com compostos referência de desempenho (PRCs – *Performance Reference Compounds*) antes da exposição do amostrador e a taxa de transferência de massa pode ser estimada pela quantificação da quantidade liberada de PRC durante o tempo de exposição em campo do amostrador (HUCKINS *et al.*, 2002). Os PRCs são dissipados do amostrador seguindo os mesmos mecanismos de absorção dos analitos, os quais resultam em uma curva similar de dissipação e absorção (figura 2.3), assumindo que

os dois processos seguem uma cinética de primeira ordem, e essa premissa parece ser válida para amostragem de COHs. Essa condição foi demonstrada por Rusina *et al.* (RUSINA *et al.*, 2010) em um sistema de dosagem estática, no qual membranas de silicone para absorção e dissipação fortificadas com PRCs e alguns COHs foram dispostas em um único sistema fechado.

Os compostos normalmente utilizados como PRCs são os isotopicamente marcados com ^2H ou ^{13}C ou outros analitos que não ocorram nos ambientes amostrados em quantidades significativas (por exemplo, alguns congêneres de PCBs). A evolução da quantidade de PRCs no amostrador é expressa por:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \quad (2.16)$$

Onde N_0 é a quantidade de PRC fortificada no tempo $t = 0$, a qual é determinada a partir da análise de uma membrana não exposta e N é a quantidade após exposição. São utilizados preferencialmente uma série de PRCs que cubram uma grande faixa de hidrofobicidade, com compostos que apresentem valores de $\log K_{pw}$ de 3-7 para garantir dados de dissipação na faixa entre 0 e 100% (LOHMANN *et al.*, 2012).

As estimativas de R_s podem ser determinadas correlacionando a fração retida de PRCs como função de K_{pw} por métodos de estimativa não-lineares. Dessa forma se assume que a R_s é a mesma para todos os PRCs, ou pelo menos que a R_s seja pouco dependente das propriedades dos analitos. Uma curva típica para a dissipação de PRCs é mostrada na figura 2.4. Nessa figura se observa que até $\log K_{pw} = 4,5$ todos os PRCs são completamente dissipados, e para $\log K_{pw} > 6.5$ não ocorreu nenhuma dissipação significativa. Em águas mais calmas, com menor vazão, a curva na figura 2.4 estará localizada nas faixas menores de $\log K_{pw}$, enquanto em fluxos maiores a curva estará localizada na faixa de maiores valores de K_{pw} . Essa mudança da curva

em relação ao fluxo enfatiza a necessidade do uso de uma série de PRCs para cobrir uma faixa extensa de K_{pw} e que esses valores de coeficientes de partição estejam determinados de forma precisa.

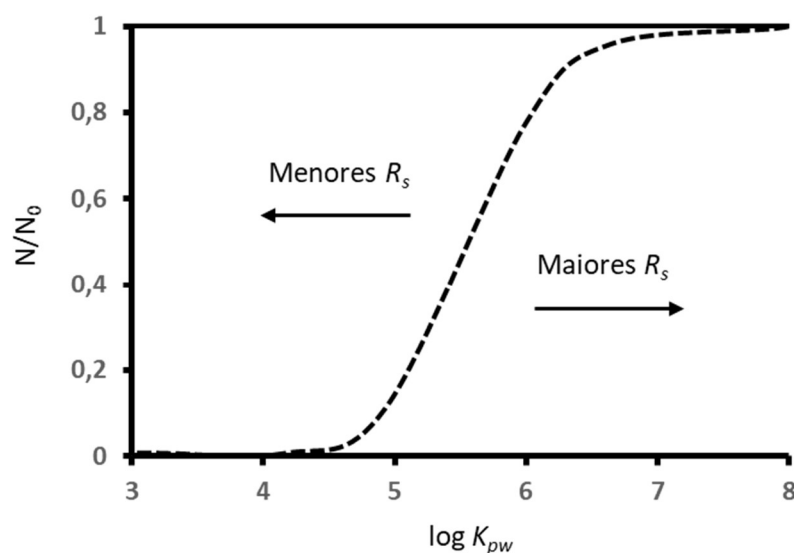


Figura 2.4. Fração de PRCs retidos como função do $\log K_{pw}$ dos respectivos PRCs. N_0 é a quantidade inicial fortificada e N é a quantidade após exposição

2.4. Tipos de amostradores

Uma variedade de dispositivos amostradores passivos foram desenvolvidos e aplicados desde quando o primeiro amostrador passivo foi desenvolvido, dentre os vários dispositivos publicados em literatura, para muitos deles foram testadas as características de performance com somente um ou poucos compostos (STUER-LAURIDSEN, 2005). No geral os tipos de amostradores podem ser divididos entre monofásico e bifásico.

Um exemplo clássico de um amostrador bifásico é o dispositivo de membrana semipermeável (SPMD) desenvolvido em 1990 por Huckins *et al.* (HUCKINS;

TUBERGEN; MANUWEERA, 1990), o qual (Figura 2.5.) ficou conhecido como um dos primeiros amostradores passivos desenvolvidos para monitorar contaminantes na coluna d'água, sendo o dispositivo com o maior número de publicações atualmente.

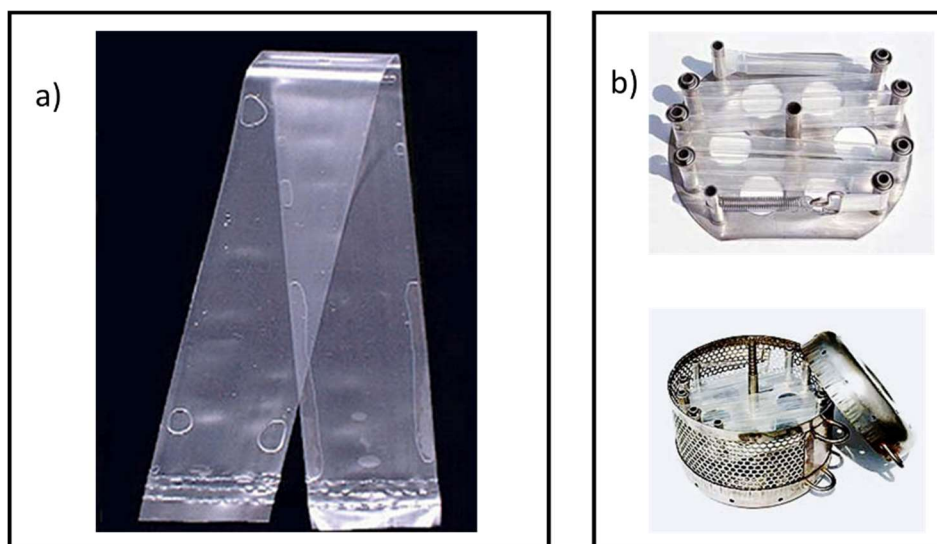


Figura 2.5. a) Dispositivo de membrana semipermeável (SPMD), b) SPMD montada para exposição

O SPMD consiste em uma membrana de polietileno de baixa densidade (LDPE) preenchida com uma pequena quantidade de trioleína como fase receptora, com o objetivo de simular a bioconcentração de contaminantes orgânicos apolares por organismos aquáticos. Um LDPE não poroso, de cavidade de 1 nm, foi selecionado como barreira difusora pois a estrutura de suas cadeias de polímero permitiria a dissolução e difusão da fração de COHs biodisponíveis e dissolvidas em água para o interior do amostrador até alcançar a trioleína, impedindo a passagem de grandes moléculas assim como aquelas adsorvidas em coloides ou ácidos húmicos. No entanto, após a amostragem o preparo e a análise quantitativa se tornam um desafio pela presença da trioleína, uma substância que impõe dificuldades para manipulação no laboratório e extração dos analitos. Ainda se o amostrador rasgar, a trioleína será perdida e o cálculo das concentrações dissolvidas serão afetados.

Um outro exemplo de amostrador passivo bifásico é o Chemcatcher® (Figura 2.6), dispositivo desenvolvido por Kingston *et al.* (KINGSTON *et al.*, 2000), o qual consiste em um sistema de 3 peças reutilizáveis fabricadas em teflon (um suporte para os discos, um anel de retenção e uma tampa para transporte). No suporte são acomodados discos de SPE (extração em fase sólida) de 47 mm disponíveis comercialmente e uma membrana limitante de difusão, a escolha do disco e da membrana é baseada no tipo de poluentes a serem monitorados, para compostos apolares com $\log K_{ow}$ maior que 4, normalmente são utilizadas uma combinação de disco Empore C₁₈ como fase receptora e membrana limitante de difusão de LDPE. Algumas melhorias foram implementadas nesse dispositivo para aumentar a absorção de COHs mudando a geometria do suporte dos discos para reduzir o comprimento do caminho de difusão efetivo entre a água amostrada e a fase receptora (LOBPREIS *et al.*, 2008).

Uma outra limitação no uso do Chemcatcher® é a pequena área superficial do disco utilizado para absorção, sendo o tamanho do disco limitado pelo tamanho do suporte. Para obtenção de massa dos poluentes suficiente para quantificação, vários dispositivos devem ser expostos simultaneamente e os extratos combinados para quantificação analítica, o que encarece o uso desse dispositivo.

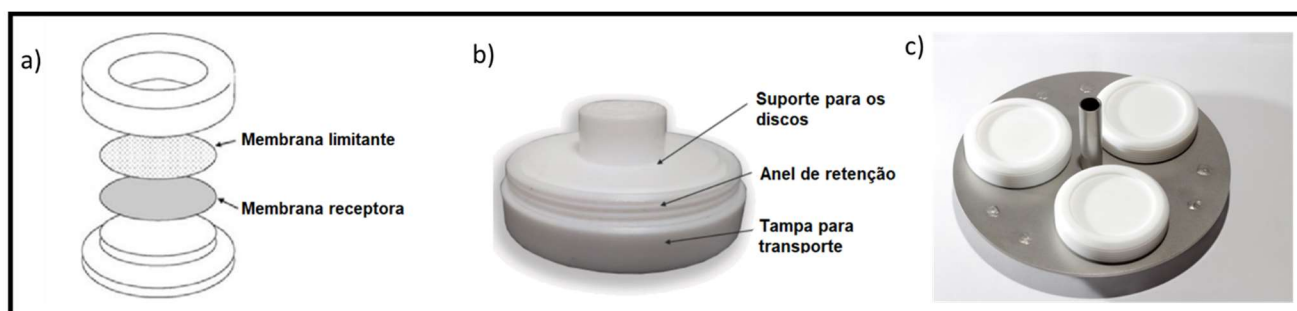


Figura 2.6. a) Representação esquemática da montagem das membranas limitante e receptora no dispositivo Chemcatcher®, b) as 3 peças em teflon constituintes do dispositivo, c) Chemcatcher® montado para exposição

Enquanto o SPMD e o Chemcatcher possuem área superficial entre 10 e 500 cm², existe também a classe dos microamostradores com área superficial entre 5 e 50 mm², essa classe é primordialmente representada pela microextração em fase sólida (SPME), desenvolvida por Pawliszyn e Arthur em 1990 (PAWLISZYN; ARTHUR, 1990). Atualmente essa técnica apresenta uma diversidade de modelos e aplicações (GODAGE; GIONFRIDDO, 2019; LLOMPART *et al.*, 2019), podendo também ser utilizada para amostragem em campo (DUAN *et al.*, 2011; MARUYA *et al.*, 2009). Dispositivos de SPME (Figura 2.7) são tipicamente formados por um pedaço de fibra de vidro ou sílica com um fino revestimento de material polimérico, podendo ser líquido ou sólido.

A técnica é livre do uso solventes, pois inicialmente é realizada a pré-concentração dos contaminantes no revestimento extrator e a massa do analito pode ser quantificada por dessorção térmica acoplada a cromatografia a gás ou líquida. No entanto devido à pequena massa de polímero utilizado no revestimento, a massa coletada do analito é proporcionalmente pequena, e o equilíbrio entre o meio amostrado e o polímero é geralmente alcançado em tempos relativamente curtos, de alguns minutos a horas, conseqüentemente dificultando a estimativa das concentrações ponderadas por tempo, sendo os resultados obtidos comparáveis com a amostragem pontual tradicional.

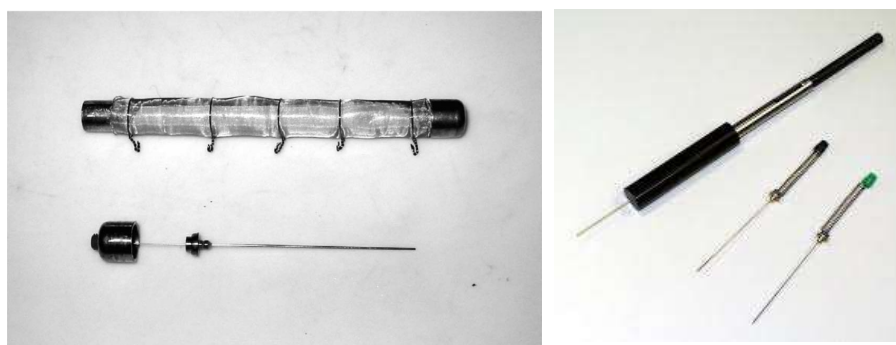


Figura 2.7. Alguns exemplos de dispositivos de microextração em fase sólida (SPME)

Outros dispositivos desenvolvidos nas últimas décadas para amostragem de COHs, como o MESCO (barra revestida com polidimetilsiloxano para absorção recoberta por uma membrana de diálise) (VRANA *et al.*, 2001; VRANA; PASCHKE; POPP, 2006), dosímetros cerâmicos (MARTIN, H.; PATTERSON; DAVIS, 2003) e membranas de diálise preenchidas de solvente (SABALIUNAS; SODERGREN, 1996) foram caindo em desuso, alguns devido à complicada construção do amostrador, outros pela dificuldade de aplicação e/ou reprodutibilidade em diferentes laboratórios.

Nos últimos 15 anos houve uma transição do uso de dispositivos patenteados e de alto custo de aquisição, como a SPMD e Chemcatcher® (dispositivos bifásicos), os quais apresentam uma membrana limitante de difusão dos COHs da fase aquosa para a fase receptora, para dispositivos poliméricos monofásicos. Essa última classe de dispositivos apresenta a vantagem do uso de uma única membrana que pode ser cortada nos tamanhos que forem necessários para a amostragem, sendo necessário exclusivamente algum suporte para prender a membrana em campo durante o período de exposição em campo (Figura 2.8).



Figura 2.8. Membranas de silicone montadas para exposição em campo

Esses dispositivos monofásicos são de baixo custo, simples construção, fáceis de serem utilizados e aplicados, conseqüentemente se tornando uma melhor alternativa frente à dispositivos com estruturas mais complexas e de custo maior.

Dentre os materiais poliméricos utilizados como amostradores se destacam o polietileno de baixa densidade (LDPE) (ADAMS *et al.*, 2007), polioximetileno (POM) (ARP *et al.*, 2015) e folhas de silicone (SR – *silicone rubber*) (MARTIN, A. *et al.*, 2016). Sendo o LDPE e o SR os materiais com mais publicações científicas nas quais são descritas a performance do amostrador, as propriedades de absorção e calibração para algumas classes de poluentes. Adicionalmente, dispositivos monofásicos normalmente apresentam modelos cinéticos dos processos de acumulação dos poluentes mais simples de prever e calcular, o que torna mais fácil a interpretação das concentrações absorvidas pelo amostrador (APELL; TCACIUC; GSCHWEND, 2016). O maior desafio no uso desses dispositivos é a disponibilidade, em literatura, de dados de calibração para uma grande quantidade de contaminantes, tais como as taxas de amostragem (R_s) e coeficientes de partição (K_{pw}), sem os quais a determinação da concentração dissolvida dos poluentes em água fica comprometida.

3. Escolha dos polímeros para amostragem passiva

Dentre os amostradores passivos disponíveis, o dispositivo bifásico SPMD foi o mais amplamente empregado historicamente, no entanto os amostradores passivos monofásicos, devido seu baixo custo, simples construção e fácil manuseio estão se tornando mais populares para amostragem de contaminantes hidrofóbicos em ambiente aquático.

Dentre os materiais poliméricos monofásicos mais utilizados SR e o LDPE são os polímeros com maiores aplicações práticas em técnicas de amostragem passiva, contudo os coeficientes de difusão no SR são tipicamente 2-2,5 vezes maiores em ordens de magnitude do que no LDPE (RUSINA; SMEDES; KLANOVA, 2010). E em um estudo comparativo para selecionar polímeros para uso como amostrador para substâncias hidrofóbicas (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – PAHs e PCBs), avaliou-se algumas propriedades do LDPE, POM, folhas de silicone (SRs) e o copolímero etileno/octeno (EXACT), concluindo-se que o material SR se mostrou a melhor alternativa ao SPMD, levando em consideração a resistência ao transporte e o coeficiente de partição do poluente entre o material e a água, que pode ser traduzido pela afinidade do composto pelo material amostrador (RUSINA *et al.*, 2007).

Folhas de silicone (SRs) são materiais produzidos principalmente do polímero polidimetilsiloxano (PDMS), figura 3.1a, e são disponíveis comercialmente devido seus diferentes usos industriais e pode ser adquirido de diferentes fornecedores e utilizados como amostrador passivo desde que os coeficientes de partição sejam precisamente determinados. Smedes *et al.* (SMEDES *et al.*, 2009) encontrou diferenças no $\log K_{pw}$ da ordem de 0,16 a 0,58 em SR adquiridos de diferentes fornecedores em um estudo com PAHs e PCBs.

O etileno acetato de vinila (EVA) é um polímero menos frequentemente utilizado como amostrador passivo possivelmente devido ao fato que sua aplicação implica no uso de alumínio, filtros ou superfícies de vidro como suporte, adicionando uma etapa de preparo do filme de EVA ao suporte, a qual pode ser crítica para a performance do amostrador. Um fino filme de EVA foi inicialmente proposto como um material extrator em fase sólida por Wilcockson e Gobas (WILCOCKSON; GOBAS, 2001), e posteriormente caracterizado como um amostrador passivo em ar para PCBs (HARNER *et al.*, 2003) e em água para alguns contaminantes hidrofóbicos, como por exemplo: pesticidas (GEORGE, T. S. *et al.*, 2011), cipermetrina (TUCCA; MOYA; BARRA, 2014) ou resíduos de munição (WARREN *et al.*, 2018). O EVA é um copolímero produzido através da copolimerização do etileno e acetato de vinila (figura 3.1b) apresentando ambos os componentes hidrofóbicos e hidrofílicos em sua estrutura. O EVA é um polímero atóxico comumente empregado em embalagens médicas e de alimentos, entre outros inúmeros usos.

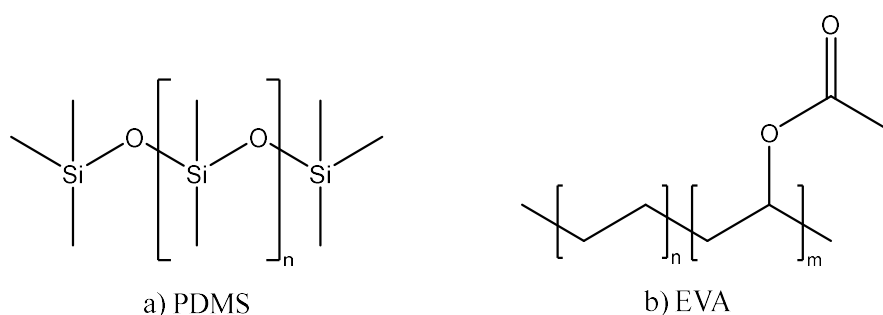


Figura 3.1. Estrutura molecular dos polímeros utilizados como amostradores passivos: a) polidimetilsiloxano e b) etileno acetato de vinila

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi selecionado a membrana de silicone Altesil de 1,0 mm de espessura adquirida da empresa Altec (Inglaterra), essa membrana havia sido testada e selecionada como a melhor alternativa entre outras membranas de silicone (RUSINA *et al.*, 2007). Pouco tempo após a aquisição das

membranas, a empresa Altec parou de produzi-las, com isso foram adquiridas membranas de silicone de 0,5 mm de espessura de produção nacional da empresa Kinner, para avaliar um substituto para a membrana Altesil. Adicionalmente, foram adquiridas membranas de EVA de 1,0 mm de espessura disponíveis comercialmente (de uso odontológico utilizadas na confecção de moldeiras para clareamento dental), comercializada pela empresa FGM (Brasil). Até o presente estudo, membranas de EVA não haviam sido utilizadas como amostrador passivo.

A seleção de um polímero para uso como amostrador passivo deve levar em consideração os interferentes que podem ser liberados do polímero e a resistência mecânica durante a amostragem e posteriormente ao processo de extração e análise, pois os polímeros podem conter resíduos não polimerizados e outras impurezas provenientes do processo de fabricação das membranas.

Outro fator a considerar é sobre qual será o regime de acumulação cinética nos polímeros utilizados em relação aos poluentes a serem amostrados. Em outras palavras, é importante ter o conhecimento de qual será a fase que limita o transporte de massa durante a exposição do amostrador, a camada limite de água ou a membrana. Uma forma de avaliar é por intermédio da comparação da resistência ao transporte de massa para o interior da membrana (I_p) com a resistência ao transporte na camada limite da água (I_w). A resistência total à transferência de massa $1/k_o$ (ou impedância I_o) é igual a soma das resistências individuais de cada fase: da camada limite da água (I_w), do biofilme (I_b), e da membrana (I_p).

$$I_o = I_w + I_b + I_p \quad (3.1)$$

Na ausência de biofilme a resistência total à transferência de massa será:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \quad (3.2)$$

Onde δ_w , δ_p são a efetiva espessura da camada limite de água e membrana, D_w , D_p são os coeficientes de difusão nas respectivas fases e K_{pw} é o coeficiente de partição amostrador passivo-água.

Portanto, o conhecimento de dados de coeficiente de difusão no polímero (D_p) e coeficientes de partição (K_{pw}) são importantes parâmetros para a estimativa da transferência de massa dos analitos pelo amostrador. Além do que os coeficientes de partição amostrador passivo-água são utilizados para calcular a concentração em água (C_w) por meio das concentrações absorvidas pelo amostrador durante o tempo de exposição.

Neste contexto, foi investigado o uso das membranas de EVA e silicone para monitorar compostos hidrofóbicos em ambiente aquático. As classes de poluentes selecionadas para esse estudo foram as PCDD/Fs, PCBs (incluindo os congêneres indicadores e dioxin-like), PBDEs e o PBB-153. Para testar e comparar as afinidades do polímero pelos compostos-alvos foram determinados os coeficientes de difusão e os coeficientes de partição. E por fim, as membranas foram testadas em um local de contaminação conhecida para essas substâncias, para verificar a performance de absorção em uma exposição em campo.

3.1. Área de estudo

Reservatórios de água de abastecimento localizados em áreas industriais demandam atenção devido ao possível recebimento de cargas de poluentes orgânicos. A preocupação aumenta principalmente em relação a áreas industriais com alta densidade populacional, como é o caso do Reservatório Rio Grande. O qual atualmente é um importante manancial de abastecimento de água para os municípios

do ABC Paulista e para diversas atividades de lazer como esportes náuticos, natação e pesca. A região caracteriza-se por grandes contrastes associando chácaras de recreio com favelas e loteamentos irregulares e clandestinos (CETESB, 2003).

O Sistema Rio Grande é formado pela compartimentação do braço do Rio Grande na represa Billings (sendo separado do corpo central da Billings pela barragem Anchieta), localizado na sub-bacia Billings-Tamanduateí, pertencente à Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (figura 3.2), a qual por sua vez faz parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos n° 6 (URGHI 6), figura 3.3, uma das Unidades na qual se divide o Estado de São Paulo de acordo com a Lei Estadual n.º 16.337 de 14 de dezembro de 2016 (SÃO PAULO, 2016). O Reservatório do Rio Grande está localizado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), entre os municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra (figura 3.4).

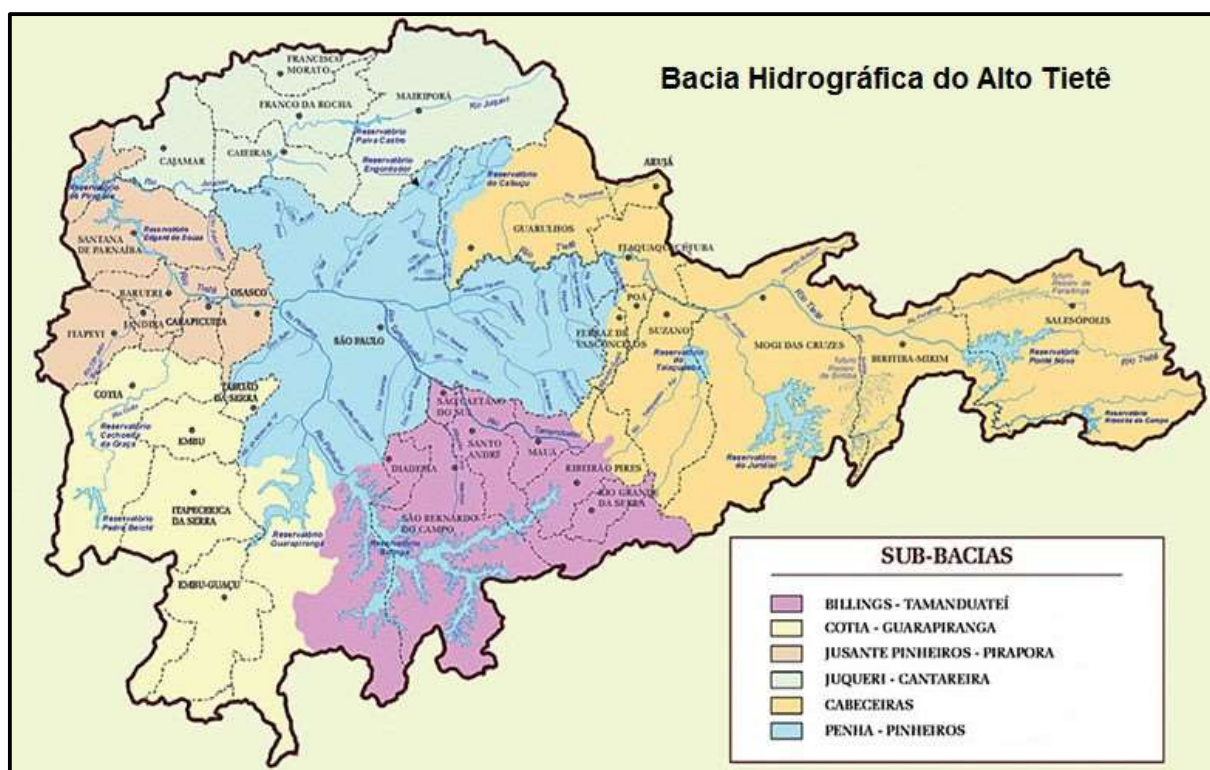


Figura 3.2. Bacia Hidrográfica do Alto Tietê

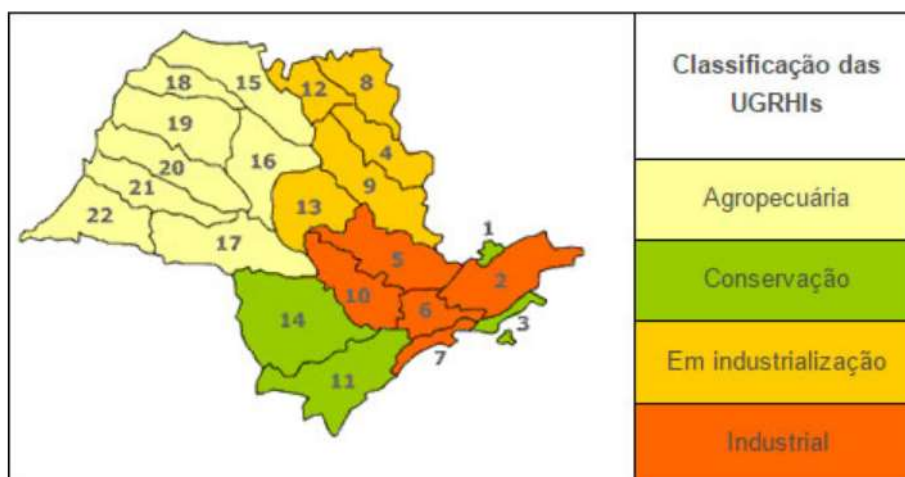


Figura 3.3. Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo com suas classificações

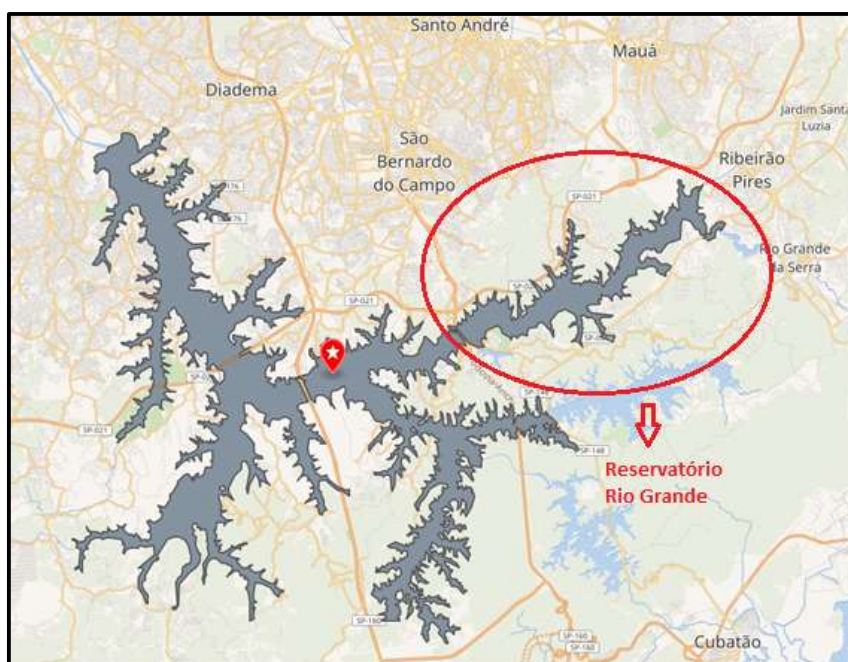


Figura 3.4. Reservatório Rio Grande, parte do Sistema Billings

A construção da Represa Billings foi iniciada em 1925, pela empresa Light, com o objetivo de explorar os serviços de produção e distribuição de energia. No início da década de 1940, deu-se início o desvio de parte da água do Rio Tietê e seus afluentes para o Reservatório Billings, com o objetivo de aumentar a vazão, ampliando a

capacidade de gerar energia elétrica (FRANKLIN, 2010). Posteriormente, em 1958, com o desenvolvimento da região e aumento populacional, sua função foi progressivamente sendo desviada para fins de abastecimento de água (HELOU; SILVA, 1988).

Na década de 1960, observou-se uma ocupação populacional desordenada ao redor da represa Billings que também passou a contribuir com lançamentos de esgoto *in natura* na represa. Com a falta de coleta e tratamento de esgotos e o crescimento da cidade de São Paulo, o Rio Tietê e seus afluentes foram intensamente poluídos, que por sua vez, passaram a comprometer a qualidade das águas da Billings. Foi então que em 1982 realizou-se a compartimentação total do braço do Rio Grande, construindo-se uma barragem junto à Via Anchieta, para evitar a chegada de poluição na água de captação e o comprometimento do abastecimento da região do ABC (SABESP, 2017). Somente em 1989, por ordem da Constituição Estadual de São Paulo (SÃO PAULO, 1989), o bombeamento das águas do Rio Tietê e seus afluentes para o Sistema Billings foi diminuído drasticamente, e a partir de então prevalece a utilização prioritária do manancial para abastecimento público.

Atualmente, o Sistema Rio Grande tem uma produção média anual de 4,7 mil litros de água por segundo abastecendo 1,5 milhão de habitantes nos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema e parte de Santo André (SABESP, 2017), representando cerca de 7% do abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo.

A partir de 2002 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) passou a monitorar anualmente a qualidade dos sedimentos no Estado do São Paulo, como parte das atividades de avaliação e monitoramento das águas superficiais (CETESB, 2003). Entre outros parâmetros iniciou-se o monitoramento de PCBs indicadores, e em 2014 foi incluída na avaliação de sedimentos a determinação de

Dioxinas e Furanos, além das PCBs (tanto as PCBs indicadoras quanto as dioxin-like PCBs). Em 2014, dentre todos os pontos avaliados no Estado, um ponto no Reservatório Rio Grande foi o único apresentar resultados de Dioxinas acima de PEL (25,74 ng TEQ/kg) (CETESB, 2015). E nos anos seguintes o perfil de contaminação nesse ponto se manteve o mesmo (CETESB, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020).

Nos relatórios da CETESB os resultados de Dioxinas e Furanos e dioxin-like PCBs foram expressos como a somatória em fator de equivalência tóxicos (TEQ) calculados utilizando fatores de equivalência tóxicos dos congêneres individuais (TEF) para peixes, da Organização Mundial da Saúde (VAN DEN BERG *et al.*, 2006), o mesmo adotado pela agência ambiental do Canadá para avaliação da qualidade de sedimentos para proteção da vida aquática (CCME, 2001). O cálculo da somatória de TEFs dos congêneres considerou duas faixas, a superior calculada com $\frac{1}{2}$ do valor do limite de detecção (LD) para aqueles congêneres com resultados abaixo deste limite, e a inferior considerando apenas os valores acima de LD. Uma vez que não existem valores estabelecidos para estas substâncias no Brasil foram adotados os valores do Canadá de *TEL* e *PEL* para dioxinas e furanos, 0,85 e 21,5 ng TEQ.kg⁻¹, respectivamente (CCME, 2001), ou seja, as concentrações dos contaminantes orgânicos foram comparadas com os limites em que há baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (*TEL*) e com os limites em que há alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (*PEL*).

Alguns dos pontos de monitoramento no reservatório estão apresentados na figura 3.5 pela sigla RGDE. O ponto RGDE02030 é o trecho inicial do Reservatório, sendo a região onde está localizada a transposição das águas do Reservatório do Rio Grande para o Reservatório Taiapuêba; esse ponto reflete a qualidade das águas após o recebimento dos lançamentos tanto de origem doméstica quanto industrial

provenientes dos municípios do Rio Grande da Serra e Ribeirão Pires representados pelo Rio Grande e Rio Ribeirão Pires. No ponto RGDE02900 ocorre a captação de água realizada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), próxima a barragem da Via Anchieta.



Figura 3.5. Pontos de monitoramento no Sistema Billings. Fonte: (CETESB, 2019)

De 2002 até 2013 foi avaliado o sedimento somente do ponto RGDE02900, com pouca ou nenhuma detecção de PCBs e em 2014, com a inclusão da análise de Dioxinas e Furanos, além das PCBs, passou-se a detectar esses compostos nesse ponto. O ponto RGDE02030 foi incluído em 2015, em função da transposição da água para o Sistema Produtor do Alto Tietê, o qual apresentou concentrações maiores dos poluentes em relação ao ponto RGDE02900, conforme apresentado na tabela 3.1. Nessa tabela as PCBs indicadoras foram apresentadas como soma das concentrações dos congêneres individuais pois não existe na literatura fator de

equivalência tóxico (TEF) para essas substâncias. É importante ressaltar que as campanhas realizadas nos anos anteriores à 2014 utilizava técnica de cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (GC-ECD) para análise de PCBs indicadores (faixa de $\mu\text{g}/\text{kg}$) e em 2014, a técnica de análise por cromatografia a gás acoplado a espectrometria de massa de alta resolução (GC-HRMS), mais sensível, foi aplicada tanto para análise de PCBs indicadores como para dl-PCBs, (faixa de ng/kg) (CETESB, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019).

Tabela 3.1. Resultados de Dioxinas e Furanos e PCBs no Reservatório Rio Grande

Ano	Ponto	TEQ Σ PCDD/F+dl-PCB (<LD=0) ($\text{ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$) ^a	TEQ Σ PCDD/F+dl-PCB (<LD= $\frac{1}{2}$ LD) ($\text{ng TEQ}/\text{kg}^{-1}$) ^b	Σ (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
2014	RGDE02900	24,1	25,7	18,2
2015	RGDE02030	184	190	134
	RGDE02900	15,8	18,4	10,8
2016	RGDE02030	210	210	111
	RGDE02900	23,2	23,2	14,5
2017	RGDE02030	205	205	85,7
	RGDE02900	13,0	13,0	10,3
2018	RGDE02030	188,1	188,1	141
	RGDE02400 ^c	27,3	27,3	19,7
2019	RGDE02400	30,5	30,9	20,6

^a TEQ calculado considerando somente resultados acima de LD; ^b TEQ calculado com $\frac{1}{2}$ do valor do limite de detecção (LD) para aqueles congêneres com resultados abaixo de LD; ^c No ano de 2018 o ponto RGDE02900 foi substituído pelo RGDE02400, próximo ao meio do reservatório

Em um outro estudo realizado entre 2009 e 2016 (SILVA *et al.*, 2019), foram coletados peixes em vários pontos ao longo do Reservatório Rio Grande (figura 3.6) para avaliar o risco à saúde decorrente do consumo de peixes em relação à presença de PCBs indicadores. Três espécies foram selecionadas para serem avaliadas *Astyanax sp.*, *Hoplias malabaricus*, *Rhamdia quelen*. A escolha foi baseada nos diferentes hábitos alimentares dessas espécies e pelo fato dessas espécies serem

escolhidas pela população para consumo. Os resultados de PCBs encontradas nos músculos e vísceras são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Concentração de PCB Σ (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) em espécies de peixes ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ peso úmido)

Espécies de Peixes		Ponto 1*	Ponto 2*	Ponto 3*	Ponto 4*	Ponto 5 (2015)	Ponto 5 (2016)
<i>Astyanax</i> sp	Músculo	25,2	57,8	72,9	NC	NC	NC
	Víscera	89,8	344	472	NC	NC	NC
<i>R. quelen</i>	Músculo	NC	342	275	8,16	13,0	25,1
	Víscera	NC	350	546	NA	68,4	91,4
<i>H. malabaricus</i>	Músculo	NC	76,4	65,0	1,68	3,39	9,94
	Víscera	NC	2587	1066	85,9	65,1	54,6

Nota: NC = Espécie não coletada; NA = Não analisada; *2009. Fonte: (SILVA *et al.*, 2019)

Conforme relatado no estudo, as vísceras são representadas pelos órgãos: fígado (hepatopâncreas em alguns peixes), rim e baço, e refletem não apenas o metabolismo corporal mais recente, mas também o início dos processos de bioacumulação e biomagnificação de contaminantes. A concentração encontrada no material visceral foi muito maior que a encontrada no músculo, indicando contaminação recente, exceto para a espécie *R. quelen* no ponto 2, na qual foi detectada concentrações de PCBs quase no mesmo nível nos dois tecidos. *H. malabaricus*, uma espécie carnívora, tende a apresentar maior bioacumulação no material visceral do que nos músculos, até aproximadamente 15 vezes maior no material visceral do que no músculo do ponto 3. Embora, devido ao seu pequeno tamanho, *Astyanax* sp pode ser consumido como um todo, incluindo cabeça, ossos e vísceras, geralmente apenas o músculo de *Rhamdia quelen* (peixe-gato) e *Hoplias malabaricus* (traíra) é utilizado para consumo humano.

Conclui-se a partir desse estudo que uma parte das PCBs indicadoras encontradas no sedimento pela CETESB pode estar biodisponível para a vida aquática, representada no estudo por peixes. Os pontos 3 e 4 desse estudo são respectivamente próximos aos pontos RGDE02030 e RGDE02900 do monitoramento da CETESB.

Não foram encontrados em literatura outros dados de contaminação por POPs nessa região. Para propósitos de estudo e testes em campo dos amostradores passivos em água e baseado nos estudos relatados, foram selecionados os pontos RGDE02030 e RGDE02900 do monitoramento da CETESB para teste dos amostradores passivos, por se tratar de uma área próxima a uma zona industrial, pelo histórico e atual contaminação da área e, portanto, com possibilidades desses compostos se apresentarem parcialmente solúveis em água e possibilitando então a obtenção de resultados positivos para os compostos estudados.

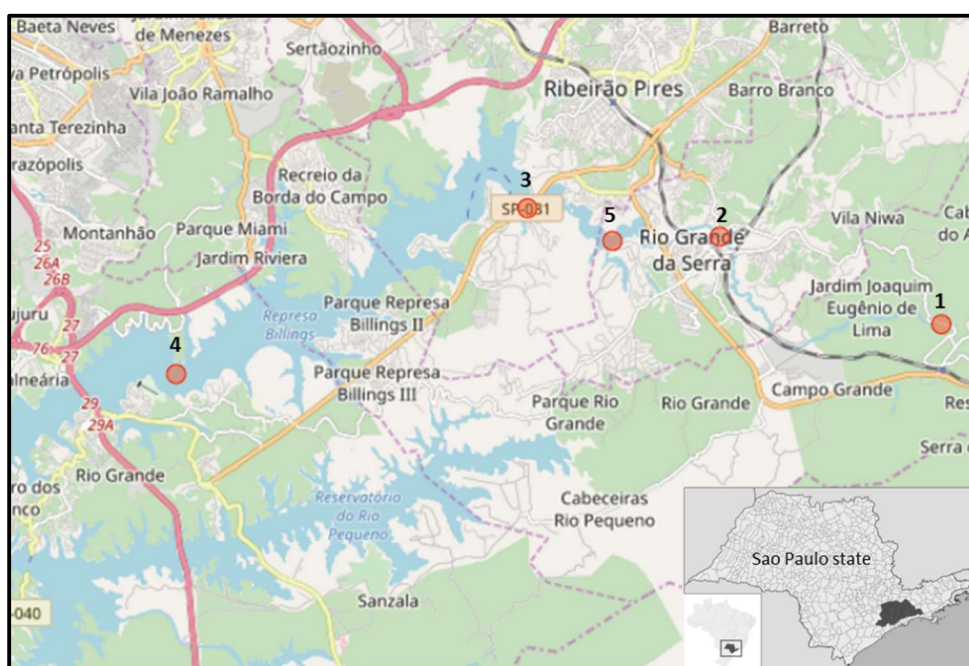


Figura 3.6. Pontos selecionados para coleta de peixe. Fonte: (SILVA *et al.*, 2019)

4. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo investigar e avaliar a técnica de amostragem passiva em água como potencial substituto e/ou complemento da análise convencional (pontual) na determinação e monitoramento de algumas classes de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) hidrofóbicos, ou seja, poluentes com baixa solubilidade em água, porém com alta capacidade de bioacumulação em organismos aquáticos e biomagnificação na cadeia trófica. As classes de POPs estudadas incluem as Dioxinas e Furanos (PCDD/Fs), as Bifenilas Policloradas (PCBs), Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) e o PBB-153. Dentro desse contexto alguns objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar dois tipos de polímeros (borracha de silicone - SR e etileno acetato de vinila - EVA) para uso como amostradores passivos, suas propriedades e processos de absorção dos poluentes, a partir de importantes parâmetros cinéticos como os coeficientes de difusão molecular (D_p) e os coeficientes de partição amostrador passivo-água (K_{pw}), e suas implicações para a amostragem passiva;

- Avaliar a performance de cada um dos polímeros selecionados em uma exposição em campo;

- Estudar esses poluentes em águas superficiais em concentrações nas quais ainda não se consegue atingir os limites regulatórios pelas técnicas analíticas convencionais;

- Avaliar se a amostragem passiva em água é uma ferramenta útil como forma de monitoramento ambiental para detecção de baixos níveis de contaminação e posterior utilização dos dados para avaliação de tendências de contaminação;

- Avaliar a presença desses POPs em alguns compartimentos do meio ambiente (água e sedimento) em termos de partição e mobilidade entre os meios e uma possível correlação dos resultados;

- Subsidiar dados para as autoridades de meio ambiente no uso da técnica de amostragem passiva como suporte na avaliação e análise de riscos, impacto ambiental, potencial de bioacumulação e biodisponibilidade de POPs.

5. Parte experimental

5.1. Materiais utilizados

Três polímeros para uso como amostrador passivo foram utilizados: membrana de silicone de 1,0 mm de espessura adquirida da empresa Altec (Inglaterra), membrana de silicone de 0,5 mm de espessura adquirida da empresa Kinner (Brasil), membrana de EVA de 1,0 mm de espessura adquirida da empresa FGM (Brasil).

Acetona, n-hexano, metanol, acetato de etila e diclorometano utilizados foram pelo menos grau resíduo de pesticidas e adquiridos da Merck KGaA ou similar. O tolueno utilizado foi do tipo “para análise de Dioxinas, Furanos e PCBs” adquirido da HoneyWell Riedel de Haën. O solvente nonano utilizado foi do tipo anidro adquirido da Sigma Aldrich Chemie GmbH.

Ácido sulfúrico e sulfato de sódio anidro e granulado foram adquiridos da J.T.Baker. Cobre esférico (-20-+30 mesh), carvão ativo Carbopack™ C (80-100 mesh), Celite® 545 AW e sílica gel (grau de alta pureza, 60 Å, 70-230 mesh) e Nitrato de Prata (≥99,0% de pureza) foram adquiridos da Sigma Aldrich Chemie GmbH. Alumina B (atividade “Super 1”) foi adquirida da MP Biomedicals.

Material de referência certificado: SRM 1944 (amostra referência de sedimento) foi adquirida do NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Os padrões analíticos de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs e PBB-153 foram adquiridos como solução individual ou misturas, com certificado de pureza e concentração de acordo com a ISO 17034 (ISO, 2016). Padrões nativos (para fortificação e preparo da curva analítica) e isotopicamente marcados (padrões internos de extração e injeção) foram adquiridos do Wellington Laboratories.

As soluções para as curvas analíticas foram adquiridas também do Wellington Laboratories como kits de soluções diluídas nas concentrações adequadas e prontas para uso e injeção para análise de PCDD/Fs e PBDEs. Para PCBs e PBB-153 a curva analítica foi preparada em laboratório.

Padrões de amostragem nativos foram adquiridos do Cambridge Isotope Laboratories, padrões de amostragem marcados isotopicamente foram adquiridos do Wellington Laboratories.

Foram determinados nas amostras os 17 congêneres 2,3,7,8-cloro-substituídos de PCDD/Fs, os 12 congêneres dioxin-like PCBs, e os 7 congêneres de PCBs denominados como indicadores (no total são 18 congêneres de PCBs, pois o PCB-118 é tanto dioxin-like quanto indicador). Foram também determinados 20 congêneres de PBDEs, dentre esses os mais abundantes nas misturas comerciais produzidas industrialmente: 17, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209. Adicionalmente foi determinado o congênere PBB-153. A lista completa dos congêneres analisados nas amostras com seus respectivos números CAS estão apresentados no apêndice A. Adicionalmente foram determinados os compostos utilizados como padrão de amostragem ou padrões referência de desempenho - PRCs (apêndice B) adicionados às membranas antes da coleta, e os padrões internos de extração (apêndice C) e injeção (apêndice D), adicionados anteriormente às respectivas etapas preparativas.

5.2. Limpeza das membranas

Antes do uso foi realizada uma pré-extração (limpeza) das membranas para remoção de resíduos não polimerizados e/ou oligômeros que possam interferir na análise cromatográfica, bem como outras impurezas provenientes do processo de

fabricação das membranas. A pré-extração das membranas de silicone foi realizada em Soxhlet e da membrana de EVA em agitador rotatório à temperatura ambiente, pois o EVA pode sofrer degradação em altas temperaturas. Ambas as limpezas foram realizadas com acetato de etila por 100 horas e depois com metanol por 24 horas para remoção de resíduos de acetato de etila.

5.3. Determinação dos coeficientes de difusão

Os coeficientes de difusão nos polímeros (D_p) foram estimados utilizando um método de “empilhamento das membranas” (REYNIER *et al.*, 2001). Esse método consiste em fazer uma pilha com as membranas, colocando no topo uma membrana fortificada com os analitos de interesse seguida de 5 membranas limpas (figura 5.1) e aplicar uma pressão suficiente para movimentar os compostos através das folhas do polímero. Nesse método o material em todas as folhas deve ser homogêneo e a pressão aplicada não deve causar qualquer mudança na difusividade dos contaminantes, portanto assume-se que somente a difusão é o processo responsável pelo transporte ocorrido entre as folhas dos polímeros (CRANK; PARK, 1968). O coeficiente de difusão foi estimado pelo movimento dos compostos para as folhas subsequentes à folha fortificada.

As folhas dos polímeros foram cortadas em pedaços de 6,0 x 1,5 cm e lavadas conforme descrito em 5.2. Depois de limpas, as folhas que seriam utilizadas sem fortificação foram deixadas secar em capela e depois armazenadas em um frasco limpo até o uso. As folhas restantes foram fortificadas com 2,0-10,0 ng de cada analito/membrana dos compostos nativos (apêndice A) de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, PBB-153 e os compostos PRCs (apêndice B). A fortificação foi realizada utilizando um procedimento descrito por Booiij, *et al.* (BOOIJ; SMEDES; VAN WEERLEE, 2002), no

qual as membranas foram colocadas em 30 mL de metanol e deixadas no agitador rotatório a 100 rpm por 24 horas, então volumes de água Milli-Q foram adicionados após 24, 48, 72, 120 e 168 horas até alcançar 50% metanol. Após esse período as folhas foram retiradas da solução e deixadas secar em capela.

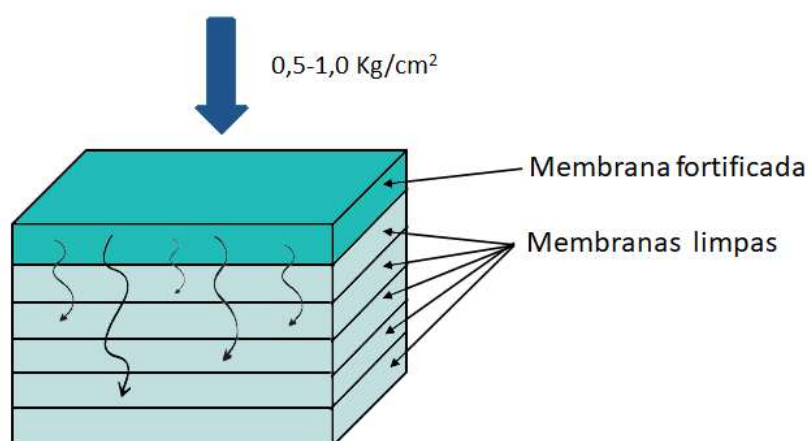


Figura 5.1. Esquema do método de empilhamento de membranas para estimar o coeficiente de difusão dentro do polímero

Depois de prontas as folhas foram colocadas em contato formando uma pilha, com a folha fortificada no topo, a pilha foi embrulhada em papel alumínio para evitar perdas dos analitos ou contaminação. A pilha foi comprimida por um peso de forma a manter uma pressão suficiente de 1,0 kg.cm⁻². Os tempos de contato selecionados foram inicialmente de 3 e 5 horas, de acordo com trabalhos anteriores (RUSINA; SMEDES; KLANOVA, 2010; VERHAGEN *et al.*, 2019). Como era a primeira vez que uma membrana de EVA estava sendo testada não havia dados em literatura para os tempos de difusão, e com 3 e 5 horas de experimento não foi observado difusão para a membrana de EVA, então o teste foi repetido para 48, 240, 480 e 720 horas. Os experimentos foram realizados em duplicata à temperatura ambiente constante de 20°C.

Depois de decorrido o tempo do experimento as folhas foram extraídas e analisadas separadamente. As folhas foram transferidas para um béquer, foi então adicionado 1,0-5,0 ng dos padrões de extração (apêndice C) e 20 mL de tolueno:acetona 8:2 (v/v). A extração foi realizada em ultrassom por 1 hora, o extrato foi concentrado em rotaevaporador até 1 mL, então dissolvido em 5 mL de n-hexano e 0,5 mL de tolueno, e passado por uma coluna de sílica mista (30 g de sílica ácida 40% m/m e 2,5 g de sílica com nitrato de prata 10% m/m) com 2 lavagens adicionais de 5 mL de n-hexano, e a coluna foi eluída com 120 mL de n-hexano. Esse eluato foi concentrado novamente em rotaevaporador até 1 mL e o volume diminuído para 25 μ L com leve fluxo de nitrogênio e adicionado 1,0-5,0 ng dos padrões de injeção (apêndice D). O extrato final foi analisado por HRGC/HRMS. Um branco de análise também foi extraído para avaliar possíveis contaminações provenientes do processo da etapa preparativa.

Os coeficientes de difusão dos analitos no polímero foram calculados utilizando a segunda lei de Fick de difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.1)$$

Onde C é a concentração da substância na distância x a partir de um ponto de referência, t é o tempo de difusão e D é o coeficiente de difusão no polímero.

A equação 5.1 foi numericamente integrada utilizando o método de aproximação de Schmidt (CRANK, 1975), para aumentar a precisão da estimativa cada folha foi subdividida em 10 fatias. Foi calculada a média das concentrações modeladas das fatias em cada folha individual para permitir a comparação dos perfis modelados com as concentrações medidas experimentalmente. D foi estimado observando a menor diferença no erro residual da soma dos quadrados entre as concentrações modeladas e medidas experimentalmente. A função *Solver* do Excel

foi utilizada para avaliar D por meio da comparação entre os perfis modelados e os medidos. Os resultados de D foram aceitos quando, após a avaliação, os coeficientes de correlação entre as concentrações medidas e modeladas foram maiores que $R^2 > 0,95$.

5.4. Determinação dos coeficientes de partição pelo método de cossolvente

Os coeficientes de partição foram medidos para a membrana de silicone Altesil para todos os compostos estudados (PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, PBB-153 e os compostos PRCs), para a membrana de EVA os coeficientes de partição foram medidos somente para as PCBs indicadoras (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 e -180) e os congêneres PRCs (PCB-1, -3, -10, -14, -104 e -155). Para determinação dos K_{pw} 's foi utilizado o método de cossolvente, no qual misturas de metanol-água são utilizadas para equilibrar os polímeros fortificados com os analitos de interesse, depois de decorrido o tempo de equilíbrio as concentrações são medidas no polímero e na mistura metanol-água (BOOIJ; SMEDES; ALLAN, 2017).

Foi selecionado o método de dessorção para realizar o experimento, pois a dessorção demanda menos tempo de experimento. Para isso as folhas dos polímeros (Altesil e EVA) foram cortadas em pedaços pesando 20 mg e lavadas conforme 5.2. Depois de limpos, os polímeros foram fortificados com diferentes concentrações dos compostos nativos, a fortificação foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 5.3, até alcançar 10% de metanol para promover a absorção dos compostos menos hidrofóbicos.

Para medir os K_{pw} 's foram utilizadas 5 misturas de metanol-água para obter as frações molares listadas na tabela 5.1. Nos equilíbrios com menores volumes de

metanol as concentrações de analito previstas para estarem na fase aquosa são muito baixas para os compostos com maior hidrofobicidade, mas essas concentrações aumentam à medida que aumenta a fração molar de metanol, pois a presença do metanol aumenta a solubilidade desses compostos na fase aquosa. Os volumes de cada mistura foram selecionados de forma decrescente com o intuito de se obter concentrações dos analitos mensuráveis tanto no polímero quanto na mistura metanol-água.

Tabela 5.1. Misturas metanol-água utilizadas para equilibrar os polímeros Altesil e EVA

Volume (L)	Fração molar metanol (mol/mol)	% Metanol (v/v)
0,50	0	0
0,40	0,047	10
0,18	0,099	20
0,07	0,157	30
0,03	0,232	40

Depois de finalizada a fortificação, os polímeros foram secos em capela e em seguida transferidos para as misturas metanol-água (1 polímero por mistura) em frascos adequados para os volumes selecionados. Os frascos foram lacrados, cobertos em papel alumínio para proteger da luz e colocados em agitador rotatório a 100 rpm e temperatura ambiente constante de 20°C por 3 meses para os equilíbrios de 0, 10 e 20%, e 20 dias para os equilíbrios de 30 e 40%.

Após decorrido o tempo de equilíbrio, os polímeros foram separados das misturas, transferidos para um tubo de ensaio e a extração foi realizada como descrita na seção 5.3, com exceção que foi utilizado 4 mL de tolueno:acetona 8:2 (v/v), 10-65 ng dos padrões de extração e 10-50 ng dos padrões de injeção.

A extração da fase aquosa foi realizada por extração líquido-líquido em funil de separação. As misturas foram transferidas para o funil e adicionados: água Milli-Q para obter concentrações de metanol <20%, 1,5-15,0 ng dos padrões de extração, 50 mL de diclorometano e agitado por 2 minutos, depois deixou-se o funil descansar por 10 minutos para separação das fases, a fase orgânica foi então filtrada em Sulfato de Sódio. A extração foi repetida por mais duas vezes, deixando na última etapa separar as fases por 30 minutos. Os 3 extratos foram combinados, concentrados em rotaevaporador até 1 mL e o volume diminuído para 25 μ L com leve fluxo de nitrogênio e adicionado 2,5-15,0 ng dos padrões de injeção. O extrato final foi analisado por HRGC/HRMS. Um branco também foi extraído para avaliar possíveis contaminações provenientes do processo da etapa preparativa.

5.5. Determinação dos coeficientes de partição pelo método polímero-polímero (calibração cruzada)

Foi utilizado o método de determinação dos coeficientes de partição polímero-polímero para a membrana de EVA para: os compostos que não foram medidos através do método de cossolvente, e também para os compostos que foram medidos através do método de cossolvente para comparação dos K_{pw} 's medidos através dos dois métodos.

Também foi realizada a determinação dos K_{pw} 's para a membrana de silicone Kinner através da determinação polímero-polímero, para avaliar a similaridade dos dois silicões para uma possível substituição da membrana Altesil (a qual parou de ser produzida) pela membrana Kinner.

Para realizar o experimento foram cortados pedaços de 0,5 g de cada polímero e lavados conforme descrito em 5.2. Depois de limpos, o experimento foi realizado

para três diferentes tempos de equilíbrio (1, 2 e 4 meses), para cada tempo de equilíbrio dois pedaços de cada polímero foram colocados juntos em um béquer com 30 mL de metanol e fortificados com a mistura dos padrões (PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, PBB-153 e os compostos PRCs). A fortificação foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 5.3. Depois de decorrido o tempo de fortificação, todo o líquido foi descartado, as membranas foram transferidas para outro béquer com uma solução de metanol:água 6:4 (v/v) e deixadas em agitador rotatório a 100 rpm e temperatura ambiente constante de 20°C pelos tempos indicados. As folhas foram individualmente extraídas e analisadas conforme descrito em 5.3.

Os coeficientes de partição do EVA e da membrana Kinner foram calculados utilizando a equação 5.2 relativos aos K_{pw} 's conhecidos da membrana Altesil, previamente determinados pelo método de cossolvente.

$$\frac{K_{pw1}}{K_{pw2}} = \frac{C_{p1}}{C_{p2}} \quad (5.2)$$

Onde K_{pw} é o coeficiente de partição polímero-água e C_p concentração do analito no polímero no equilíbrio, o número 1 refere-se ao polímero de referência (Altesil) e o número 2 ao polímero a ser determinado o K_{pw} .

5.6. Amostragem em campo

5.6.1. Pontos de amostragem e localização

Para avaliar a performance de absorção dos polímeros em uma exposição em campo, foram selecionados dois pontos de amostragem no Reservatório Rio Grande, selecionados conforme descrito na seção 3.1.

Ponto 1 (RGDE02030) - Rio Grande, 1 km depois da desembocadura do Rio Grande ou Jurubatuba. Coordenadas S 23°44'30'' e O 46°24'59'' - o ponto fica próximo ao local de transposição da água para o Sistema Produtor do Alto Tietê, implantado no período da crise hídrica 2014-2015 do Estado de São Paulo. O ponto caracteriza-se por apresentar um regime lântico, apesar de apresentar velocidade de deslocamento superficial de suas águas de cerca de 1,0 cm.s⁻¹. É considerado o início do reservatório e é a segunda grande área de deposição do Rio Grande. A profundidade da calha do rio é de cerca de 3,5 a 4,0 metros e a área deposicional (várzea alagada) fora da calha apresenta profundidade de cerca de 2,0 metros.



Figura 5.2. Imedições do ponto RGDE02030, com o sistema de transposição ao fundo

Ponto 2 (RGDE02900) – Reservatório do Rio Grande, próximo à captação da SABESP e cerca de cem metros a montante da rodovia Anchieta. Coordenadas S 23°46'07'' e O 46°32'00''. A profundidade nesse ponto é de aproximadamente 11 metros.



Figura 5.3. Imediações do ponto RGDE02900, com a Rodovia Anchieta ao fundo

As amostragens nos pontos foram realizadas em dois períodos e foram coletados sedimento de fundo, água e instalado o amostrador passivo com os três tipos de membranas estudadas. As amostragens foram realizadas com o apoio de embarcações (figura 5.4), equipamentos e técnicos da Divisão de Amostragem da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Os procedimentos de coleta, preservação e armazenamento de amostras seguiram as orientações preconizadas no guia nacional de coletas e preservação de amostras da CETESB e da Agência Nacional de Águas (ANA/CETESB, 2011), com exceção da amostragem passiva que não tem um guia nacional de procedimento.

O primeiro período de amostragem foi realizado somente no ponto 1 e teve início em 17 de julho de 2019 e teve como objetivo instalar o amostrador passivo para testar os parâmetros das etapas preparativa como técnicas de extração e *clean-up*, tempo de exposição do amostrador e condições de amostragem, como por exemplo, as condições hidrodinâmicas observadas no local e formação de microrganismos na superfície das membranas. Nesse período foi instalado o amostrador com os três tipos de membranas para testar dois tempos de exposição, 30 e 120 dias. A primeira etapa

de retirada das membranas foi realizada 16 de agosto de 2019 e a retirada completa do amostrador com as membranas restantes foi realizada em 19 de novembro de 2019.



Figura 5.4. Barco utilizado nas coletas

O segundo período de amostragem foi realizado nos dois pontos de amostragem e teve como objetivo testar integralmente o método de amostragem passiva proposto, com os padrões de amostragem selecionados para determinar as taxas de amostragem e as variáveis de análise definidas da amostragem anterior. O segundo período de amostragem foi iniciado em 03 de dezembro de 2020, com retirada parcial das membranas em 03 de março de 2021, e retirada completa em 17 de junho de 2021. Nesse período foram coletadas amostras de água pontual (1 litro de água) no primeiro dia de instalação e na retirada do amostrador. Foi coletado também uma amostra de sedimento de fundo de cada ponto de coleta.

5.6.2. Preparo, coleta e análise dos amostradores passivos

5.6.2.1. Preparo das membranas

As membranas adquiridas em folhas foram cortadas no tamanho de 6,5 x 13,3 cm com auxílio de estilete, foram feitos dois orifícios na parte superior (figura 5.5) com distância aproximada centro a centro de 35 mm com auxílio de um perfurador de papel, os orifícios servem para prender as membranas no suporte do amostrador.

A área superficial exposta da membrana foi de aproximadamente 172,9 cm², considerando os dois lados da membrana, maior tamanho possível para utilizar no dispositivo amostrador utilizado, sem que as membranas encostem ou encubram as outras. A área superficial sugerida na literatura para amostradores passivos estão na faixa de 300 a 600 cm² (SMEDES; BOOIJ, 2012), portanto 2 folhas foram utilizadas para compor uma amostragem, totalizando uma área superficial exposta de 345,8 cm². Após o corte, foi realizada uma pré-extração (limpeza das membranas), conforme seção 5.2.

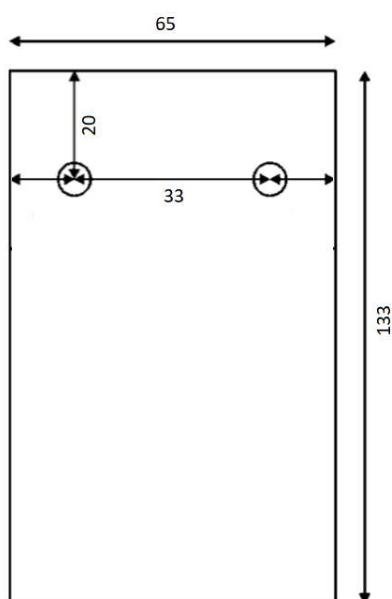


Figura 5.5. Representação das membranas cortadas, tamanhos em mm.

5.6.2.2. Fortificação das membranas com PRCs (compostos referência de performance)

Foi selecionada uma série de PRCs de forma a cobrir a faixa de hidrofobicidade de $\log K_{pw}$ de 4-7 para garantir dados de dissipação mensuráveis. Os congêneres de PRCs com os respectivos K_{ow} , K_{pw} e concentrações utilizadas estão listados na tabela 5.2. As concentrações de cada congêneres de PRC por membrana foram selecionadas de forma que após a extração, a concentração no extrato não exceda a faixa da curva analítica, e que a concentração adicionada seja suficiente para apresentar ao menos 10% da concentração inicial após a dissipação, para permitir a medição de forma analiticamente possível, ou seja, acima do limite de detecção.

Tabela 5.2. Congêneres de PCB utilizados como PRCs e seus respectivos K_{ow} , K_{pw} e concentrações utilizadas

Congêneres	$\log K_{ow}^a$	$\log K_{pw}^b$			Concentração (pg/amostrador)
		Altesil	Kinner	EVA	
PCB-1	4,36	4,27	4,22	4,64	4000
PCB-3	4,41	4,40	4,36	4,99	4000
PCB-10	4,62	4,59	4,55	4,89	4000
PCB-14	5,02	5,10	5,06	5,69	4000
$^{13}C_{12}$ -PCB-31	5,70	5,48	5,46	6,14	4000
$^{13}C_{12}$ -PCB-60	6,30	5,90	5,84	6,64	2000
PCB-104	6,15	6,14	6,11	6,65	2000
PCB-155	6,78	6,79	6,74	7,32	2000
$^{13}C_{12}$ -PCB-127	6,91	6,52	6,46	7,61	2000
$^{13}C_{12}$ -PCB-159	7,51	6,83	6,80	7,67	2000

^a Fonte: (MOLINSPIRATION, 2020) ; ^b obtidos no presente estudo

A fortificação foi realizada conforme Booij, *et al.* (BOOIJ; SMEDES; VAN WEERLEE, 2002). Em um béquer de 2L foram adicionadas: as membranas de um mesmo tipo; 900 mL de metanol; e a solução de fortificação com os PRCs. O béquer

foi colocado em um agitador rotatório por 24 horas e a partir de então passou-se a adicionar quantidades de água em tempos determinados, conforme esquema apresentado na tabela 5.3, finalizando a fortificação quando foi atingido 50% de metanol em solução.

Finalizada a fortificação, o solvente foi descartado e as membranas foram deixadas secar em capela e armazenadas em frasco âmbar com tampa septada em teflon, e os frascos armazenados em freezer à -20°C até o dia da amostragem.

Após a exposição das membranas em campo e simultaneamente a análise das amostras foi realizada também a análise de duas membranas, que ficaram armazenadas em freezer, para avaliar a concentração inicial dos PRCs nas membranas.

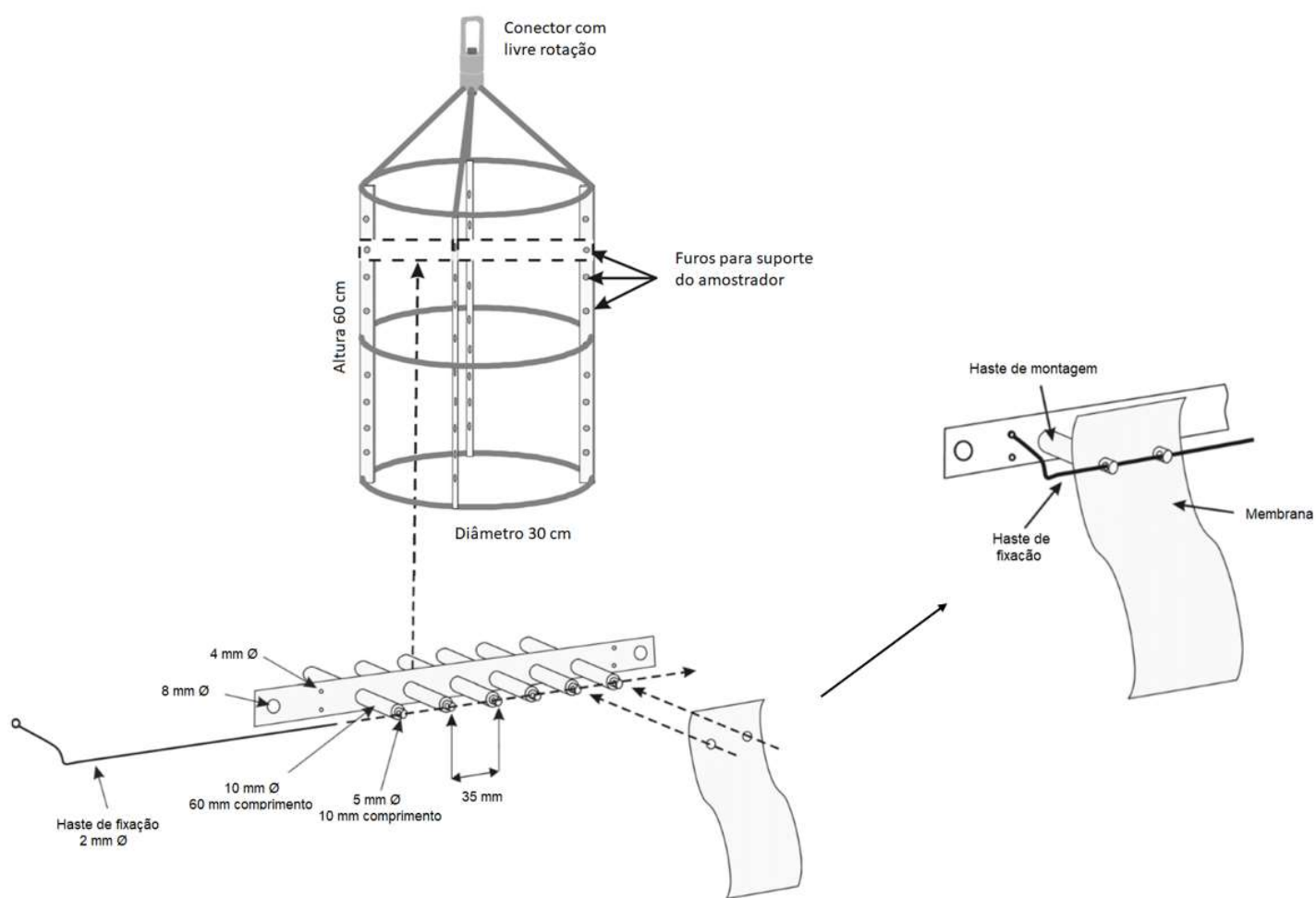
Tabela 5.3. Tempos e volumes de água e metanol utilizados na fortificação das membranas

Tempo (h)	Volume MeOH (mL)	Volume de água adicionada (mL)	Volume total de água (mL)	% Conteúdo de água (v/v)	Tempo do ciclo (h)
0	900	0	0	0	-
24	900	111	111	11	24
48	900	114	225	20	24
72	900	160	385	30	24
120	900	215	600	40	48
192	900	300	900	50	72

5.6.2.3. Amostragem passiva

O dispositivo de amostragem selecionado para fixar as membranas durante a amostragem foi baseado no guia elaborado pelo *ICES – International Council for the Exploration of the Sea* (SMEDES; BOOIJ, 2012), o dispositivo está representado na figura 5.6. Nessa configuração os suportes com as membranas ficam protegidos de

danos que possam ser causados por impactos. Para a coleta foram utilizados quatro suportes com capacidade para 6 membranas cada, totalizando 24 membranas por amostrador. Sendo dispostas para as amostragens desse estudo 8 membranas de cada tipo. O amostrador foi fabricado em aço inoxidável AISI 316L resistente à corrosão. Na parte superior um conector permite a livre rotação do conjunto



dispositivo-membranas.

Figura 5.6. Esquema da montagem do dispositivo de amostragem utilizado. Fonte: adaptado de (SMEDES; BOOIJ, 2012)

A instalação do amostrador no ponto 1 foi realizada com apoio de embarcação. O local selecionado para fixar o amostrador foi uma boia de monitoramento da

SABESP (figura 5.7), com autorização da companhia. O amostrador foi posicionado à aproximadamente 0,8 metros de profundidade, a qual representa meia profundidade do ponto, medida com ecobatímetro no dia da instalação.



Figura 5.7. Instalação do amostrador passivo com os três tipos de membranas no ponto 1



Figura 5.8. Instalação do amostrador passivo com os três tipos de membranas no ponto 2

A instalação do amostrador no ponto 2 foi realizada utilizando a plataforma das instalações de captação de água da SABESP, e instalado na boia de monitoramento da estação de monitoramento automática da CETESB (Figura 5.8), à aproximadamente 5,0 metros de profundidade (meia profundidade do ponto).

Os locais para fixação dos amostradores foram considerados seguros por estarem longe das margens do reservatório e menos suscetíveis a vandalismo, e no caso da diminuição do nível das águas o amostrador ficaria submerso, não exposto ao ar pois o amostrador acompanharia a flutuação das boias. O amostrador foi instalado a meia profundidade, medida no primeiro dia de exposição. As membranas foram levadas para campo em frasco âmbar refrigeradas à 4°C em caixa térmica, e fixadas no dispositivo amostrador com auxílio de luvas de nitrila e pinças momentos antes da instalação para minimizar contato com o ar.

Após o período de exposição os amostradores foram retirados. No geral as membranas apresentavam uma camada de microrganismos e/ou um material oleoso na superfície. Para remoção dessa camada, as membranas foram superficialmente limpas com a água do próprio local de instalação e em seguida acondicionadas em frasco âmbar e transportadas para o laboratório à 4°C em caixa térmica. E posteriormente armazenadas em freezer à -20°C, condição na qual foram mantidas até o dia da análise. Durante a instalação e retirada do amostrador foram medidas as coordenadas do ponto de instalação, e com uma sonda multiparâmetros com sensores previamente calibrados, foram determinados *in situ* a salinidade, pH e temperatura da água para auxiliar na interpretação dos resultados.

5.6.2.4. Controle da qualidade da amostragem passiva

Para cada lote de amostras coletadas foram realizadas algumas amostras-controle para assegurar a qualidade analítica dos ensaios realizados e a ausência de contaminantes durante o processo de preparo, transporte, coleta, armazenagem e análise da amostragem passiva. Os seguintes controles foram utilizados:

a) Branco de campo: Branco realizado em campo para avaliar se houve contaminação durante a instalação dos amostradores. Um branco de campo de cada tipo de membrana foi realizado retirando-se uma membrana do frasco e deixando exposta ao ar durante o processo de instalação do amostrador, após isso as membranas foram devolvidas ao frasco e levadas de volta para o laboratório e armazenadas em freezer para ser posteriormente analisada junto às amostras.

b) Branco de reagentes: Branco realizado com os reagentes utilizados durante a análise das amostras, porém sem a presença de membrana. Utilizado para avaliar se há contaminação proveniente de solventes, reagentes ou suportes das colunas de purificação utilizadas na análise das amostras. Um branco de reagentes foi realizado a cada lote de amostras e analisado de maneira idêntica às amostras.

b) Branco da membrana: Branco realizado após lavagem e preparo das membranas, para avaliar se há contaminação nas membranas antes da exposição em campo.

c) Padrão de controle: Controle realizado pela fortificação de uma membrana com concentrações conhecidas dos padrões dos analitos-alvo (apêndice A) e analisado junto ao lote de amostras para avaliar se no dia do ensaio ocorreu algum evento que poderia inviabilizar a obtenção dos resultados, o qual pode ser de qualquer fonte, tanto da etapa preparativa quanto da etapa instrumental.

5.6.2.5. Análise dos amostradores passivos

Antes da extração foram realizados alguns testes para avaliar o melhor procedimento para a extração das membranas. Devido a possibilidade de oligômeros e resíduos não polimerizados serem co-extraídos e causar interferência durante a análise cromatográfica. A escolha do tipo e volume de solvente e as colunas de purificação necessárias (sílica ácida, sílica mista, alumina e carvão ativo) foram avaliadas com membranas fortificadas com padrões nativos e com as membranas do primeiro período de amostragem. Foram selecionadas como condições ideais a extração em ultrassom e o uso de metanol para a extração das membranas de silicone, e tolueno:acetona 8:2 (v/v) para a membrana de EVA. Foi necessário um solvente mais apolar para extrair os analitos do EVA, devido à alta afinidade desse polímero pelos analitos. O uso da acetona foi utilizado para evitar excessiva deterioração do polímero durante a extração. Foram selecionadas as colunas de purificação de sílica mista (30 g de sílica ácida 40% m/m e 2,5 g de sílica com nitrato de prata 10% m/m) e alumina, apresentando recuperação de >75% para a maioria dos compostos.

No dia da análise, as membranas e os controles foram retirados do freezer, e deixadas estabilizar até temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora, após esse tempo as membranas foram retiradas do frasco âmbar, levemente secas com papel toalha para retirar algum resíduo ou umidade da superfície.

As membranas foram então cortadas em pequenos pedaços e transferidas para erlenmeyer, foi adicionado 1,0-10,0 ng dos padrões de extração e 200 mL de tolueno:acetona 8:2 (v/v) para membrana de EVA e 200 mL de metanol para as membranas de silicone. A extração foi realizada em ultrassom por 1 hora, e o extrato

foi concentrado em rotaevaporador até 1 mL, então dissolvido em 5 mL de n-hexano e 0,5 mL de tolueno.

O extrato foi purificado em duas colunas de *clean-up*. Uma coluna de sílica mista (30 g de sílica ácida 40% m/m e 2,5 g de sílica com nitrato de prata 10% m/m) foi montada em sequência com uma coluna de alumina básica na parte inferior. O extrato da amostra foi passado pelo topo da coluna de sílica com 2 lavagens adicionais de 5 mL de n-hexano, as colunas montadas em sequência foram eluídas com 120 mL de n-hexano, descartando-se esse eluato. Nesta etapa os compostos de interesse estão retidos na coluna de alumina, então retira-se a coluna de sílica e descarta-se essa coluna e a eluição para fracionamento dos analitos continua somente na coluna de alumina. A primeira fração contendo as PCBs e alguns PBDEs foi eluída com 20 mL tolueno/n-hexano 2:1 (v/v), a segunda fração contendo as PCDD/Fs e o restante dos PBDEs foi eluída com 20 mL de diclorometano. As duas frações foram coletadas juntas em um único balão, obtendo-se somente um extrato final.

Esse extrato final foi concentrado novamente em rotaevaporador até 1 mL e o volume diminuído para 25 µL com leve fluxo de nitrogênio e adicionado 1,0-10,0 ng dos padrões de injeção. O extrato final foi analisado por HRGC/HRMS.

5.6.3. Coleta de água bruta e sedimento

Tanto no dia da instalação, quanto na retirada dos amostradores passivos, foram coletadas nos dois pontos de estudo, amostras da coluna d'água com auxílio de garrafas de *Van Dorn* de descida horizontal (figura 5.9). As amostras de água foram coletadas à 50% da profundidade do ponto, na altura aproximada da instalação do

amostrador passivo. As amostras de água foram coletadas em frasco de vidro âmbar com tampa rosqueável e septo de teflon.



Figura 5.9. Garrafa de *Van Dorn* de descida horizontal

Somente no dia da instalação dos amostradores passivos, foram coletados nos dois pontos de estudo amostras de sedimento de fundo com auxílio de um pegador de *Van Veen* (figura 5.10) com capacidade para amostrar até 9,0 centímetros de profundidade, portanto foi amostrada somente a camada superficial do sedimento. As amostras foram coletadas, depositadas em bandejas inox e depois transferidas para frasco âmbar com capacidade para 200 gramas.

Todos os frascos utilizados nas coletas foram previamente limpos com detergente enzimático e deixados em estufa por 8 horas à 280°C e testados para verificar ausência de contaminantes. As amostras coletadas foram transportadas ao laboratório em caixa térmica à 4°C e armazenadas no laboratório também à 4°C (água bruta) até o momento da análise. As amostras de sedimento foram colocadas para secar para posterior análise.

As amostras de água foram extraídas no prazo de até 7 dias após a coleta, e amostras de sedimento em até 30 dias após a coleta.



Figura 5.10. Pegador de *Van Veen* para coleta de sedimento superficial

5.6.4. Análise das amostras de água bruta

Para controle de qualidade analítica foram extraídos juntos às amostras um branco de reagentes e um padrão de controle adicionando concentrações conhecidas dos padrões dos analitos nativos (apêndice A) em água deionizada e analisado simultaneamente ao lote de amostras.

As extrações de água bruta e dos controles foram realizadas por extração líquido-líquido em funil de separação. A amostra foi transferida para o funil, acertado o pH para aproximadamente 7,00, adicionado 1,0-10,0 ng dos padrões de extração e 60 mL de diclorometano e agitado por 2 minutos, depois deixou-se o funil descansar por 10 minutos para separação das fases, a fase orgânica foi então filtrada em Sulfato de Sódio. A extração foi repetida por mais duas vezes, deixando na última etapa separar as fases por 30 minutos. Os 3 extratos foram combinados, concentrados em

rotaevaporador até 1 mL. A purificação do extrato foi realizada conforme descrito em 5.6.2.5.

5.6.5. Análise das amostras de sedimento

Para controle de qualidade analítica foram extraídos juntos às amostras de sedimento, um branco de reagentes e uma amostra referência de sedimento certificada NIST (*National Institute of Standards and Technology*) SRM 1944.

No laboratório, as amostras de sedimento foram deixadas secar à temperatura ambiente até massa constante, maceradas e peneiradas em peneira de aço inox com abertura de 1,0 mm. Foi pesado 8,0 gramas dessa fração peneirada e adicionado 1,0-10,0 ng dos padrões de extração e 35 mL de tolueno:acetona 8:2 (v/v). A extração foi realizada em microondas por aproximadamente 1:30 horas o ciclo de extração e resfriamento. Após a extração, os extratos foram filtrados em Sulfato de Sódio, e em seguida foram concentrados aproximadamente para 1 mL em rotaevaporador.

Para remoção de enxofre, foi adicionado às amostras cobre metálico esférico e deixadas em ultrassom por 20 minutos. Após esse tempo, o extrato foi purificado com o mesmo procedimento descrito em 5.6.2.5, no entanto, as duas frações provenientes da coluna de alumina foram coletadas em dois balões diferentes. A fração 1 contendo as PCBs e alguns PBDEs, e fração 2 contendo as PCDD/Fs e o restante dos PBDEs.

A segunda fração seguiu para um *clean-up* de carvão ativo/celite (18% m/m) para separação das PCDD/Fs dos PBDEs. Na coluna de carvão, os PBDEs foram eluídos com diclorometano/n-hexano 1:1 (v/v) e o eluato foi coletado juntamente com a primeira fração (fração 1) proveniente da coluna de alumina, a qual resultou em uma fração contendo todos os PCBs e os PBDEs.

Na sequência, inverteu-se o sentido da coluna de carvão ativo e as PCDD/Fs foram eluídas com 20 mL de tolueno (fração 2). Os dois extratos finais, referentes a fração 1 e 2, foram concentrados em rotaevaporador até 1 mL. Em leve fluxo de nitrogênio, a fração 1 foi diminuída para 25 µL, e a fração 2 foi levada à secura. Foi então adicionado 1,0-10,0 ng dos padrões de injeção. Os extratos finais foram analisados por HRGC/HRMS.

5.7. Métodos de análise

Os procedimentos utilizados para a análise das amostras foram baseados nos métodos padrões U.S. EPA 8290A (US EPA, 2007) para análise de Dioxinas e Furanos, U.S. EPA 1668C (US EPA, 2010b) para análise de Bifenilas Policloradas e o método U.S. EPA 1614A (US EPA, 2010a) para análise dos Éteres Difenílicos Polibromados. Esses métodos descrevem as três etapas analíticas necessárias para as análises das amostras (extração, purificação e análise instrumental), e os métodos foram aplicados, conforme a necessidade e com algumas modificações para contemplar as diferentes características físico-químicas e presença de interferentes das matrizes/amostras analisadas e para realizar a análise das três classes de compostos simultaneamente em uma amostra (SILVA *et al.*, 2018).

A quantificação das análises de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs e PBB-153, de acordo com os métodos padrões citados, é baseada na fortificação das amostras com concentrações conhecidas de congêneres marcados com o isótopo $^{13}\text{C}_{12}$ análogos aos congêneres nativos a serem determinados, técnica conhecida como diluição isotópica (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ; GARCÍA ALONSO, 2019).

Os métodos U.S. EPA utilizados como referência também recomendam o uso de um HRGC/HRMS (Cromatógrafo a gás de alta resolução acoplado a um detector de espectrometria de massas de alta resolução de setor magnético), equipamento que tem como princípio prover alta resolução, alta precisão e acurácia na determinação das massas e com menores limites de detecção e quantificação comparados a outras técnicas espectrométricas (DASS, 2007).

5.7.1. Etapas preparativas das amostras

De forma geral as extrações das membranas foram realizadas em Ultrassom (marca Unique modelo USC-6080A), as extrações de amostras de sedimento foram realizadas em microondas (marca CEM modelo MARS 6), e as extrações de água foram realizadas por extração líquido-líquido em funil de separação. Antes da extração foram adicionados às amostras os padrões internos de extração isotopicamente marcados com $^{13}\text{C}_{12}$ para identificação e quantificação dos analitos.

Após a extração os extratos foram concentrados em rotaevaporador. A partir de então, uma coluna ou uma série de colunas foram utilizadas para purificação do extrato e/ou fracionamento dos analitos, sempre de acordo com a matriz/amostra. Dentre as colunas utilizadas: coluna de sílica mista (30 g de sílica ácida 40% m/m e 2,5 g de sílica com nitrato de prata 10% m/m), coluna de alumina básica (5 g) e coluna de carvão ativo/celite 18% m/m (0,5 g).

Após as etapas de purificação e/ou fracionamento, os extratos finais foram concentrados novamente em rotaevaporador e em fluxo de nitrogênio ou até securo e adicionados soluções de padrões internos de injeção isotopicamente marcados com $^{13}\text{C}_{12}$ para cálculo da recuperação dos padrões de extração, considerando que essa

recuperação reflete a perda de massa durante a etapa preparativa das amostras. Um fluxograma do procedimento analítico está apresentado na figura 5.11. Os procedimentos de extração e purificação/fracionamento para cada matriz foram detalhados anteriormente.

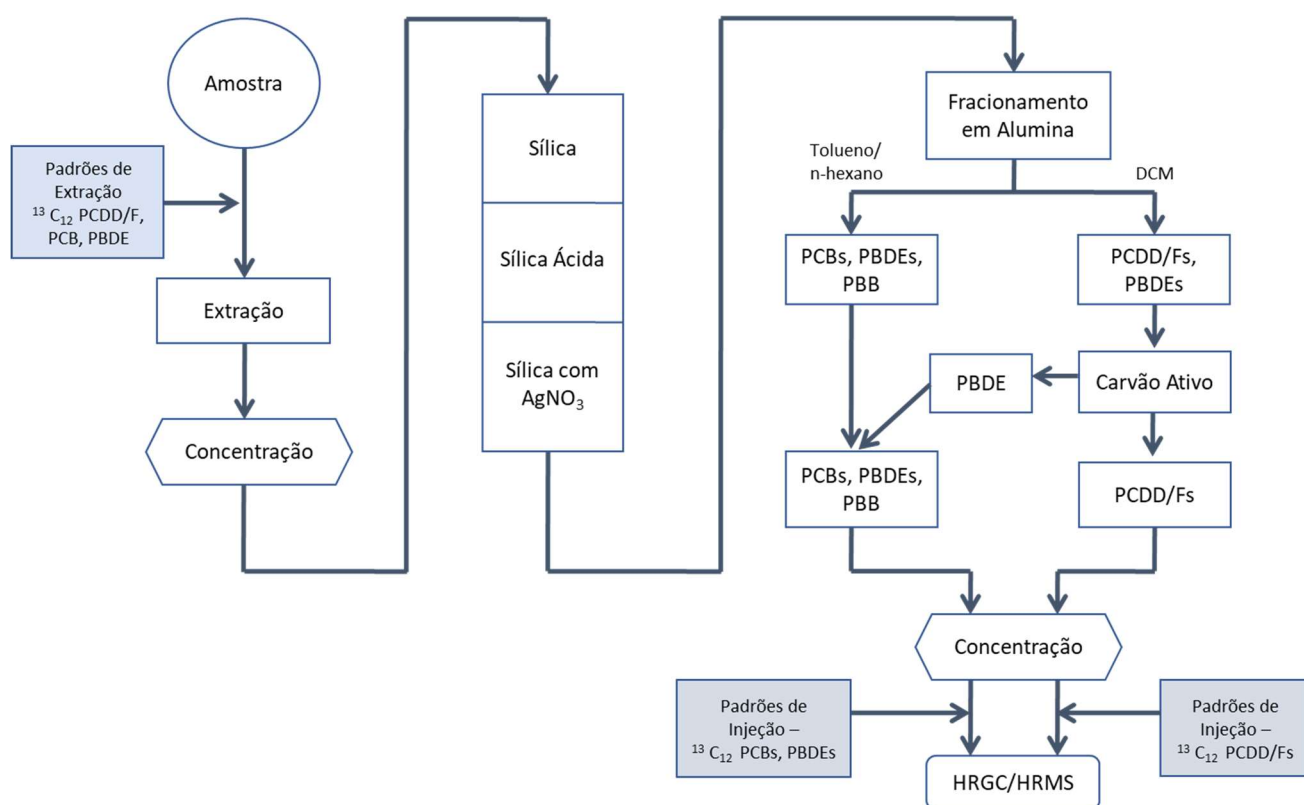


Figura 5.11. Fluxograma do procedimento analítico adotado para análise simultânea de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs e PBB em uma dada amostra

5.7.2. Preparo dos suportes para colunas de purificação dos extratos

Sílica gel ácida 40% H_2SO_4 (m/m)

Sílica gel foi tratada termicamente a 180°C durante 4 horas e após resfriada em dessecador. Em erlenmeyer de vidro com tampa esmerilhada, foi pesado 120 g de

sílica e adicionado lentamente 80 g de ácido sulfúrico (43,6 mL calculado utilizando a densidade, $d_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,835 \text{ g/mL}$). O erlenmeyer foi fechado e agitado até obtenção de uma fase homogênea. A sílica ácida foi então transferida para um frasco âmbar com tampa rosqueável septada com teflon e armazenada em dessecador.

Sílica gel com nitrato de prata 10% (m/m)

5 gramas de nitrato de prata foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada. Em erlenmeyer foi pesado 45 gramas de sílica gel (tratado termicamente a 180°C), e então a solução de nitrato de prata foi adicionada lentamente à sílica, o erlenmeyer foi fechado e agitado até obtenção de uma fase homogênea. O frasco com a sílica foi colocado em estufa à 70°C e aumentou-se a temperatura numa taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 120°C permanecendo por 5 horas, elevou-se a temperatura para 125°C e permaneceu por mais 12 horas. A sílica foi então transferida para um frasco âmbar com tampa rosqueável septada com teflon e armazenada em dessecador.

Carvão ativo/celite 18% (m/m)

Foi misturado 9,0 gramas de carvão ativo CarbopackTM C e 41 gramas de Celite[®], a mistura foi homogeneizada em almofariz e posteriormente ativada à 130°C por 6 horas. A mistura foi então transferida para um frasco com tampa rosqueável, septada com teflon e armazenada em dessecador.

Alumina básica “Super 1”

A alumina básica foi utilizada conforme adquirida, sem tratamento prévio. No entanto, um teste com os padrões de Dioxinas e Furanos foi realizado antes de cada uso para verificar se a alumina estava apresentando retenção dos analitos, o que

significa que teria perdido a atividade. Se houvesse retenção durante os testes a Alumina era descartada e um novo frasco era aberto para uso.

5.7.3. Análise instrumental

Os extratos finais (após extração e purificação) foram analisados em cromatógrafo a gás Agilent 7890B (Agilent Technology, USA) equipado com um injetor do tipo splitless e colunas capilares acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução AutoSpec Premier (Micromass, UK) equipado com uma fonte de impacto de elétrons. A tabela 5.4 apresenta as condições do HRGC/HRMS utilizadas para as diferentes classes de compostos estudadas.

De forma geral os extratos são injetados no modo splitless, no qual todo o volume injetado é vaporizado e introduzido na coluna capilar para a separação das moléculas devido à interações do analito com a fase estacionária da coluna e então direcionadas para a fonte do espectrômetro de massas onde ocorre a ionização das moléculas com energia de ionização de impacto de 35 eV, a qual é considerada uma energia branda e é utilizada para favorecer a formação de íons moleculares pela perda de um elétron minimizando a fragmentação das moléculas. A separação no analisador de setor magnético do espectrômetro de massas é baseada na deflexão de íons em um campo magnético, e as trajetórias que os íons realizam estão relacionadas com a sua razão massa/carga (m/z).

O monitoramento dos íons foi realizado pelo modo SIM (*Selected-Ion Monitoring*), modo no qual as massas exatas dos íons moleculares são monitoradas, diminuindo a interferência de outros íons co-eluídos e melhorando a razão sinal/ruído (S/R) por apresentar uma linha-base mais estável. O poder de resolução de massas

do espectrômetro foi mantido em no mínimo em 10.000 para análise de Dioxinas, Furanos e PCBs e em 5.000 para análise de PBDEs e PBBs.

Tabela 5.4. Condições experimentais do HRGC/HRMS para as diferentes classes de compostos analisadas

Compostos	HRGC	HRMS
PCDD/Fs	Coluna VFX-ms (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) Gás Carrier: Hélio (fluxo: 1,1 mL/min) Temperatura do injetor: 290°C Programação forno: 140°C (por 1 min), 20°C/min até 200°C (por 1 min), 3°C/min até 310°C por 3,13 min. Total: 48 min.	Modo de ionização: Impacto de elétrons positivo (EI+), 35 eV, fonte à 280°C Detecção: SIM (Selected Ion Monitoring) Resolução: 10.000
PCBs	Coluna HT8-PCB (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) Gás Carrier: Hélio (fluxo: 1,1 mL/min) Temperatura do injetor: 290°C Programação forno: 100°C (por 1 min), 15°C/min até 200°C (por 5 min), 2,5°C/min até 280°C por 1,33 min. Total: 46 min.	Modo de ionização: Impacto de elétrons positivo (EI+), 35 eV, fonte à 280°C Detecção: SIM (Selected Ion Monitoring) Resolução: 10.000
PBDEs / PBB-153	Coluna Rtx-1614 (15 m x 0,25 mm x 0,10 µm) Gás Carrier: Hélio (fluxo: 1,5 mL/min) Temperatura do injetor: 290°C Programação forno: 100°C (por 1 min), 10°C/min até 250°C (por 1 min), 7°C/min até 310°C por 2,43 min. Total: 28,0 min.	Modo de ionização: Impacto de elétrons positivo (EI+), 35 eV, fonte à 280°C Detecção: SIM (Selected Ion Monitoring) Resolução: 5.000

5.7.3.1. Análise qualitativa

Os compostos alvo são identificados de acordo com os seguintes critérios:

1) Tempo de retenção absoluto de cada composto (lista dos tempos de retenção estão apresentados no apêndice E) deve ser correspondente aos tempos de retenção obtidos na injeção da curva analítica (tolerância $\pm 0,15$ min);

2) Tempo de retenção relativo (TRR) de cada composto nativo deve ser correspondente ao padrão correspondente isotopicamente marcado utilizado para identificação e quantificação (tolerância $\pm 0,03$ min);

3) Avaliação da relação sinal/ruído dos compostos, a qual é diretamente relacionada ao limite de detecção (LD) que é definido como a concentração na qual o sinal/ruído é igual ou maior que 3. Dessa forma, os LDs foram calculados individualmente por amostra, pois esses limites são altamente dependentes dos níveis de interferentes presentes na matriz da amostra e estão diretamente relacionados a relação sinal/ruído apresentada durante a corrida cromatográfica.

Tabela 5.5. Razão teórica da abundância de íons de isótopos para compostos policlorados (PCDD/Fs e PCBs)

Número de átomos de Cloro	Razão de formação m/z	Razão teórica	
		PCDD/Fs	PCBs
3	$M^a/(M+2)^b$	-	$1,04 \pm 15\%$
4	$M/(M+2)$	$0,77 \pm 15\%$	$0,77 \pm 15\%$
5	$(M+2)/(M+4)^c$	$1,55 \pm 15\%$	$1,55 \pm 15\%$
6	$(M+2)/(M+4)$	$1,24 \pm 15\%$	$1,24 \pm 15\%$
6*	$M/(M+2)$	$0,51 \pm 15\%$	-
7	$(M+2)/(M+4)$	$1,05 \pm 15\%$	$1,05 \pm 15\%$
7**	$M/(M+2)$	$0,44 \pm 15\%$	-
8	$(M+2)/(M+4)$	$0,89 \pm 15\%$	$0,89 \pm 15\%$
9	$(M+2)/(M+4)$	-	$0,77 \pm 15\%$
10	$(M+4)/(M+6)^d$	-	$1,16 \pm 15\%$

* Razão utilizada somente para o congêneres $^{13}C_{12}$ -HxCDF (Padrão interno)

** Razão utilizada somente para o congêneres $^{13}C_{12}$ -HpCDF (Padrão interno)

^aM refere-se a espécie que contém apenas isótopos de cloro-35 na composição da molécula.

^b(M+2) refere-se a espécie que contém um isótopo de cloro-37 e os restantes cloro-35

^c(M+4) refere-se a espécie que contém dois isótopos de cloro-37 e os restantes cloro-35

^d(M+6) refere-se a espécie que contém três isótopos de cloro-37 e os restantes cloro-35

Fonte: (US EPA, 2010b, 2007)

4) A razão isotópica de dois íons característicos de cada composto deve ser consistente com a razão teórica com desvio aceitável de $\pm 15\%$. Os compostos policlorados e/ou polibromados quando ionizados na fonte do espectrômetro de massas formam misturas complexas de isótopos estáveis de cloro-35 (abundância $\approx 76\%$) e cloro-37 (abundância $\approx 24\%$) e bromo-79 (abundância $\approx 51\%$) e bromo-81 (abundância $\approx 49\%$). Por isso foi avaliado se dois isótopos selecionados dos compostos-alvo seguiram essa razão para confirmar sua identidade. As razões teóricas para os compostos policlorados e polibromados juntamente com os isótopos selecionados estão apresentadas na tabela 5.5 e 5.6, respectivamente. As massas exatas dos íons monitorados pelo modo SIM estão no apêndice F. Um exemplo de um cromatograma obtido para o composto 2,3,7,8-TCDD está apresentado na figura 5.12.

Tabela 5.6. Razão teórica da abundância de íons de isótopos para compostos polibromados (PBDEs)

Número de átomos de Bromo	Razão de formação m/z	Razão teórica PBDEs
3	$(M+2)^a/(M+4)^b$	$1,03 \pm 15\%$
4	$(M+2)/(M+4)$	$0,70 \pm 15\%$
	$(M+4)/(M+6)^c$	$1,54 \pm 15\%$
5	$(M+4)/(M+6)$	$1,03 \pm 15\%$
6	$(M+4)/(M+6)$	$0,77 \pm 15\%$
	$(M+6)/(M+8)^d$	$1,37 \pm 15\%$
7	$(M+6)/(M+8)$	$1,03 \pm 15\%$
8	$(M+6)/(M+8)$	$0,82 \pm 15\%$
9	$(M+8)/(M+10)^e$	$1,03 \pm 15\%$
10	$(M+8)/(M+10)$	$0,73 \pm 15\%$

^a(M+2) refere-se a espécie que contém um isótopo de bromo-81 e os restantes bromo-79

^b(M+4) refere-se a espécie que contém dois isótopos de bromo-81 e os restantes bromo-79

^c(M+6) refere-se a espécie que contém três isótopos de bromo-81 e os restantes bromo-79

^d(M+8) refere-se a espécie que contém quatro isótopos de bromo-81 e os restantes bromo-79

^e(M+10) refere-se a espécie que contém cinco isótopos de bromo-81 e os restantes bromo-79

Fonte: (US EPA, 2010a)

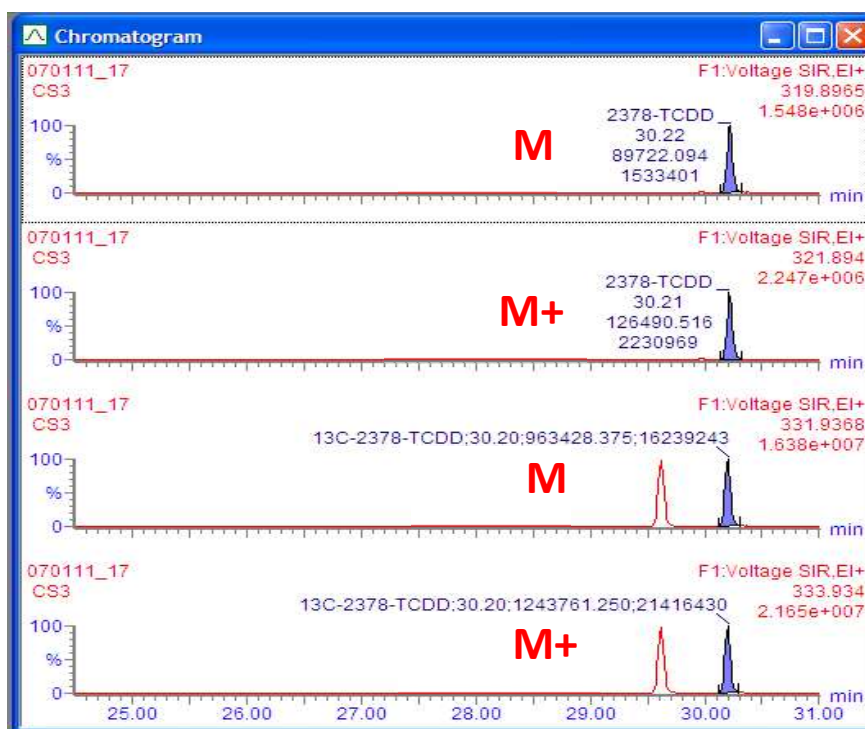


Figura 5.12. Exemplo de um cromatograma obtido para o composto 2,3,7,8-TCDD com as 2 massas monitoradas (M e M+2) e seu respectivo padrão interno isotopicamente marcado ¹³C₁₂-2,3,7,8-TCDD eluindo no mesmo tempo de retenção

Por causa dos longos tempos de corrida a estabilidade do espectrômetro de massas pode ser afetada pelo fato do instrumento estar operando em modo de alta resolução. Uma pequena mudança na massa (5 ppm em massa) pode afetar a performance do instrumento, de modo que para corrigir possíveis desvios durante a varredura de massas um padrão de referência é utilizado, PFK (Perfluorquerosene). Fragmentos de PFK, chamados de *Lock mass* são monitorados durante a análise com base na massa exata de m/z em relação ao valor teórico de m/z e o desvio entre estas m/z's deve ser menor do que 5 ppm (US EPA, 2007). *Lock mass* é um íon de massa conhecida, derivado de composto padrão (por exemplo, o PFK), introduzido ao mesmo tempo em que a amostra é analisada, permitindo a avaliação em tempo real de desvios de leitura de m/z devido a variação do instrumento de análise (CRAIG; GREEN; WALDRON, 1963).

5.7.3.2. Análise quantitativa

A quantificação das PCDD/Fs, PCBs e PBDEs, como mencionado anteriormente, é baseada na fortificação das amostras com concentrações conhecidas de congêneres marcados com o isótopo $^{13}\text{C}_{12}$ análogos aos congêneres nativos a serem determinados, técnica conhecida como diluição isotópica (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ; GARCÍA ALONSO, 2019). Nessa técnica os congêneres marcados isotopicamente são utilizados como padrões internos para identificação e quantificação dos congêneres nativos, considerando que os congêneres nativos e os marcados apresentam características físico-químicas semelhantes, portanto qualquer perda durante o preparo da amostra será uma quantidade relativa para ambos os grupos. O uso de congêneres marcados isotopicamente com $^{13}\text{C}_{12}$ como padrão interno permite que as concentrações quantificadas sejam corrigidas considerando o percentual de perdas dos padrões de extração ocorridas durante as etapas de preparo (extração e purificação do extrato) e análise das amostras. Os padrões de injeção são utilizados para quantificar o percentual de recuperação dos padrões de extração.

A massa do analito detectada durante a análise é calculada utilizando os fatores de resposta relativos (*RRF*, *Relative Response Factor*) calculados entre os padrões nativos e marcados (padrões de extração e injeção) obtidos a partir da calibração inicial com a injeção da curva analítica. O cálculo para obtenção do fator de resposta para os analitos nativos (*n*) relativo aos seus padrões de extração marcados (*pe*) está descrito na equação 5.3 e o cálculo para obtenção do fator de resposta para os padrões de extração (*pe*) relativo ao padrão de injeção (*pi*) está na equação 5.4. O fator de resposta (FR) é adimensional.

$$FR_n = \frac{(A_n^1 + A_n^2) \times Q_{pe}}{(A_{pe}^1 + A_{pe}^2) \times Q_n} \quad (5.3)$$

$$FR_{pe} = \frac{(A_{pe}^1 + A_{pe}^2) \times Q_{pi}}{(A_{pi}^1 + A_{pi}^2) \times Q_{pe}} \quad (5.4)$$

Onde:

FR_n = Fator de resposta dos analitos nativos

FR_{pe} = Fator de resposta dos padrões de extração marcados

$A_n^1 + A_n^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os compostos nativos (n)

$A_{pe}^1 + A_{pe}^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os padrões marcados adicionados antes da extração (pe – padrão de extração)

$A_{pi}^1 + A_{pi}^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os padrões marcados adicionados antes da injeção (pi – padrão de injeção)

Q_n = Quantidade do analito nativo injetada (em pg)

Q_{pe} = Quantidade do padrão de extração injetado (em pg)

Q_{pi} = Quantidade do padrão de injeção injetado (em pg)

A concentração final na amostra é calculada por meio da equação 5.5 utilizando os fatores de resposta médio obtidos em 5.3 e 5.4. O cálculo da porcentagem de recuperação dos padrões de extração adicionados antes da extração está apresentado na equação 5.6.

$$C_n = \frac{(A_n^1 + A_n^2) \times Q_{pe}}{(A_{pe}^1 + A_{pe}^2) \times M \times FR_n} \quad (5.5)$$

Onde:

C_n = Concentração do analito nativo em pg/g ou pg/mL

$A_n^1 + A_n^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os compostos nativos (n)

$A_{pe}^1 + A_{pe}^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os padrões marcados adicionados antes da extração (pe – padrão de extração)

Q_{pe} = Quantidade do padrão de extração adicionado à amostra antes da extração (em pg)

M = massa da amostra em g, ou volume em mL

\overline{FR}_n = Fator de resposta dos analitos nativos calculado conforme equação 5.3

$$\%R = \frac{(A_{pe}^1 + A_{pe}^2) \times Q_{pi}}{(A_{pi}^1 + A_{pi}^2) \times Q_{pe} \times \overline{FR}_{pe}} \times 100 \quad (5.6)$$

Onde:

$A_{pe}^1 + A_{pe}^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os padrões marcados adicionados antes da extração (pe – padrão de extração)

$A_{pi}^1 + A_{pi}^2$ = soma da abundância (área) dos dois íons moleculares selecionados para a quantificação para os padrões marcados adicionados antes da injeção (pi – padrão de injeção)

Q_{pi} = Quantidade do padrão de injeção adicionado à amostra antes da injeção (em pg)

Q_{pe} = Quantidade do padrão de extração adicionado à amostra antes da extração (em pg)

\overline{FR}_{pe} = Fator de resposta dos padrões de extração marcados calculado através da equação 5.4

Para controle da análise quantitativa, inicialmente foi obtida uma calibração com a injeção de uma curva analítica com, no mínimo, 5 pontos de concentrações diferentes. As concentrações utilizadas para a construção da curva analítica estão descritas no apêndice G. Calcula-se o fator de resposta para cada ponto da curva analítica, para cada analito, conforme equações 5.3 e 5.4. E a partir de então, calcula-se a média e o desvio padrão dos fatores de resposta de cada analito ao longo da curva analítica. Os fatores de resposta devem atender uma variação máxima de $\pm 20\%$ em relação ao fator de resposta médio da curva (US EPA, 2010a, b, 2007).

A validade da curva analítica foi testada sempre que amostras eram analisadas injetando um padrão de verificação, e os resultados do padrão de verificação deveriam atender a uma variação máxima em relação à curva analítica conforme a tabela 5.7.

A recuperação dos padrões de extração adicionadas às amostras também foram avaliadas (calculadas de acordo com a equação 5.6), e deveriam atender aos requisitos dos métodos U.S. EPA empregados. Os limites estabelecidos estão

apresentados na tabela 5.8, se a recuperação dos padrões na amostra não atendia aos critérios, a amostra deveria ser reanalisada.

Tabela 5.7. Variação máxima do padrão de verificação em relação à curva analítica

Compostos	Limites de verificação (%)
Nativos PCDD/Fs	80-120
¹³ C ₁₂ -PCDD/Fs	70-130
Nativos PCBs	75-125
¹³ C ₁₂ -PCBs	50-145
Nativos PBDEs	70-130 (exceto DecaBDE 50-200)
¹³ C ₁₂ -PBDEs	50-150 (exceto DecaBDE 25-200)

Fonte: (US EPA, 2010a, b, 2007)

Tabela 5.8. Limites de recuperação dos padrões de extração nas amostras

Compostos	Limites de recuperação (%)
¹³ C ₁₂ -PCDD/Fs	40-135
¹³ C ₁₂ -PCBs	10-145
¹³ C ₁₂ -PBDEs	25-150 (exceto DecaBDE 20-200)

Fonte: (US EPA, 2010a, b, 2007)

6. Resultados e discussão

6.1. Determinação dos coeficientes de difusão

Os coeficientes de difusão estimados para PCDD/Fs, PCBs, PBDEs e PBB-153 obtidos através dos perfis das concentrações dos contaminantes nas seis folhas dos polímeros estão apresentados na tabela 6.1, junto com algumas propriedades físico-químicas dos compostos (erros padrão estão apresentados no apêndice H). Todos os compostos apresentaram fortes correlações ($R^2 > 0,95$) entre os perfis modelados e os experimentais, demonstrando que o modelo aplicado foi adequado para estimar D_p , a única exceção foi o PBDE-47 que apresentou uma alta contaminação no branco da análise, o que não permitiu quantificar as baixas concentrações encontradas nas últimas folhas do experimento.

Os coeficientes de difusão para as folhas de silicone (Altesil e Kinner) foram obtidos com os experimentos de 5 horas. Para a membrana de EVA foram testados 3, 5, 48, 240, 480 e 720 horas. A partir do ensaio de 240 horas foi observado gradiente de concentração entre as membranas, no entanto para as estimativas do coeficiente de difusão foi utilizado o experimento de 720 horas. Alguns compostos apresentaram gradiente somente nas três primeiras folhas, outros compostos alcançaram até a sexta folha. O critério para escolha do tempo de experimento para calcular D_p para todas as membranas foi baseado na razão de concentração dos analitos entre a segunda e primeira folhas, no qual foram selecionados os experimentos que apresentaram a razão de concentração maior que 0,3. Razões de concentração menores do que 0,3 apresentaram gradiente insuficiente para estimar D_p com precisão. Exemplos dos perfis de concentração obtidos através do modelo calculado em comparação com os

valores experimentais para Altesil e EVA estão representados na figura 6.1 para dois compostos que difundiram mais rápido (PBDE-28 e PCB-28) e dois compostos que difundiram mais lentamente (PBDE-183 e PCB-189).

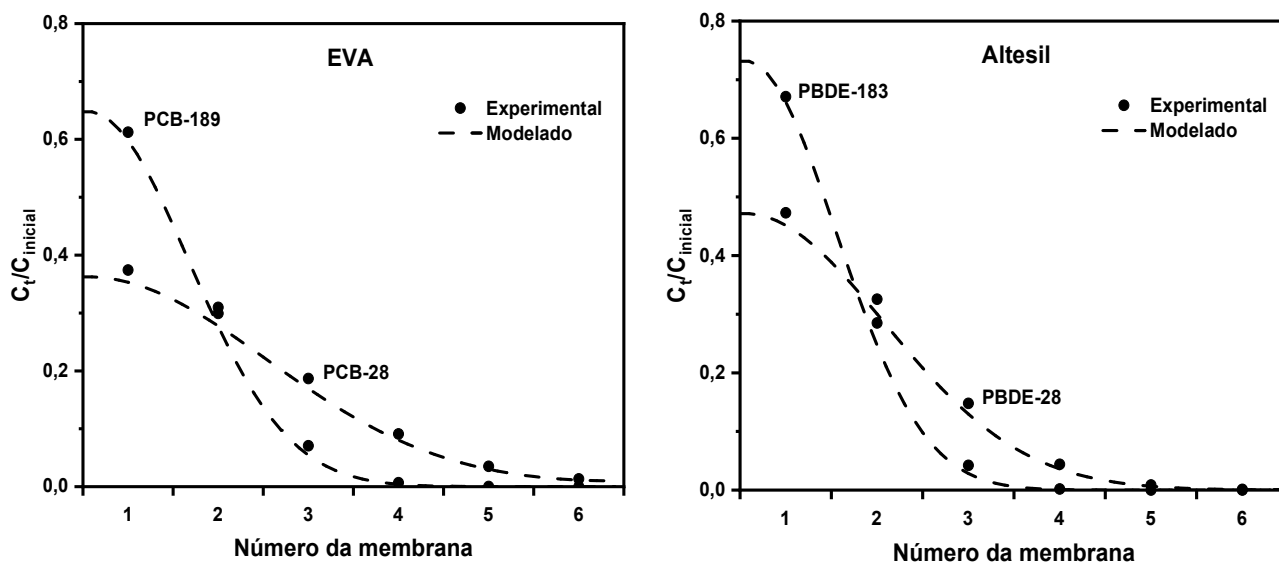


Figura 6.1. Perfis de concentração modelados e obtidos experimentalmente para os congêneres PCB-28 e PCB-189 no polímero EVA; e PBDE-28 e PBDE-183 no polímero Altesil

Os coeficientes de difusão obtidos para as duas SRs (Altesil e Kinner) apresentaram diferenças máximas da ordem de 0,24 unidades logarítmicas, sendo que as mobilidades de todos os compostos na membrana Kinner foram ligeiramente menores do que na membrana Altesil, contudo as diferenças encontradas foram muito pequenas e virtualmente os $\log D_p$ são similares para ambas as membranas de silicone. Essas diferenças nas difusões podem estar atribuídas a uma possível diferença na formulação do polímero que resultaria em propriedades físico-químicas específicas para cada material (dureza, densidade, alongamento, etc.). Geralmente a base e o agente *crosslinking* dos silicones podem ser PDMS puro ou um polisiloxano modificado com algum grupo funcional fenil, metil ou flúor como substituinte nas unidades de siloxano $[-O-Si(R)_2-]_n$ do PDMS (MARTIN, A. *et al.*, 2016). As formulações do Altesil e Kinner não foram informadas pelos fabricantes.

Tabela 6.1. Propriedades dos compostos e coeficientes de difusão medidos

Composto	MM (g mol ⁻¹) ^a	VM (Å ³) ^a	n. Cl ou Br	log D _p (m ² s ⁻¹ à 20°C)		
				SR (Altesil)	SR (Kinner)	EVA
2,3,7,8-TCDD	322,0	216,7	4	-10,31	-10,44	-12,56
1,2,3,7,8-PeCDD	356,4	230,3	5	-10,37	-10,51	-12,64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390,9	243,8	6	-10,40	-10,56	-12,72
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390,9	243,8	6	-10,43	-10,57	-12,75
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390,9	243,8	6	-10,42	-10,57	-12,76
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425,3	257,3	7	-10,42	-10,60	-12,80
OCDD	459,8	270,9	8	-10,41	-10,64	-13,00
2,3,7,8-TCDF	305,9	207,7	4	-10,28	-10,46	-12,61
1,2,3,7,8-PeCDF	340,4	221,3	5	-10,34	-10,48	-12,63
2,3,4,7,8-PeCDF	340,4	221,3	5	-10,37	-10,53	-12,81
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374,9	234,8	6	-10,35	-10,52	-12,81
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374,9	234,8	6	-10,35	-10,51	-12,76
2,3,4,6,7,8-HxCDF	374,9	234,8	6	-10,43	-10,56	-12,97
1,2,3,7,8,9-HxCDF	374,9	234,8	6	-10,35	-10,52	-12,77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409,3	248,4	7	-10,41	-10,56	-12,88
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409,3	248,4	7	-10,38	-10,57	-12,81
OCDF	443,8	261,9	8	-10,44	-10,64	-13,00
PCB-1 (PRC)	188,7	169,0	1	-9,84	-9,99	-11,89
PCB-3 (PRC)	188,7	169,0	1	-9,73	-9,95	-11,83
PCB-10 (PRC)	223,1	182,5	2	-9,91	-10,12	-12,17
PCB-14 (PRC)	223,1	182,5	2	-9,92	-10,16	-12,12
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	269,4	-	3	-10,14	-10,28	-12,23
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	303,9	-	4	-10,16	-10,39	-12,26
PCB-104 (PRC)	326,4	223,1	5	-10,38	-10,53	-12,63
PCB-155 (PRC)	360,9	236,7	6	-10,41	-10,54	-12,67
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	338,3	-	5	-10,42	-10,56	-12,63
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	372,8	-	6	-10,39	-10,58	-12,68
PCB-28	257,5	196,1	3	-9,96	-10,20	-12,15
PCB-52	292,0	209,6	4	-10,33	-10,50	-12,49
PCB-101	326,4	223,1	5	-10,34	-10,50	-12,60
PCB-138	360,9	236,7	6	-10,39	-10,50	-12,68
PCB-153	360,9	236,7	6	-10,34	-10,51	-12,69
PCB-180	395,3	250,2	7	-10,38	-10,60	-12,78
PCB-77	292,0	209,6	4	-10,27	-10,40	-12,42
PCB-81	292,0	209,6	4	-10,23	-10,41	-12,42
PCB-105	326,4	223,1	5	-10,29	-10,45	-12,46

(continua)

(continuação)

Composto	MM (g mol ⁻¹) ^a	VM (Å ³) ^a	n. Cl ou Br	log D_p (m ² s ⁻¹ à 20°C)		
				SR (Altesil)	SR (Kinner)	EVA
PCB-114	326,4	223,1	5	-10,25	-10,47	-12,46
PCB-118	326,4	223,1	5	-10,31	-10,47	-12,50
PCB-123	326,4	223,1	5	-10,33	-10,50	-12,50
PCB-126	326,4	223,1	5	-10,37	-10,50	-12,60
PCB-156	360,9	236,7	6	-10,37	-10,54	-12,60
PCB-157	360,9	236,7	6	-10,41	-10,55	-12,61
PCB-167	360,9	236,7	6	-10,41	-10,56	-12,63
PCB-169	360,9	236,7	6	-10,45	-10,56	-12,81
PCB-189	395,3	250,2	7	-10,44	-10,62	-12,74
PBDE-17	406,9	218,1	3	-10,39	-10,45	-12,51
PBDE-28	406,9	218,1	3	-10,24	-10,39	-12,35
PBDE-47	485,8	236,0	4	-10,47 ^b	-10,56 ^b	-12,62 ^b
PBDE-49	485,8	236,0	4	-10,54	-10,63	-12,65
PBDE-66	485,8	236,0	4	-10,45	-10,57	-12,58
PBDE-71	485,8	236,0	4	-10,48	-10,62	-12,75
PBDE-77	485,8	236,0	4	-10,44	-10,57	-12,53
PBDE-85	564,7	253,9	5	-10,60	-10,60	-12,80
PBDE-99	564,7	253,9	5	-10,52	-10,65	-12,76
PBDE-100	564,7	253,9	5	-10,54	-10,69	-12,83
PBDE-119	564,7	253,9	5	-10,60	-10,72	-12,82
PBDE-126	564,7	253,9	5	-10,61	-10,65	-12,73
PBDE-138	643,6	271,8	6	-10,71	-10,71	-12,93
PBDE-153	643,6	271,8	6	-10,72	-10,77	-12,92
PBDE-154	643,6	271,8	6	-10,71	-10,78	-12,97
PBDE-156	643,6	271,8	6	-10,65	-10,72	-12,86
PBDE-183	722,5	289,6	7	-10,74	-10,81	-13,10
PBDE-184	722,5	289,6	7	-10,61	-10,78	-12,91
PBDE-191	722,5	289,6	7	-10,78	-10,81	-13,09
PBDE-209	959,2	343,3	10	-10,53	-10,64	-13,14
PBB-153	627,6	262,8	6	-10,58	-10,75	-12,88

^a Massa molar e volume molecular obtidos de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020.

^b Calculado utilizando a correlação log D_p -VM apresentada na tabela 6.3. Não determinado experimentalmente devido às concentrações baixas nas últimas membranas e, portanto, próximas do LD e do nível de contaminação desse composto encontrado no branco de análise.

No geral, os valores de D_p obtidos para as duas SRs foram de 100-400 vezes maiores do que na membrana de EVA, o que mostra que a difusão no EVA foi mais lenta (figura 6.2). A menor mobilidade no EVA também é evidenciada pelo maior tempo de experimento necessário para observar gradiente de concentração nas folhas dos polímeros. Consequentemente os coeficientes angulares obtidos para o EVA para todas as classes de compostos (considerando os coeficientes calculados separadamente para cada classe de composto) foram de 1,5 a 3 vezes maiores do que nas SRs.

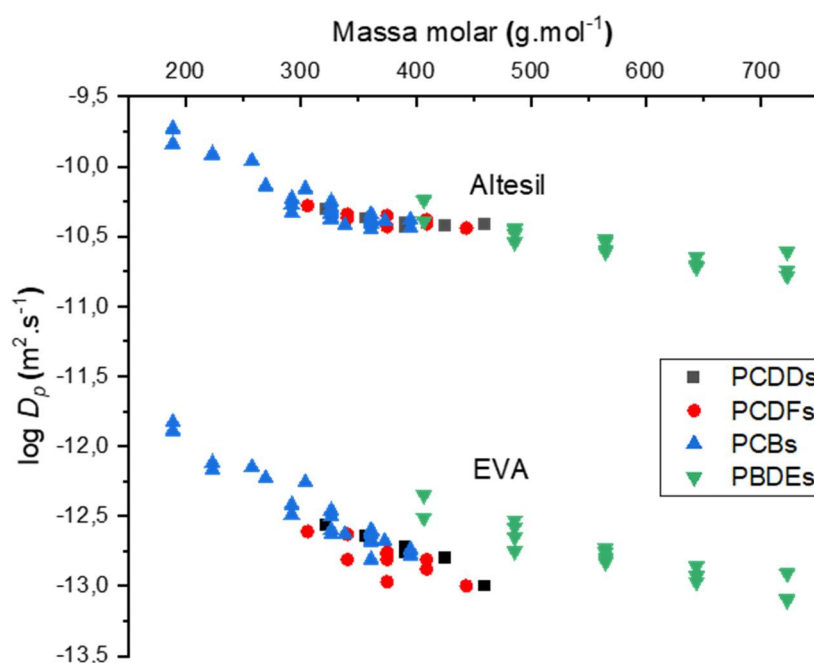


Figura 6.2. Coeficientes de difusão estimados versus massa molar para as membranas Altesil e EVA

Foram observadas fortes correlações (R^2) de $\log D_p$ com o tamanho das moléculas para todas as membranas testadas. Estudos anteriores de difusão em polímeros sugerem que com o aumento da massa molar diminua o $\log D_p$ (GEORGE, S. C.; THOMAS, 2001), outros estudos sugerem que a difusão seja uma função do volume molar (LOHMANN, 2012). No presente estudo, quando se considera todas as classes de compostos combinadas (PCDD/F, PCB e PBDE) foram obtidas as regressões apresentadas na tabela 6.2.

Tabela 6.2. Parâmetros de regressão obtidos para as classes de compostos combinadas (PCDD/F, PCB e PBDE)

Correlação	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>RSS</i> ^a
<i>log D_p-MM</i>				
Altesil	-0,0014 (±0,0001) ^b	-9,82 (±0,04)	0,77	0,58
Kinner	-0,0011 (±0,0001)	-10,07 (±0,04)	0,71	0,52
EVA	-0,0015 (±0,0002)	-12,03 (±0,07)	0,56	1,85
<i>log D_p-VM</i>				
Altesil	-0,0071 (±0,0004)	-8,70 (±0,10)	0,84	0,39
Kinner	-0,0061 (±0,0003)	-9,08 (0,07)	0,89	0,19
EVA	-0,0090 (±0,0005)	-10,55 (0,12)	0,83	0,64

^a Erro residual da soma dos quadrados; ^b Erro padrão entre parênteses

Com os dados obtidos observa-se que a correlação $\log D_p$ -VM é menos composto-específica do que $\log D_p$ -MM. Entretanto, mesmo que a correlação $\log D_p$ -VM (figura 6.3) apresente uma maior linearidade e menor erro residual, quando são avaliadas as classes de compostos separadamente (figura 6.4 para EVA e figura 6.5 para Altesil e Kinner), tanto os coeficientes angulares obtidos quanto R^2 (Tabela 6.3) são significativamente distintos entre as diferentes classes de compostos em um mesmo polímero.

Essas diferenças sugerem que as estruturas das moléculas afetam a difusividade e que a previsão de um valor de $\log D_p$ com maior precisão somente é possível dentro de uma mesma classe de compostos. Evidências semelhantes foram encontradas por Rusina *et al.* (RUSINA; SMEDES; KLANOVA, 2010) onde fortes correlações de $\log D_p$ -MM foram encontradas para os polímeros testados, no entanto essas correlações foram muito diferentes entre as duas classes de compostos avaliadas (PCBs e PAHs). Verhagen *et al.* (VERHAGEN *et al.*, 2019) avaliaram alguns compostos orgânicos usados como filtros de radiação ultravioleta que pertenciam a

classes de compostos diferentes e diferiam muito em suas propriedades físico-químicas. Com isso a relação de $\log D_p$ -MM encontrada foi muito fraca ($R^2 = 0,34$).

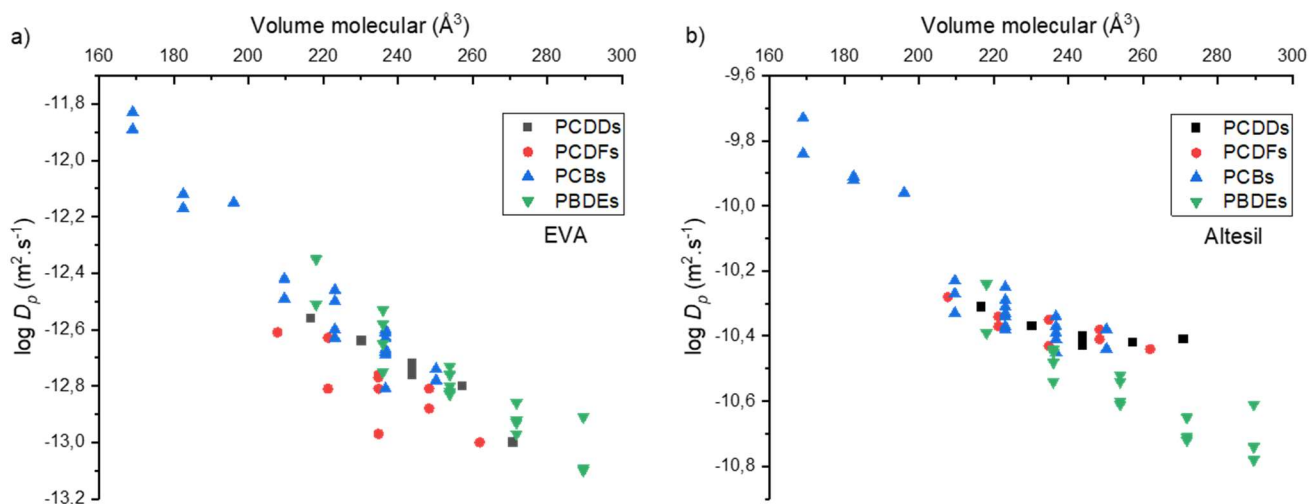


Figura 6.3. a) $\log D_p$ versus volume molecular para EVA; b) $\log D_p$ versus volume molecular para Altesil

Tabela 6.3. Parâmetros de regressão da correlação $\log D_p$ -VM calculadas separadamente para as classes de compostos PCDD/Fs, PCBs e PBDEs

Compostos	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	RSS ^c
PCDDs				
EVA	-0,0077 ($\pm 0,0008$) ^b	-10,87 ($\pm 0,20$)	0,95	0,006
Altesil	-0,0019 ($\pm 0,0007$)	-9,94 ($\pm 0,17$)	0,59	0,004
Kinner	-0,0036 ($\pm 0,0003$)	-9,67 ($\pm 0,09$)	0,96	0,001
PCDFs				
EVA	-0,0063 ($\pm 0,0018$)	-11,32 ($\pm 0,41$)	0,62	0,054
Altesil	-0,0025 ($\pm 0,0006$)	-9,79 ($\pm 0,15$)	0,65	0,007
Kinner	-0,0030 ($\pm 0,0005$)	-9,84 ($\pm 0,11$)	0,83	0,004
PCBs				
EVA	-0,0108 ($\pm 0,0006$)	-10,11 ($\pm 0,14$)	0,93	0,11
Altesil	-0,0084 ($\pm 0,0006$)	-8,41 ($\pm 0,14$)	0,89	0,11
Kinner	-0,0077 ($\pm 0,0005$)	-8,73 ($\pm 0,11$)	0,92	0,07
PBDEs^a				
EVA	-0,0082 ($\pm 0,0007$)	-10,68 ($\pm 0,20$)	0,88	0,09
Altesil	-0,0055 ($\pm 0,0007$)	-9,17 ($\pm 0,17$)	0,81	0,06
Kinner	-0,0048 ($\pm 0,0005$)	-9,43 ($\pm 0,12$)	0,87	0,03

^a Regressão de PBDEs não inclui o congênere PBDE-209; ^b Erro padrão entre parênteses; ^c Erro residual da soma dos quadrados

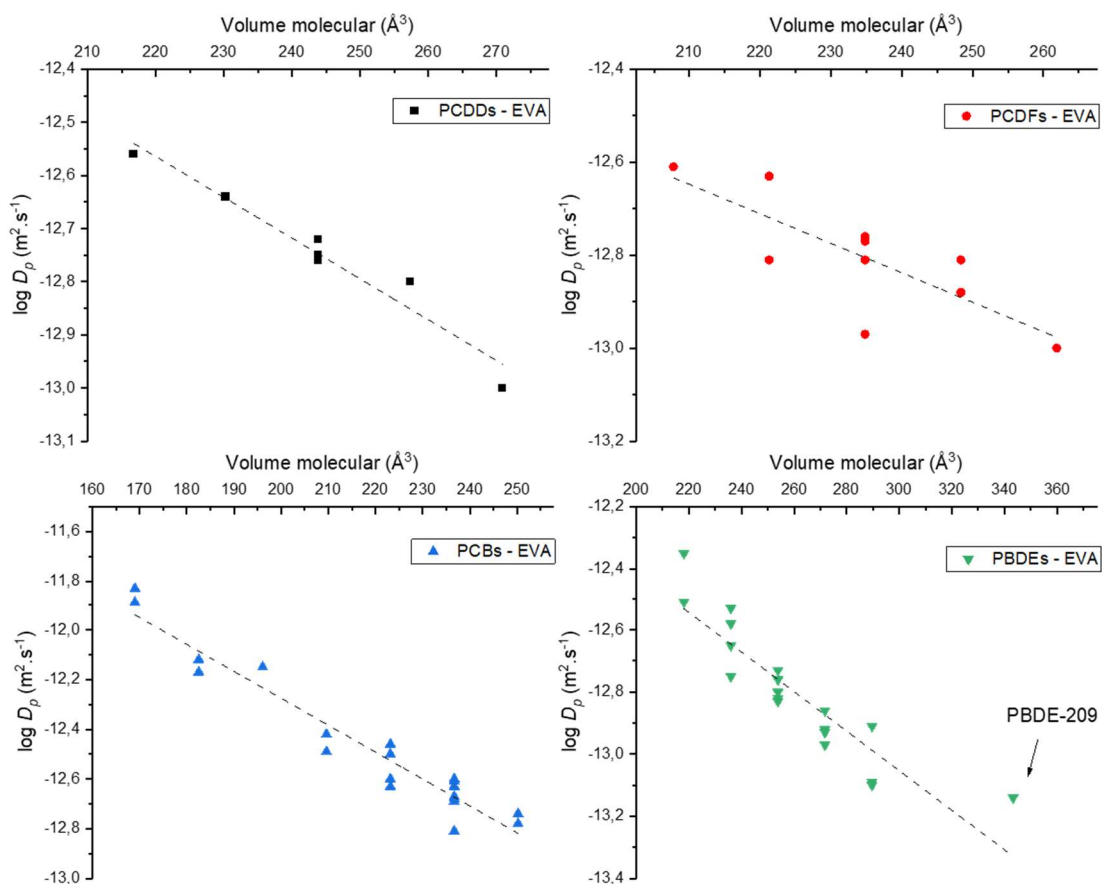


Figura 6.4. Regressão linear dos coeficientes de difusão no polímero EVA versus volume molecular para as diferentes classes de compostos

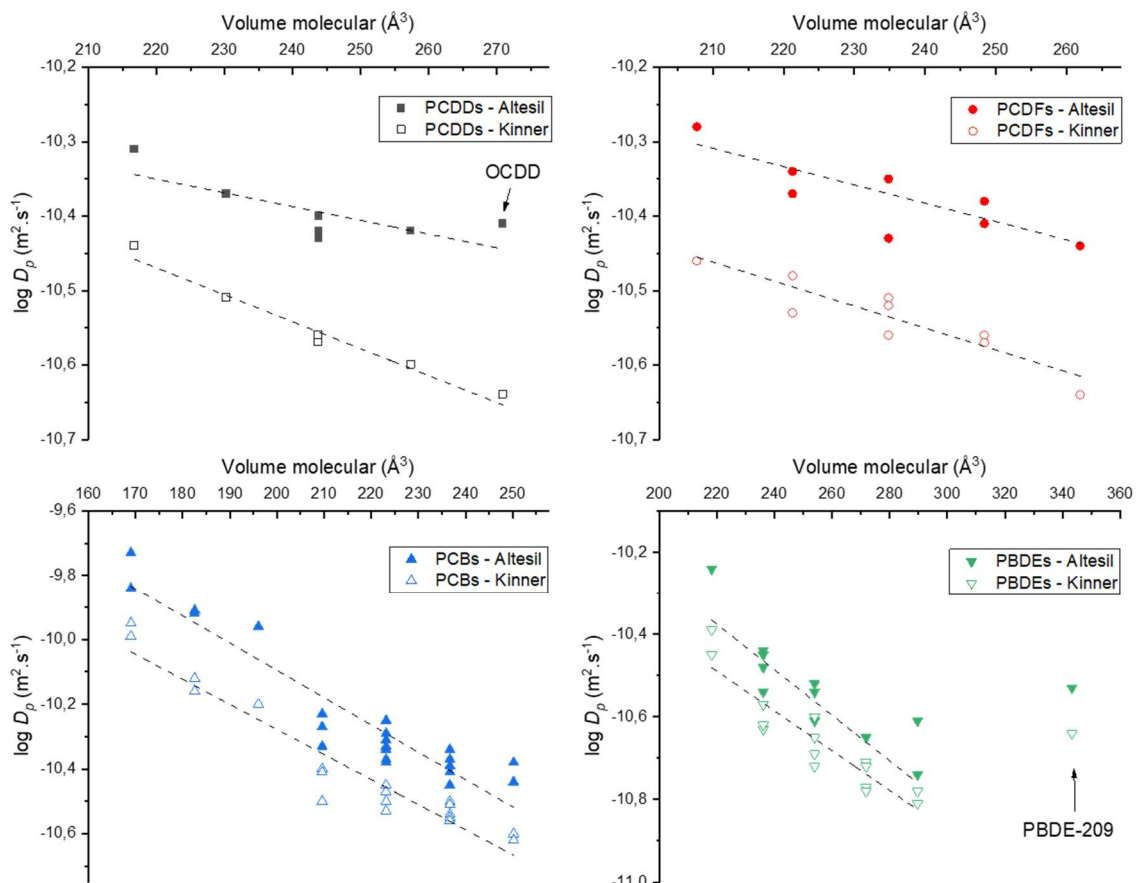


Figura 6.5. Regressão linear dos coeficientes de difusão no polímero Altesil e Kinner versus volume molecular para as diferentes classes de compostos

Contudo, para todos os polímeros testados, os dados demonstraram que a correlação $\log D_p$ -VM parece representar de forma mais precisa o comportamento de mobilidade dos compostos estudados, de acordo com suas características físico-químicas.

Evidências anteriores (BELLES *et al.*, 2018; SALEEM *et al.*, 1989) mostram que quando se considera a flexibilidade da estrutura molecular era de se esperar que a difusão de moléculas de estrutura planar rígida fosse mais lenta do que moléculas com ligações rotacionais livres. O número de ligações livres seria um indicador de flexibilidade que permitiria à molécula um rearranjo de sua conformação espacial para difundir mais rapidamente nas cavidades do polímero.

No polímero EVA (figura 6.3) é possível observar de forma mais clara esse efeito da mobilidade menor das PCDD/Fs (moléculas rígidas) em relação às PCBs (uma ligação rotacional livre) e PBDEs (duas ligações rotacionais livres) comparando compostos com volumes moleculares similares.

Entretanto, de forma geral nas SRs (figura 6.3, Kinner não apresentada na figura, mas com perfil similar ao Altesil) quando se observa compostos de volumes moleculares similares, os PBDEs foram os compostos com menor mobilidade. Nesse caso, as difusões dos PBDEs foram mais lentas do que o esperado. Belles *et al.* (BELLES *et al.*, 2018) sugerem que moléculas que contêm heteroátomos geralmente apresentam coeficientes de difusão menores do que o esperado quando se considera somente o fator flexibilidade e volume molecular.

Os congêneres de PBDEs apresentam uma maior liberdade rotacional, o que a princípio aumentaria a mobilidade das moléculas. Contudo, a presença do heteroátomo oxigênio no centro da molécula, sobre o qual a molécula pode realizar torção angular, aumenta o momento dipolo e conseqüentemente a polaridade da

molécula, conforme estudo dos orbitais moleculares dos PBDEs realizado por Hu *et al.* (HU *et al.*, 2005a; HU *et al.*, 2005b). Com o aumento da polaridade, a difusão para o interior do polímero é significativamente diminuída. Os congêneres de PCDD/Fs também apresentam heteroátomos (oxigênio) mas não possuem a liberdade conformacional dos PBDEs, isso faz com que os momentos de dipolo permanente das PCDDs (ASATRYAN *et al.*, 2002) e PCDFs (GU *et al.*, 2007) sejam muito menores que os momentos de dipolo permanente dos PBDEs.

A diminuição na difusão de compostos contendo heteroátomos pode ser explicada pelas forças repulsivas entre moléculas com momento dipolo permanente e a matriz hidrofóbica dos polímeros. Esses efeitos de repulsividade são mais evidenciados nos polímeros de SR, enquanto no polímero EVA prevalecem os efeitos de flexibilidade e volume molecular. Essa diferença de comportamento pode também ser visualizada no gráfico da correlação $\log D_p$ -MM (figura 6.2).

Observa-se também um efeito pouco significativo do volume molecular das PCDD/Fs nas membranas SRs, evidenciado pelos menores coeficientes angulares obtidos para essas classes de compostos que foram de 2 a 4 vezes menores do que na membrana de EVA. É interessante observar a assimetria gerada pela presença do átomo de oxigênio e os substituintes cloro nos anéis aromáticos dos diferentes congêneres de PCDD/Fs. Para exemplificar, na figura 6.6 estão apresentados dois congêneres de PCDD/Fs com seis átomos de cloro. Quando um PCDF apresenta um substituinte cloro na posição orto ao oxigênio, a difusão desse composto é mais rápida. Por outro lado, uma PCDD cloro-substituída nas mesmas posições do anel aromático apresenta os dois cloros em posições orto aos oxigênios, o que resulta em difusões semelhantes para as duas PCDDs. A mesma tendência é observada nos outros congêneres com números diferentes de cloro na estrutura.

O congêneres OCDD (dioxina com oito cloros na molécula) apresenta 4 cloros em posição orto em relação aos oxigênios, o que aumenta a simetria e a distribuição de carga na molécula. Como consequência a difusão desse composto é maior do que os congêneres hepta cloro-substituídos na membrana Altesil, e com isso resulta em uma baixa linearidade na regressão, figura 6.5 ($R^2 = 0,59$). O mesmo não acontece na membrana Kinner para a OCDD, mostrando mais uma vez que as formulações desses dois silicones podem ser diferentes.

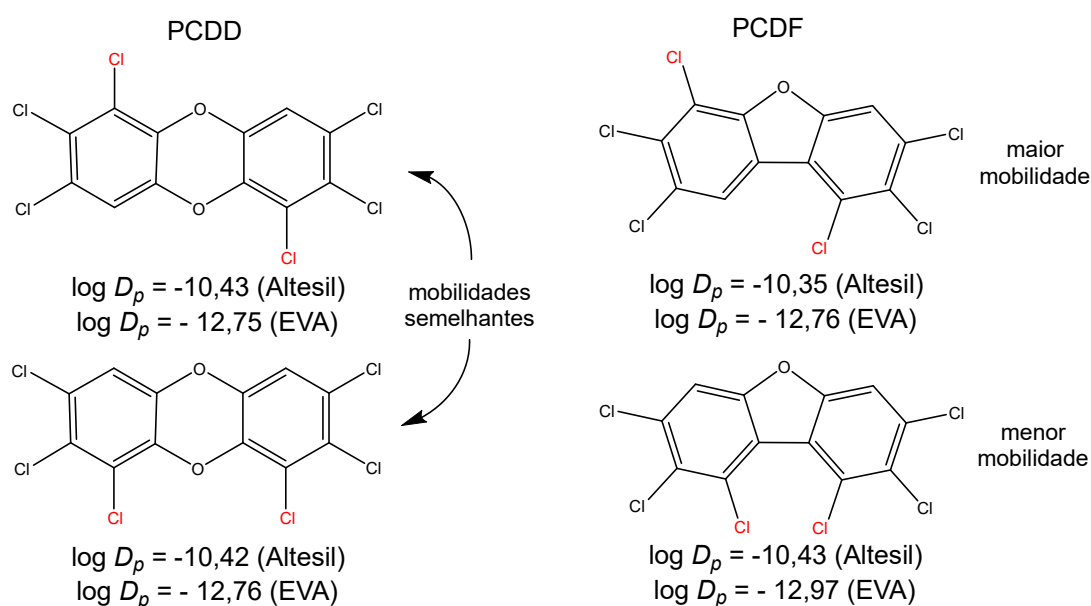


Figura 6.6. Comparação da mobilidade de dois congêneres de PCDD/Fs em relação às posições orto-substituídas

As PCDD/Fs apresentam baixos momentos dipolo e a consequente baixa polaridade conhecida desses compostos (ASATRYAN *et al.*, 2002; GU *et al.*, 2007). Contudo, mesmo com os baixos momentos dipolo, são observadas assimetrias geradas pela maior densidade eletrônica em determinadas regiões da molécula devido à presença de espécies eletronegativas como o cloro e oxigênio. Os efeitos das assimetrias das PCDD/Fs podem ser observados nos três polímeros, e de forma mais pronunciada para os PCDFs devido à presença de um único oxigênio no anel

central das moléculas, fazendo com que o R^2 (tabela 6.3) das regressões log D_p -VM apresentassem uma baixa linearidade.

Parece também existir uma relação da posição dos substituintes cloro e bromo nos anéis aromáticos das PCBs e PBDEs. Rusina *et al.* (RUSINA; SMEDES; KLANOVA, 2010) sugere que o cloro na posição meta aumentaria o raio da molécula e diminuiria a difusão, mas no presente estudo não foi encontrada uma tendência clara para essa observação. Para as PCDD/Fs parece ser mais simples visualizar a influência da posição dos substituintes no anel aromático porque as moléculas de PCDD/Fs possuem estruturas rígidas e todos os 17 congêneres desse estudo já possuem as posições 2,3,7,8 cloro-substituídas, as quais correspondem às posições meta e para. Nos PBDEs e PCBs que possuem liberdade conformacional, a flexibilidade da estrutura aliada a distribuição de cargas devido às diferentes posições de substituição e conseqüente polaridade das moléculas parecem explicar as diferenças de mobilidade dos difusantes encontradas no presente estudo.

Nas PCBs, conforme comprovado por estudo computacional (CHANA *et al.*, 2002), há uma grande influência no potencial eletrostático e densidade eletrônica dependendo da quantidade de cloro-substituições nos anéis aromáticos. A posição orto-substituída apresenta um efeito maior na flexibilidade da molécula e ainda pode influenciar na densidade eletrônica do anel aromático vizinho. PCBs não-orto e mono-orto-substituídas podem assumir uma estrutura coplanar devido ao menor impedimento estérico ao redor da ligação rotacional das PCBs.

Na figura 6.7 está apresentada uma série de quatro congêneres de PCBs com cinco cloro-substituições (1 orto, 2 metas e 2 paras substituições cada um). Se a mobilidade dependesse somente da posição dos substituintes, todos esses congêneres deveriam apresentar o mesmo log D_p . No entanto, todos os congêneres

apresentaram mobilidades diferentes, o que significa que a mobilidade depende da posição dos substituintes, da flexibilidade e conformação espacial que a molécula assume, e consequente momento de dipolo gerado por essa estrutura. Não sendo possível definir de forma clara uma tendência.

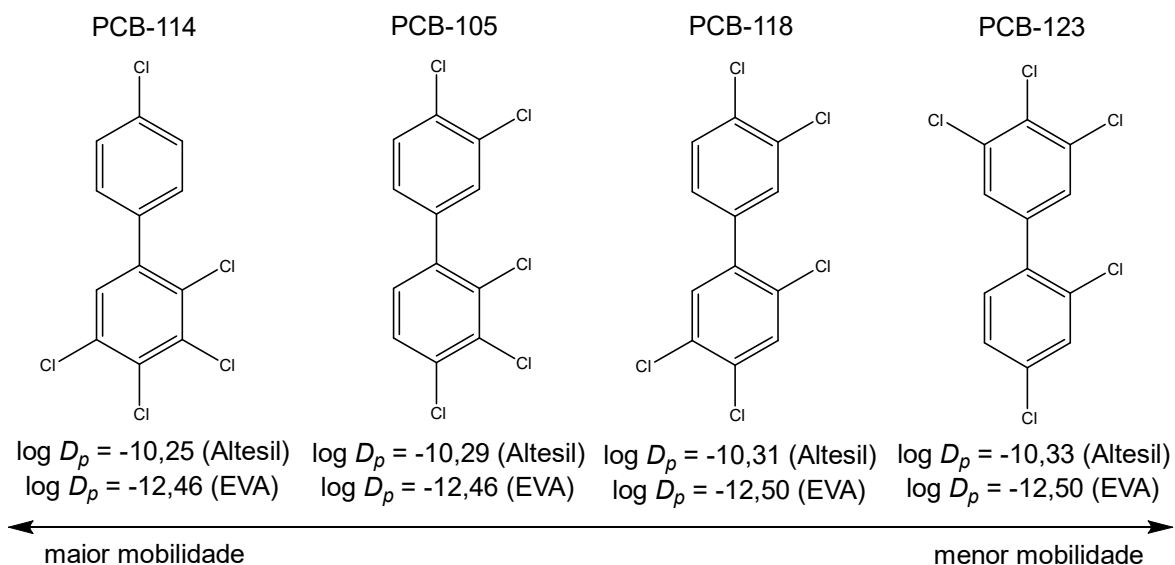


Figura 6.7. Comparação da mobilidade de quatro congêneres de PCBs com cinco cloro-substituições (1 orto, 2 metas, 2 paras)

Nos PDBEs, conforme evidenciado por Hu *et al.* (HU *et al.*, 2005b), a posição orto-substituída por bromo também tem um papel importante na restrição de movimentos rotacionais ao redor do átomo central de oxigênio e consequentemente alterando a densidade de cargas e polaridade. Isso parece ser verdadeiro na interpretação da difusão dos contaminantes nos polímeros quando se observa moléculas com um dos anéis aromáticos com substituições idênticas e o segundo anel aromático com diferentes orto-substituições, como exemplificado na figura 6.8, onde a difusão diminui à medida que aumenta o número de bromos nas posições ortos.

No entanto, com o aumento do número de bromos nas moléculas as tendências deixam de ser evidentes. Hu *et al.* também afirmam que um PBDE com 4 orto-

substituições se torna menos flexível impedindo alterações do momento dipolo e tornando a molécula menos polarizada, o que pode ser traduzido para uma maior mobilidade do difusante para o interior do polímero se for assumido que quanto maior a polaridade da molécula maior será a repulsão pela matriz hidrofóbica do polímero. Essa evidência possivelmente explica o comportamento de mobilidade do PBDE-209 nos polímeros, único congênere com 4 orto-substituições dentre os testados nesse estudo. O PBDE-209 apresentou uma difusão maior do que esperada levando em consideração seu alto volume molecular, como pode ser observado nas regressões das figuras 6.4 e 6.5. Valderrama *et al.* (VALDERRAMA *et al.*, 2016) também observou esse comportamento anômalo do PBDE-209 no polímero LDPE, no entanto atribuiu esse comportamento a distribuição não-homogênea do PBDE-209 nas folhas de LDPE durante a fortificação da membrana anterior ao experimento de “empilhamento das membranas”.

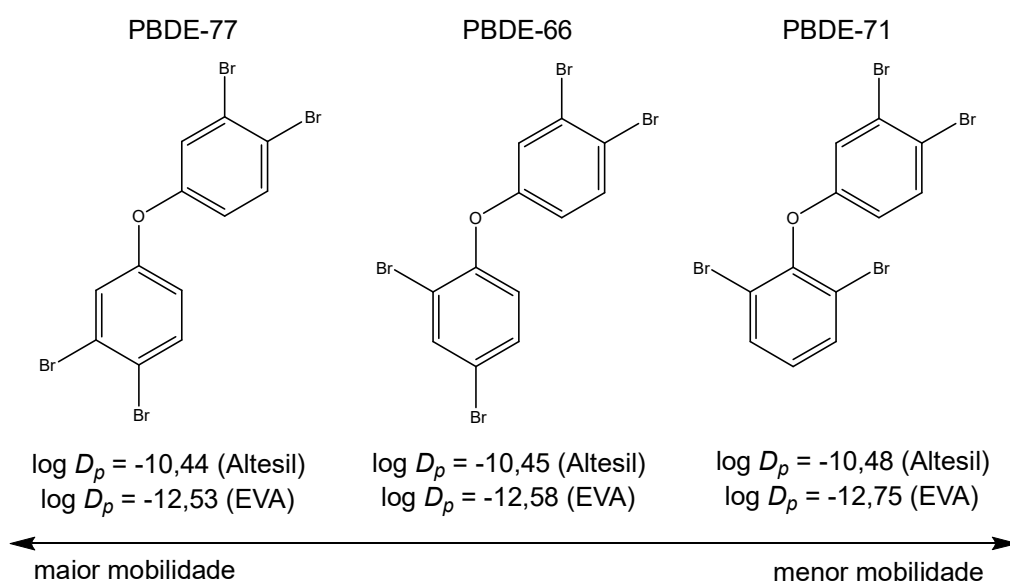


Figura 6.8. Comparação da mobilidade de três congêneres de PBDE com quatro bromo-substituições, sendo o anel aromático superior idêntico entre eles, e no segundo anel aumenta o número de orto-substituições

Para alguns compostos foram encontrados na literatura coeficientes de difusão para o polímero SR Altesil. Os coeficientes de difusão estimados para uma série de congêneres de PCBs (RUSINA; SMEDES; KLANOVA, 2010), a maioria deles diferentes dos congêneres desse estudo e 7 congêneres de PBDEs (VALDERRAMA *et al.*, 2016) estão em concordância com os obtidos no presente estudo (figura 6.9). Outros estudos com o polímero SR com compostos orgânicos filtros de ultra violeta (VERHAGEN *et al.*, 2019), fragrâncias, disruptores endócrinos, retardantes de chamas organofosfatos (PINTADO-HERRERA *et al.*, 2016) também foram encontrados, porém foram estudos com compostos com características físico-químicas muito diferentes do presente estudo, não sendo possível uma comparação direta. Não foram encontrados dados para PCDD/Fs em SR. Também não foram encontrados estudos de difusão com membranas de EVA.

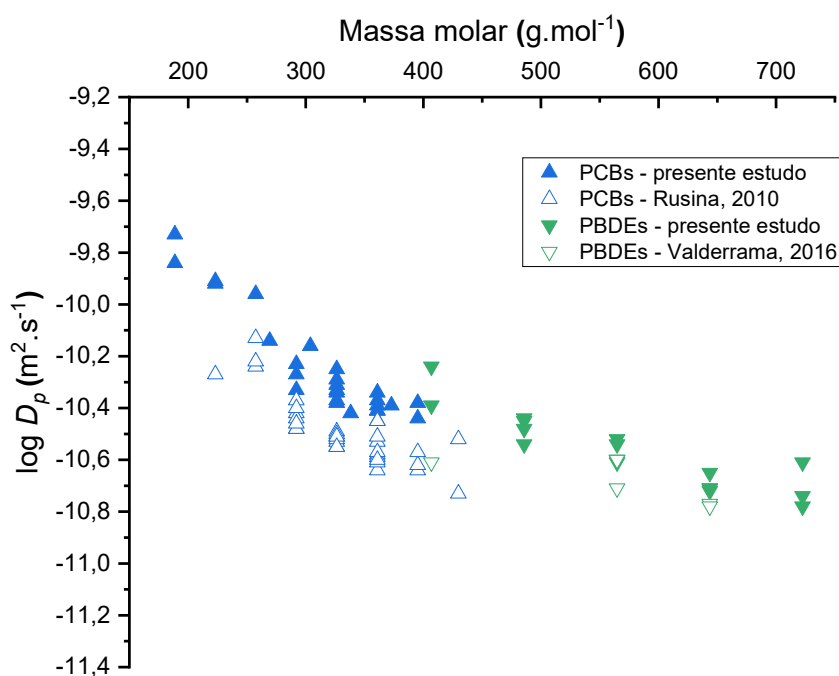


Figura 6.9. Comparação dos coeficientes de difusão estimados versus massa molar entre o presente estudo e estudos anteriores

6.2. Determinação dos coeficientes de partição pelo método de cossolvente

Durante a amostragem passiva, quando é alcançado o equilíbrio entre o amostrador e a água, as concentrações de COHs dissolvidas podem ser calculadas a partir das massas de contaminantes absorvidas pelo amostrador, utilizando os coeficientes de partição polímero-água (K_{pw}). Quando o equilíbrio não é alcançado, as concentrações dissolvidas são calculadas a partir das taxas de amostragem (R_s) obtidas a partir da dissipação dos compostos referência de desempenho (PRCs). Em ambos os casos, K_{pw} deve ser conhecido e ter sido determinado de forma precisa.

Os coeficientes de partição dos analitos de interesse podem ser determinados quando a razão da concentração desses analitos está em equilíbrio entre o amostrador e a fase aquosa, portanto K_{pw} pode ser determinado equilibrando o polímero com a fase aquosa e os analitos, seguido da análise de ambas as fases. No entanto, as concentrações na fase aquosa muitas vezes são difíceis de determinar por serem muito baixas, principalmente para analitos muito hidrofóbicos. Adicionalmente, esses compostos hidrofóbicos podem aderir nas paredes da vidraria utilizada no ensaio de determinação de K_{pw} , ou em algum material particulado que possa estar presente na fase aquosa, introduzindo erros no ensaio.

Diferentes métodos podem ser aplicados em laboratório para estimar o $\log K_{pw}$, tais como métodos que mantêm a concentração constante dos analitos em fase aquosa, ou de dosagem única dos analitos ou método de cossolvente (PINTADO-HERRERA *et al.*, 2016; RUSINA *et al.*, 2010; SMEDES, 2018; VERHAGEN *et al.*, 2019; YATES *et al.*, 2013).

No presente estudo, devido à alta hidrofobicidade dos compostos estudados, foi selecionado o método de cossolvente utilizando metanol como cossolvente. Esse

método se baseia na premissa que a adição de um solvente miscível com a água aumenta a solubilidade do analito na fase aquosa e conseqüentemente diminui o coeficiente de partição, aumentando as concentrações do analito na fase aquosa resultando em concentrações acima do limite de quantificação e mais fáceis de serem medidas. Na prática, utiliza-se diversas soluções de água e metanol em diferentes proporções para equilibrar os polímeros, o $\log K_{px}$ (coeficiente de partição polímero-mistura água e metanol) de cada equilíbrio é então determinado e plotado como função da fração de metanol. O coeficiente de partição polímero-água (K_{pw}) é obtido pela extrapolação linear para água pura, resultando em K_{pw} 's mais exatos e precisos do que medidas diretas em água pura.

O método de cossolvente pode ser aplicado fortificando uma dose única dos analitos tanto no polímero (dessorção) ou na fase aquosa (absorção). Quando a troca cinética é completamente controlada pela camada limite de água, o tempo necessário para trazer C_p/C_w para próximo de 5% do K_{pw} é dado pela equação 6.1 para absorção e 6.2 para o processo de dessorção.

$$t_{eq,abs} = \frac{-1}{\left(1 + \frac{m_p K_{pw}}{V_w}\right) \frac{k_w A}{m_p K_{pw}}} \ln \left(\frac{0,05}{1 + 0,95 \frac{m_p K_{pw}}{V_w}} \right) \quad (6.1)$$

$$t_{eq,des} = \frac{-1}{\left(1 + \frac{m_p K_{pw}}{V_w}\right) \frac{k_w A}{m_p K_{pw}}} \ln \left(\frac{0,05}{1,05 + \frac{m_p K_{pw}}{V_w}} \right) \quad (6.2)$$

Portanto, os tempos de equilíbrio dependem da massa (m_p) e área superficial do polímero (A), do volume da fase aquosa (V_w), do coeficiente de partição polímero-água (K_{pw}) e do coeficiente de transferência de massa na água (k_w). Os tempos de equilíbrio são inversamente proporcionais à massa do amostrador e aumentam

proporcionalmente com o aumento do volume da fase aquosa. Para determinar o tempo do experimento, uma estimativa do tempo de equilíbrio foi realizada para cada composto em cada fração de metanol utilizado, considerando que o $\log K_{pw}$ seria um valor próximo do $\log K_{ow}$ para a membrana de silicone. E que o $\log K_{pw}$ diminui aproximadamente pela metade em 50% de metanol (BOOIJ; SMEDES; ALLAN, 2017). Por exemplo, para o composto PCB-28 e utilizando $m_p = 20$ mg do polímero Altesil e $V_w = 500$ mL em 0% de metanol, o tempo de equilíbrio calculado para absorção foi de 148 dias e para dessorção foi de 50 dias. Em 40% de metanol e $V_w = 30$ mL, o tempo de equilíbrio foi de 5 dias para absorção e 2,8 dias para dessorção.

Além do tempo do experimento, a massa do polímero (m_p), os volumes da fase aquosa (V_w) e as concentrações dos analitos para fortificação do polímero foram previamente estimados para a obtenção, ao final do experimento, das concentrações na fase aquosa acima do limite de quantificação e abaixo da solubilidade do composto em água. Para o presente estudo, foi selecionado o método de dessorção para realizar o experimento, pois a dessorção demanda menos tempo de experimento. Foi selecionado também os equilíbrios em metanol de 0 a 40%. Smedes *et al.* demonstraram que para concentrações maiores do que 50% de metanol, a relação $\log K_{pw}$ versus fração de metanol desvia da linearidade, sendo portanto não recomendadas (SMEDES *et al.*, 2009).

Após decorrido o tempo de experimento, foi realizada a quantificação das concentrações de cada analito tanto na fase líquida quanto no polímero de cada equilíbrio (0 a 40% de metanol). Os coeficientes de partição (K_{px}) foram calculados em cada percentual de volume de metanol utilizando a equação 6.3. Os valores obtidos de $\log K_{px}$ foram plotados como função da fração molar do volume de metanol.

$$K_{px} = \frac{C_p}{C_x} \quad (6.3)$$

Onde: K_{px} é o coeficiente de partição polímero-mistura de água em x % de metanol; C_p é a concentração do analito encontrada no polímero após o equilíbrio e C_x é a concentração do analito encontrada na mistura água em x % de metanol.

O coeficiente de partição foi estimado como sendo o intercepto da linha de regressão em água pura. Importante notar que foi realizado o equilíbrio em água pura (0% de metanol) para validar os K_{pw} 's obtidos através da extrapolação linear. No entanto, para a membrana Altesil o equilíbrio em 0% de metanol apresentou uma grande incerteza de medição devido às baixas concentrações encontradas na fase aquosa, portanto esse ponto foi excluído para o cálculo de K_{pw} .

Os coeficientes de partição foram medidos para a membrana de silicone Altesil para todos os compostos estudados (PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, PBB-153 e os compostos PRCs) e os valores estimados estão apresentados na tabela 6.4 junto com o erro padrão da medição.

Não foi possível a obtenção de K_{pw} para o PBDE-209. Devido à alta hidrofobicidade desse composto as concentrações encontradas na fase aquosa em todos os equilíbrios foram muito baixas, impossibilitando a quantificação. Nos equilíbrios 10 e 20%, os PCBs -1, -3, -10 e -14 apresentaram o balanço de massa (soma das concentrações do polímero e fase aquosa) muito abaixo (<40%) da quantidade fortificada e inicialmente quantificada na membrana. Possivelmente essa perda foi ocasionada por volatilidade devido às relativas baixas massas molares desses compostos e o longo tempo do experimento (3 meses). Esses pontos foram excluídos e o cálculo de $\log K_{pw}$ foi realizado somente com os equilíbrios 30 e 40%. O ideal seria obter o $\log K_{pw}$ com mais pontos para realizar a extrapolação (YATES *et al.*, 2007), no entanto os resultados estão em concordância (tabela 6.5) com os obtidos por Smedes (SMEDES, 2018) utilizando a mesma membrana.

Tabela 6.4. Propriedades dos compostos para determinação do coeficiente de partição, K_{pw} 's obtidos através do método de cossolvente para membrana Altesil e erro padrão associado

Composto	MM (g mol ⁻¹) ^a	$\log K_{ow}$ ^a	$\log K_{pw}$ (kg.kg ⁻¹)	s ^b
2,3,7,8-TCDD	322,0	5,99	6,24	0,04
1,2,3,7,8-PeCDD	356,4	6,60	6,60	0,06
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390,9	7,20	7,32	0,12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390,9	7,20	7,18	0,02
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390,9	7,20	7,38	0,12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425,3	7,81	7,54	0,06
OCDD	459,8	8,35	7,92	0,03
2,3,7,8-TCDF	305,9	6,09	6,18	0,11
1,2,3,7,8-PeCDF	340,4	6,70	6,65	0,08
2,3,4,7,8-PeCDF	340,4	6,70	6,48	0,06
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374,9	7,30	7,22	0,12
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374,9	7,30	7,22	0,13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	374,9	7,30	6,99	0,10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	374,9	7,30	7,36	0,17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409,3	7,91	7,76	0,11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409,3	7,91	7,65	0,11
OCDF	443,8	8,41	7,86	0,07
PCB-1 (PRC)	188,7	4,36	4,27	-
PCB-3 (PRC)	188,7	4,41	4,40	-
PCB-10 (PRC)	223,1	4,62	4,59	-
PCB-14 (PRC)	223,1	5,02	5,10	-
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	269,4	5,70	5,48	0,08
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	303,9	6,30	5,90	0,08
PCB-104 (PRC)	326,4	6,15	6,14	0,04
PCB-155 (PRC)	360,9	6,78	6,79	0,07
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	338,3	6,91	6,52	0,04
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	372,8	7,51	6,83	0,06
PCB-28	257,5	5,70	5,49	0,09
PCB-52	292,0	6,30	5,79	0,01
PCB-101	326,4	6,91	6,27	0,04
PCB-138	360,9	7,51	6,78	0,07
PCB-153	360,9	7,51	6,79	0,08
PCB-180	395,3	8,11	7,21	0,01
PCB-77	292,0	6,30	5,93	0,05
PCB-81	292,0	6,30	5,99	0,06

(continua)

(continuação)

Composto	MM (g mol ⁻¹) ^a	log <i>K</i> _{ow} ^a	log <i>K</i> _{pw} (kg.kg ⁻¹)	s ^b
PCB-105	326,4	6,91	6,36	0,09
PCB-114	326,4	6,91	6,34	0,04
PCB-118	326,4	6,91	6,32	0,03
PCB-123	326,4	6,91	6,41	0,09
PCB-126	326,4	6,91	6,32	0,05
PCB-156	360,9	7,51	6,84	0,07
PCB-157	360,9	7,51	6,85	0,07
PCB-167	360,9	7,51	6,81	0,11
PCB-169	360,9	7,51	6,81	0,06
PCB-189	395,3	8,11	7,27	0,04
PBDE-17	406,9	6,00	5,91	0,11
PBDE-28	406,9	6,05	6,21	0,11
PBDE-47	485,8	6,78	6,39	0,09
PBDE-49	485,8	6,78	6,48	0,12
PBDE-66	485,8	6,78	6,64	0,10
PBDE-71	485,8	6,78	6,59	0,11
PBDE-77	485,8	6,78	6,59	0,08
PBDE-85	564,7	7,52	6,67	0,04
PBDE-99	564,7	7,52	6,83	0,05
PBDE-100	564,7	7,52	6,83	0,09
PBDE-119	564,7	7,52	7,11	0,08
PBDE-126	564,7	7,52	6,99	0,02
PBDE-138	643,6	8,23	7,12	0,03
PBDE-153	643,6	8,23	7,18	0,01
PBDE-154	643,6	8,23	7,24	0,02
PBDE-156	643,6	8,23	7,22	0,07
PBDE-183	722,5	8,69	7,54	0,05
PBDE-184	722,5	8,69	7,73	0,03
PBDE-191	722,5	8,69	7,75	0,07
PBDE-209	959,2	9,44	-	-
PBB-153	627,6	8,26	7,39	0,03

^a Massa molecular e *K*_{ow} obtidos de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020

^b erro padrão da determinação de log *K*_{pw}

Tabela 6.5. Coeficientes de partição silicone-água de PCBs obtidos nesse estudo e por Smedes (SMEDES, 2018)

Composto	Esse estudo	Smedes, 2018
PCB-1	4,27	4,22
PCB-3	4,40	4,36
PCB-10	4,59	4,61
PCB-14	5,10	5,10

Para a membrana de EVA os coeficientes de partição foram medidos somente para as PCBs indicadoras (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 e -180) e os congêneres PRCs (PCB-1, -3, -10, -14, -104 e -155), sendo que os valores estimados estão apresentados na tabela 6.6 junto com o erro padrão da medição. Para a membrana de EVA o equilíbrio em água pura (0% de metanol) foi considerado para as estimativas. A princípio, o intercepto foi avaliado baseado em todas as frações de metanol maiores do que zero, excluindo, portanto, o dado em água pura. O $\log K_{pw}$ extrapolado e seu erro padrão foram então comparados com o $\log K_{pw}$ experimental (água pura). Não houve diferença significativa (ou seja, os resultados ficaram dentro do erro padrão do cálculo do intercepto), então o $\log K_{pw}$ experimental foi incluído na regressão e uma nova estimativa de $\log K_{pw}$ foi obtida do intercepto. Com exceção para os PCBs -1, -3, -10 e -14, pois na membrana de EVA ocorreu a mesma perda observada para a membrana de silicone.

Um exemplo da curva obtida para o composto PCB-118 está na figura 6.10. A escolha de utilizar a correlação $\log K_{pw}$ versus fração molar (x) foi baseada em um estudo empírico (SMEDES *et al.*, 2009), no qual foi demonstrado que o modelo utilizando volume molar ao invés de fração molar para PAHs e PCBs com folhas de silicone como amostrador passivo, resultou em desvios da linearidade nos equilíbrios com baixas concentrações do cossolvente.

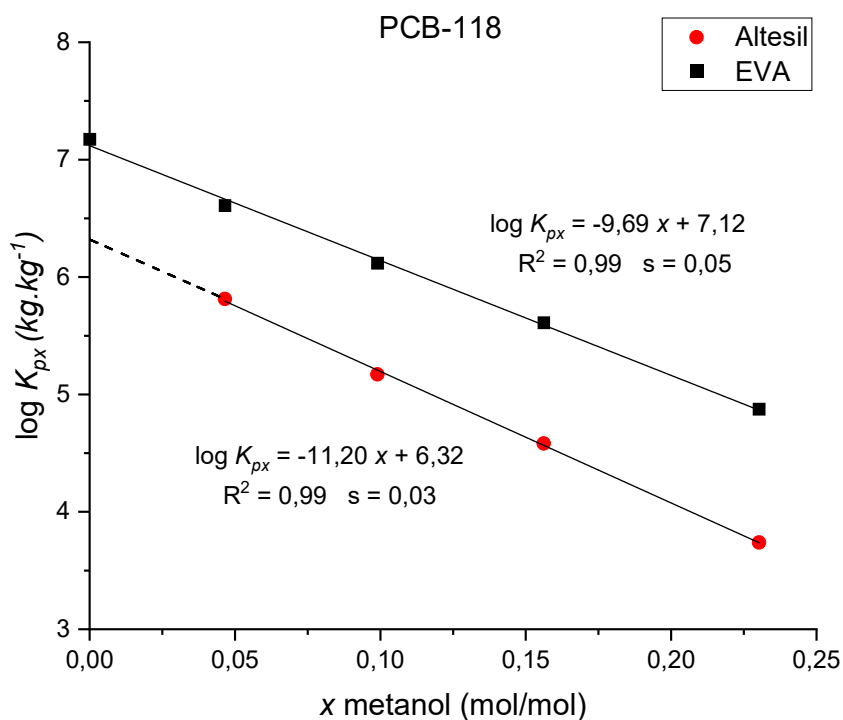


Figura 6.10. Regressão linear para obtenção dos coeficientes de partição (K_{px}) para o PCB-118 em função da fração molar de metanol para as membranas de Altesil e EVA através do método de cossolvente

Tabela 6.6. Propriedades dos compostos para determinação do coeficiente de partição, K_{pw} 's obtidos através do método de cossolvente para membrana EVA e erro padrão associado

Composto	MM (g mol ⁻¹) ^a	log K_{ow} ^a	log K_{pw} (kg.kg ⁻¹)	s ^b
PCB-1 (PRC)	188,7	4,36	4,47	-
PCB-3 (PRC)	188,7	4,41	4,81	-
PCB-10 (PRC)	223,1	4,62	4,82	-
PCB-14 (PRC)	223,1	5,02	5,63	-
PCB-104 (PRC)	326,4	6,15	6,68	0,03
PCB-155 (PRC)	360,9	6,78	7,32	0,07
PCB-28	257,5	5,70	6,07	0,04
PCB-52	292,0	6,30	6,35	0,05
PCB-101	326,4	6,91	6,92	0,06
PCB-118	326,4	6,91	7,12	0,05
PCB-138	360,9	7,51	7,56	0,08
PCB-153	360,9	7,51	7,57	0,08
PCB-180	395,3	8,11	8,01	0,06

^a Massa molecular e K_{ow} obtidos de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020.

^b erro padrão da determinação de log K_{pw}

Os coeficientes de partição obtidos para as PCBs na membrana EVA foram maiores do que os obtidos para a membrana de silicone, e essa diferença aumenta à medida em que aumenta a massa molar dos congêneres de PCBs. Esses resultados indicam que a capacidade de absorção do EVA é maior ao atingir o equilíbrio, em comparação ao silicone, utilizando a mesma massa de polímero.

Alguns modelos para correlacionar o $\log K_{pw}$ com alguma propriedade dos analitos foram anteriormente estudados (BELLES; ALARY; MAMINDY-PAJANY, 2016; JOSEFSSON *et al.*, 2011; LOHMANN, 2012; SMEDES, 2018). A maioria deles correlacionando K_{pw} com K_{ow} (coeficiente de partição octanol-água), baseados na premissa que as interações dos analitos com o polímero são principalmente determinadas pela hidrofobicidade do composto.

No presente estudo, os coeficientes de partição medidos foram plotados com os correspondentes $\log K_{ow}$'s. Foram também correlacionados os K_{pw} 's com a massa molar do composto. Em ambos os casos foram encontradas fortes correlações quando as diferentes classes de compostos são avaliadas separadamente (figura 6.11 e tabela 6.7 para Altesil e figura 6.12 e tabela 6.8 para EVA). A menor correlação encontrada foi para $\log K_{pw}$ -MM para os PBDEs em silicone, com $R^2 = 0,85$ e erro residual de 3,12. Esse desvio na regressão é atribuído as diferenças de $\log K_{pw}$ encontradas para congêneres de PBDEs que apresentam mesma massa molar, o que evidencia que a estrutura espacial e posição dos ligantes (bromo) dessas substâncias também são fatores que influenciam no K_{pw} .

A utilização de qualquer uma das correlações ($\log K_{pw}$ - K_{ow} ou $\log K_{pw}$ -MM) pode ser considerada um bom previsor para moléculas com K_{pw} desconhecidos dentro de uma mesma classe de compostos. No entanto, ao utilizar a correlação com $\log K_{ow}$ deve-se considerar a fonte dos dados de $\log K_{ow}$ utilizada. A fonte utilizada nesse

estudo foi o Molinspiration (MOLINSPIRATION, 2020), o qual utiliza previsão computacional para a obtenção de $\log K_{ow}$. Foi avaliada também a correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} utilizando o ChemSpider (CHEMSPIDER, 2020), o qual fornece em sua maioria dados obtidos experimentalmente, e consequentemente maiores incertezas de medição associadas. Com isso, os erros residuais da correlação K_{pw} - K_{ow} foram maiores pelo ChemSpider ($RSS_{chem} = 2,04$ e $RSS_{mol} = 0,51$) para as PCBs em silicone.

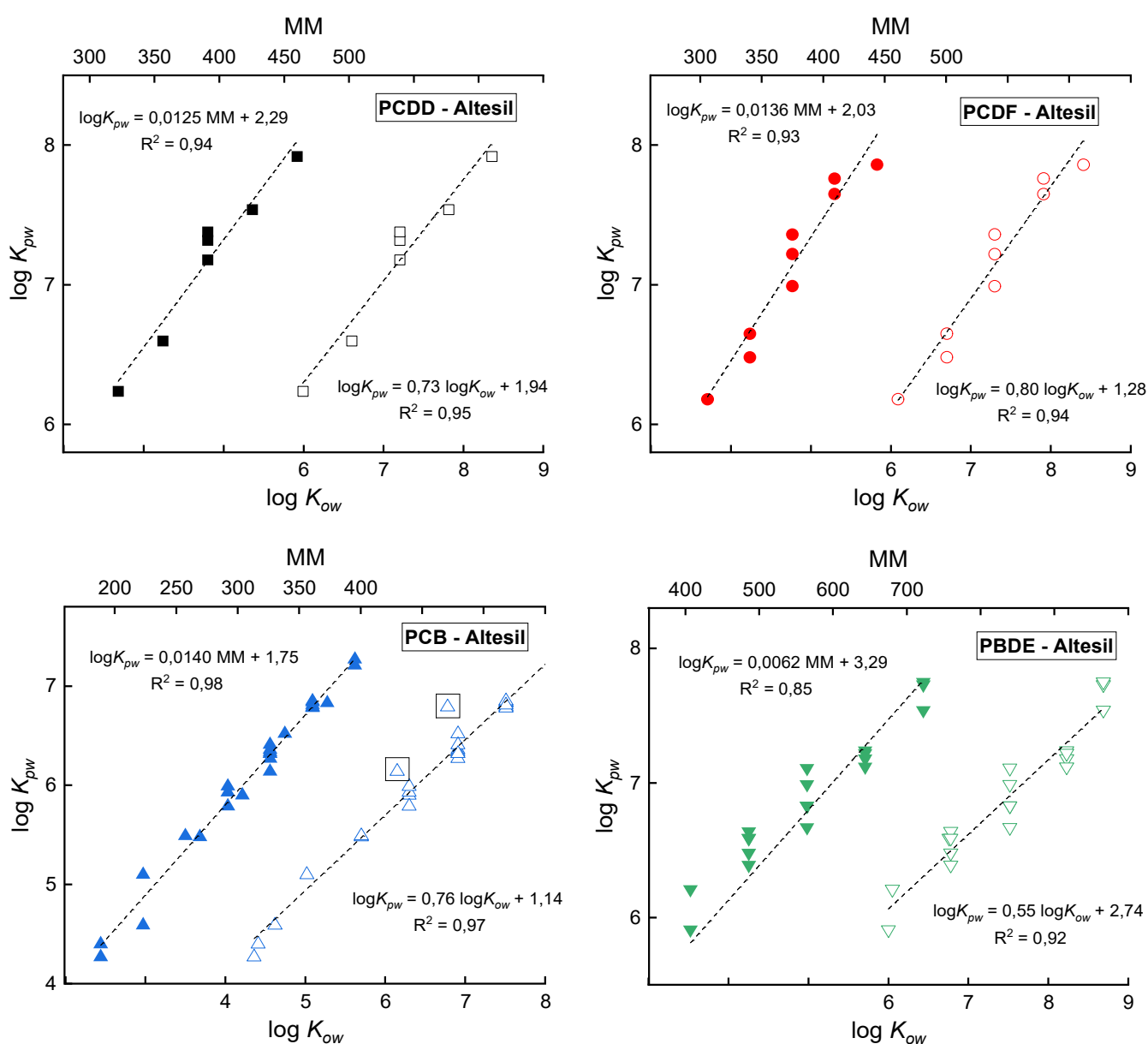


Figura 6.11. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos através do método de cossolvente para o polímero Altesil versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as diferentes classes de compostos

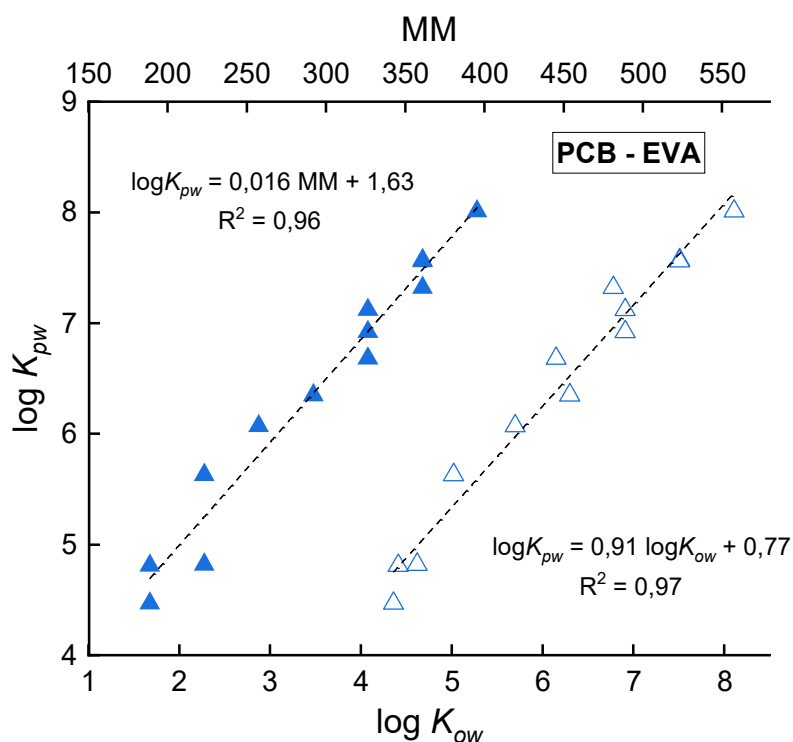


Figura 6.12. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos para o polímero EVA versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as PCBs

Tabela 6.7. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}-K_{ow}$ e $\log K_{pw}-MM$ para a membrana Altesil

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>RSS</i> ^a
Correlação $\log K_{pw}-K_{ow}$				
PCDD	0,73 ($\pm 0,08$) ^b	1,94 ($\pm 0,54$)	0,95	0,10
PCDF	0,80 ($\pm 0,07$)	1,28 ($\pm 0,51$)	0,94	0,16
PCB	0,76 ($\pm 0,02$)	1,14 ($\pm 0,17$)	0,97	0,51
PBDE	0,55 ($\pm 0,04$)	2,74 ($\pm 0,29$)	0,92	0,33
Correlação $\log K_{pw}-MM$				
PCDD	0,0125 ($\pm 0,001$)	2,29 ($\pm 0,53$)	0,94	0,11
PCDF	0,0136 ($\pm 0,001$)	2,02 ($\pm 0,49$)	0,93	0,19
PCB	0,0140 ($\pm 0,0004$)	1,75 ($\pm 0,11$)	0,98	0,29
PBDE	0,0062 ($\pm 0,0009$)	3,29 ($\pm 0,52$)	0,85	3,12

^a Erro residual da soma dos quadrados; ^b Erro padrão entre parênteses

Tabela 6.8. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}-K_{ow}$ e $\log K_{pw}-MM$ para a membrana EVA

	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	RSS^a
Correlação $\log K_{pw}-K_{ow}$				
PCB	0,91 ($\pm 0,05$) ^b	0,77 ($\pm 0,31$)	0,97	0,50
Correlação $\log K_{pw}-MM$				
PCB	0,016 ($\pm 0,001$)	1,63 ($\pm 0,29$)	0,96	0,60

^a Erro residual da soma dos quadrados; ^b Erro padrão entre parênteses

Utilizando o composto PBDE-209 como exemplo, para o qual não foi possível obter o valor de K_{pw} experimentalmente nesse estudo, se for utilizada a equação da tabela 6.7 para a previsão e o valor de $\log K_{ow}$ 9,44 obtido pelo Molinspiration, o $\log K_{pw}$ para o PBDE-209 seria 7,93. Se utilizado o $\log K_{ow}$ 10,42 proveniente do ChemSpider, o $\log K_{pw}$ seria 8,47. Se utilizada a equação da tabela 6.7 com a massa molar, o $\log K_{pw}$ resultaria 9,23. Ou seja, os 3 valores de $\log K_{pw}$ divergem significativamente entre si, intuitivamente o valor que mais se aproxima do comportamento do PBDE-209 em fase aquosa seria aquele previsto utilizando a massa molar. Por se tratar de um composto com massa molar alta (a mais alta entre os compostos do presente estudo) e conseqüentemente alta hidrofobicidade, é de se esperar que o K_{pw} do composto seja alto também $>9,00$. O que é confirmado pelas baixas concentrações encontradas na fase aquosa durante o ensaio para determinação do K_{pw} , enquanto para outros compostos (OCDF e OCDD) na faixa de $\log K_{pw} \approx 8$ foi possível obter o K_{pw} experimentalmente. Portanto, essas diferenças no $\log K_{ow}$ enfatizam que os modelos são úteis para previsão de um valor, mas para a obtenção de valores precisos e exatos é necessário a medição experimental. Para a obtenção do K_{pw} do PBDE-209 seria necessário a repetição do experimento em outras condições experimentais.

A combinação das classes de compostos para obtenção de uma única regressão linear diminui a qualidade dos parâmetros de regressão para a correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} , e mais significativamente para a regressão $\log K_{pw}$ -MM (figura 6.13, equação da regressão no gráfico). Essas diferenças sugerem que K_{pw} dependem de outras propriedades dos compostos, e não somente da hidrofobicidade. Um exemplo dessa diferença pode ser observado no comportamento das PCBs e PCDD/Fs, para os quais um acréscimo de 100 g.mol^{-1} na massa molar leva a uma diferença em média de 1,5 unidades logarítmicas no K_{pw} ; para os PBDEs o mesmo acréscimo de 100 g.mol^{-1} leva a uma diferença aproximada de 0,6 unidades logarítmicas no K_{pw} .

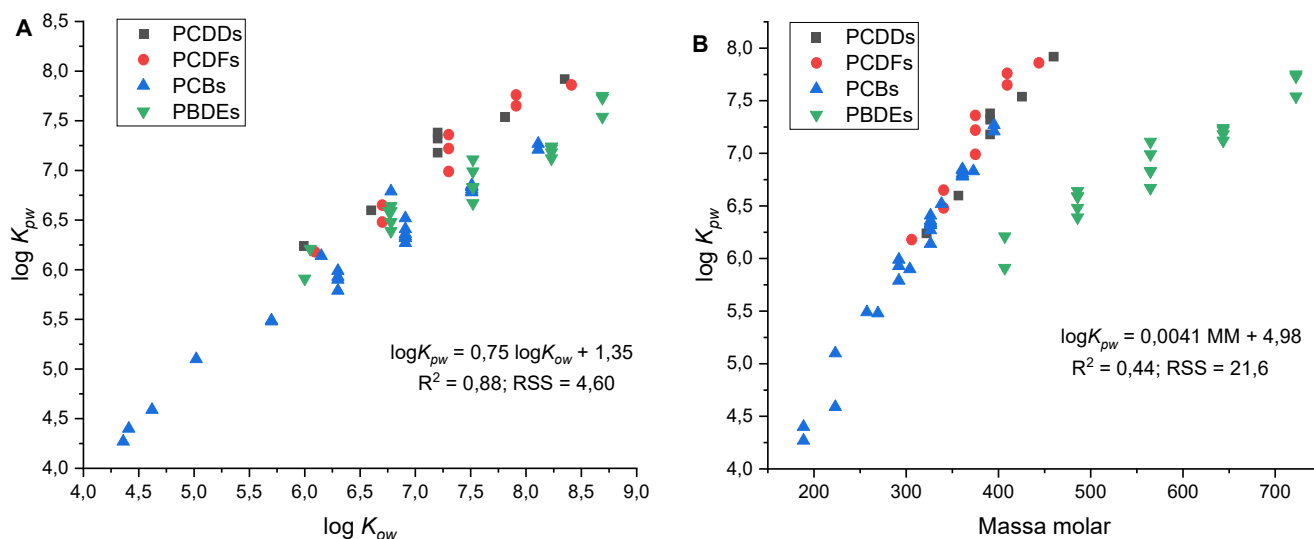


Figura 6.13. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos para o polímero Altesil versus A) $\log K_{ow}$ e B) massa molar

No geral, os K_{pw} 's obtidos no presente estudo para PCBs em silicone estão em concordância com os reportados por Smedes (SMEDES, 2018) para os congêneres que foram determinados experimentalmente e que coincidem nos dois estudos (PCB -1, -3, -10, -14 e -104). Em um outro trabalho com PCBs, Smedes *et al.* (SMEDES *et al.*, 2009) a partir de dados experimentais propuseram um modelo de previsão

atribuindo um valor de K_{pw} para todos os 209 congêneres de PCBs, e todos os valores obtidos no presente estudo estão em concordância com esse modelo, com exceção para o PCB-3 (Figura 6.14). É interessante notar que as PCBs tetra orto cloro-substituídas (PCB -104 e -155) desviam da regressão $\log K_{pw}-K_{ow}$ (observar figura 6.11, no gráfico de PCBs, os dois congêneres destacados por um quadrado), o mesmo comportamento foi observado no estudo de Smedes *et al.* (SMEDES *et al.*, 2009), no qual, o desvio foi atribuído a incertezas na determinação experimental do K_{ow} (HAWKER; CONNELL, 1988) utilizado na regressão. Contudo, no presente estudo foi utilizado K_{ow} de previsão computacional (MOLINSPIRATION, 2020) e o desvio dos congêneres de PCBs tetra orto cloro-substituídos continua sendo observado, o que sugere que esses congêneres apresentam realmente interações mais fortes com o silicone ou o K_{ow} modelado também apresenta incertezas.

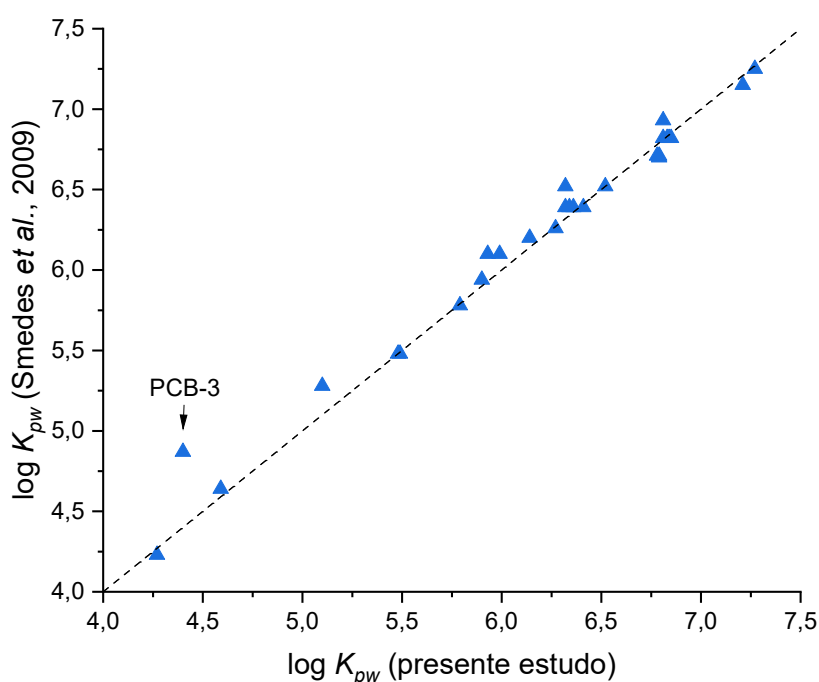


Figura 6.14. Comparação do $\log K_{pw}$ modelado para os congêneres de PCB por Smedes *et al.* (SMEDES *et al.*, 2009) e o presente estudo. A linha tracejada representa a razão de 1:1

Não foram encontrados valores de K_{pw} para PCDD/Fs, PBDEs e PBB-153 reportados em literatura para membranas de silicone. Outros trabalhos de determinação dos coeficientes de partição estão publicados para outros grupos de compostos, como pesticidas organoclorados, organofosfatos, ftalatos (SMEDES, 2018), contaminantes emergentes (PINTADO-HERRERA *et al.*, 2016), compostos orgânicos filtros de ultra violeta (VERHAGEN *et al.*, 2019) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (BELLES; ALARY; MAMINDY-PAJANY, 2016). Todas essas classes de compostos apresentaram diferentes ordens de grandeza de K_{pw} , demonstrando que diferentes grupos funcionais podem interagir de forma diferente com o silicone, e enfatizando a necessidade da determinação experimental dos coeficientes de partição.

6.3. Determinação dos coeficientes de partição pelo método polímero-polímero (calibração cruzada)

O procedimento mais robusto para a determinação dos coeficientes de partição polímero-água de COHs é por meio do método de cossolvente. No entanto, a aplicação desse método pode ser complicada e laboriosa, especialmente para compostos que apresentam alta hidrofobicidade (BOOIJ; SMEDES; ALLAN, 2017). Uma alternativa para determinação dos coeficientes de partição seria a aplicação do método conhecido como polímero-polímero ou calibração cruzada. Um método útil para converter K_{pw} 's conhecidos de um polímero para outro, para avaliar por exemplo, variabilidade entre lotes ou fornecedores de um polímero. Ou para estimar K_{pw} de um novo polímero que ainda não tenha os coeficientes conhecidos.

No equilíbrio, a razão da concentração entre um polímero (C_p) e a água (C_w) é igual ao coeficiente de partição polímero-água (K_{pw}):

$$K_{pw} = \frac{C_p}{C_w} \quad (6.3)$$

O método de determinação dos coeficientes de partição polímero-polímero é baseado na premissa que, no equilíbrio, a razão dos coeficientes de partição de dois materiais diferentes podem ser calculados pela razão das concentrações em cada material (YATES *et al.*, 2007), conforme equação 6.4, desde que sejam conhecidos os K_{pw} 's de um dos materiais. Não sendo necessária a extração e análise da fase aquosa, a qual normalmente é a etapa analítica que introduz grande parte dos erros experimentais na determinação de K_{pw} , devido às baixas concentrações dos analitos geralmente encontradas na fase aquosa ao final do experimento.

$$\frac{K_{pw1}}{K_{pw2}} = \frac{C_{p1}}{C_{p2}} \quad (6.4)$$

Uma abordagem complementar para derivar novos coeficientes de partição ($K_{pol:fase}$) seria o uso dos coeficientes de partição polímero-polímero como fatores para conversão de coeficientes de partição conhecidos ($K_{ref:fase}$) de um polímero de referência para outro polímero, conforme equação 6.5 (GILBERT *et al.*, 2016). O que permitiria converter os coeficientes de partição para outras fases, como por exemplo, polímero-ar ou polímero-lipídeo. Adicionalmente, os coeficientes de partição polímero-polímero quantificam a capacidade de sorção de um polímero em relação ao polímero referência.

$$K_{pol:fase} = K_{ref:fase} \times K_{pol:fase} \quad (6.5)$$

A partir dos K_{pw} 's determinados pelo método de cossolvente para a membrana Altesil, foi utilizado o método de determinação dos coeficientes de partição polímero-polímero para a membrana de EVA, para: 1) os compostos que não foram medidos através do método de cossolvente, 2) e, também para os compostos que foram medidos através do método de cossolvente, para comparação dos K_{pw} 's medidos através dos dois métodos. Como o método de determinação polímero-polímero é um campo relativamente novo (BOOIJ; SMEDES; ALLAN, 2017), não havia dados em literatura da determinação de K_{pw} para um novo polímero pelos dois métodos para confirmar a validade do método de calibração cruzada.

Também foi realizada a determinação dos K_{pw} 's para a membrana de silicone Kinner através da determinação polímero-polímero, para avaliar a similaridade dos dois silicões para uma possível substituição da membrana Altesil (a qual parou de ser produzida) pela membrana Kinner. Apesar de se esperar que os coeficientes fossem iguais ou pelo menos semelhantes aos da membrana Altesil, uma vez que ambas as membranas são constituídas do mesmo material, pode haver diferenças na formulação devido aos diferentes fornecedores. A determinação dos coeficientes

através do método polímero-polímero seria uma forma mais fácil para verificar esses valores.

O desafio desse método é estabelecer as condições do experimento nas quais as transferências de massa sejam suficientemente altas para alcançar o equilíbrio em tempos praticáveis. Gilbert *et al.* (GILBERT *et al.*, 2016) sugere o uso da mistura metanol:água 6:4 (v/v) para facilitar a transferência de massa, visto que os coeficientes de partição diminuem na presença do metanol. E assumindo que a razão K_{pm1}/K_{pm2} entre os polímeros na mistura metanol/água seja igual a razão de K_{pw1}/K_{pw2} em água pura, ou seja, que o metanol não afete ou afete igualmente as propriedades dos polímeros avaliados. O metanol é escolhido por causar menor efeito de “inchaço” nos polímeros e ser um solvente miscível com a água.

Apesar do transporte dos COHs em soluções metanol:água ser mais rápido do que em água pura, estudos anteriores demonstraram que a transferência dos analitos nesse meio pode ocorrer em dias, semanas, ou meses (GILBERT *et al.*, 2016).

No presente estudo foram testados três tempos de experimento: 1, 2 e 4 meses, cada período em duplicata. Ao final do experimento, foram calculadas as médias das concentrações quantificadas para as duplicatas de cada membrana, em cada tempo de experimento, e os desvios padrão relativos obtidos foram entre 1 e 5% no geral. A duplicata da membrana Altesil, do período de 2 meses, foi perdida durante a etapa de preparo da amostra para a determinação de PCCD/Fs, sendo utilizadas as concentrações da membrana restante para os cálculos. Os coeficientes de partição polímero-água para cada tempo de experimento foram calculados para as membranas Kinner e EVA, considerando os K_{pw} 's da membrana Altesil como referência, conforme a equação 6.4, os valores obtidos estão apresentados no apêndice I.

Os K_{pw} 's obtidos para a membrana Kinner nos três tempos de experimento tiveram diferença média de 0,01 unidades logarítmicas, o que mostra que no primeiro mês de experimento o equilíbrio já havia sido alcançado entre as membranas Kinner e Altesil. Os K_{pw} 's da membrana de EVA apresentaram, entre os períodos de 1 e 2 meses, uma diferença média de 0,08 unidades logarítmicas, e entre os períodos de 2 e 4 meses diferença média de 0,01 unidades logarítmicas. Portanto, foi considerado que o equilíbrio foi atingido entre as membranas de EVA e Altesil após 2 meses de experimento.

Para expressão final dos K_{pw} 's foi calculada a média dos 3 períodos para a membrana Kinner, e dos períodos de 2 e 4 meses para a membrana de EVA. Os K_{pw} 's finais obtidos estão apresentados na tabela 6.9 (os erros padrão estão apresentados no apêndice J). Os coeficientes de partição polímero-polímero ($K_{EVA-Alt}$ e $K_{Kin-Alt}$) foram determinados como a razão das concentrações dos analitos nos polímeros, conforme equação 6.6. E os resultados também estão apresentados na tabela 6.9, utilizando os mesmos critérios adotados para o K_{pw} para cálculo da média e erro padrão.

$$K_{p1p2} = \frac{C_{p1}}{C_{p2}} \quad (6.6)$$

Os K_{pw} 's obtidos para a membrana Kinner foram sistemática e ligeiramente menores do que os K_{pw} 's da membrana Altesil, conforme pode ser observado na figura 6.15. A capacidade de absorção da membrana Kinner, mensurada pelo coeficiente de partição polímero-polímero, $K_{Kin-Alt}$ (tabela 6.9), foi 82 a 94% similar a capacidade de absorção da membrana Altesil, dependendo do composto. Apesar dos coeficientes obtidos serem ligeiramente menores para a membrana Kinner, os resultados indicam uma alta similaridade entre as membranas, e a possibilidade de substituição dos polímeros para uso na amostragem passiva quando a membrana for utilizada para o mesmo tipo de aplicação.

Tabela 6.9. Coeficientes de partição polímero-água (K_{pw} 's) e coeficientes de partição polímero-polímero obtidos através do método de calibração cruzada para as membranas Kinner e EVA

Composto	$\log K_{ow}^a$	$K_{EVA-Alt}$	$K_{Kin-Alt}$	$\log K_{pw} \text{ (kg.kg}^{-1}\text{)}$		
				Altesil ^b	Kinner ^c	EVA ^c
2,3,7,8-TCDD	5,99	12,9	0,89	6,24	6,19	7,35
1,2,3,7,8-PeCDD	6,60	13,5	0,88	6,60	6,55	7,73
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,20	14,5	0,90	7,32	7,27	8,48
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,20	15,0	0,89	7,18	7,13	8,35
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,20	17,0	0,88	7,38	7,32	8,61
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,81	18,6	0,92	7,54	7,50	8,81
OCDD	8,35	22,0	0,92	7,92	7,89	9,26
2,3,7,8-TCDF	6,09	21,6	0,88	6,18	6,12	7,51
1,2,3,7,8-PeCDF	6,70	14,0	0,92	6,65	6,61	7,80
2,3,4,7,8-PeCDF	6,70	27,2	0,91	6,48	6,44	7,91
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,30	15,3	0,90	7,22	7,18	8,40
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,30	15,7	0,90	7,22	7,18	8,41
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,30	31,6	0,91	6,99	6,95	8,49
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,30	23,7	0,93	7,36	7,33	8,73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,91	16,3	0,89	7,76	7,71	8,97
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,91	27,2	0,92	7,65	7,61	9,08
OCDF	8,41	29,0	0,94	7,86	7,83	9,32
PCB-1 (PRC)	4,36	2,35	0,90	4,27	4,22	4,64
PCB-3 (PRC)	4,41	3,93	0,91	4,40	4,36	4,99
PCB-10 (PRC)	4,62	2,05	0,92	4,59	4,55	4,89
PCB-14 (PRC)	5,02	3,89	0,91	5,10	5,06	5,69
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	5,70	4,21	0,88	5,48	5,46	6,14
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	6,30	5,40	0,85	5,90	5,84	6,64
PCB-104 (PRC)	6,15	3,17	0,92	6,14	6,11	6,65
PCB-155 (PRC)	6,78	3,49	0,92	6,79	6,74	7,32
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	6,91	12,4	0,87	6,52	6,46	7,61
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	7,51	6,96	0,94	6,83	6,80	7,67
PCB-28	5,70	4,52	0,90	5,49	5,44	6,15
PCB-52	6,30	3,94	0,90	5,79	5,74	6,39
PCB-101	6,91	4,49	0,89	6,27	6,22	6,92
PCB-138	7,51	5,49	0,92	6,78	6,74	7,52
PCB-153	7,51	5,35	0,91	6,79	6,75	7,52
PCB-180	8,11	6,10	0,90	7,21	7,16	8,00
PCB-77	6,30	10,5	0,87	5,93	5,87	6,95
PCB-81	6,30	9,61	0,87	5,99	5,93	6,97
PCB-105	6,91	7,22	0,90	6,36	6,32	7,22
PCB-114	6,91	6,17	0,90	6,34	6,29	7,13

(continua)

(continuação)

Composto	log K_{ow} ^a	$K_{EVA-Alt}$	$K_{Kin-Alt}$	log K_{pw} (kg.kg ⁻¹)		
				Altesil ^b	Kinner ^c	EVA ^c
PCB-118	6,91	6,42	0,91	6,32	6,28	7,13
PCB-123	6,91	6,28	0,89	6,41	6,36	7,21
PCB-126	6,91	13,6	0,89	6,32	6,27	7,45
PCB-156	7,51	7,81	0,90	6,84	6,79	7,73
PCB-157	7,51	7,88	0,88	6,85	6,80	7,75
PCB-167	7,51	7,90	0,90	6,81	6,76	7,71
PCB-169	7,51	18,6	0,88	6,81	6,75	8,08
PCB-189	8,11	9,41	0,90	7,27	7,22	8,24
PBDE-17	6,00	6,18	0,87	5,91	5,85	6,70
PBDE-28	6,05	6,73	0,89	6,21	6,16	7,04
PBDE-47	6,78	5,25	0,85	6,39	6,32	7,10
PBDE-49	6,78	7,89	0,84	6,48	6,41	7,38
PBDE-66	6,78	9,42	0,87	6,64	6,58	7,61
PBDE-71	6,78	7,35	0,89	6,59	6,54	7,46
PBDE-77	6,78	11,3	0,89	6,59	6,54	7,64
PBDE-85	7,52	14,3	0,87	6,67	6,61	7,82
PBDE-99	7,52	9,98	0,82	6,83	6,74	7,83
PBDE-100	7,52	9,78	0,87	6,83	6,77	7,82
PBDE-119	7,52	11,5	0,88	7,11	7,06	8,17
PBDE-126	7,52	16,5	0,87	6,99	6,93	8,21
PBDE-138	8,23	18,6	0,84	7,12	7,05	8,39
PBDE-153	8,23	15,6	0,87	7,18	7,12	8,37
PBDE-154	8,23	11,5	0,88	7,24	7,18	8,30
PBDE-156	8,23	20,9	0,87	7,22	7,16	8,54
PBDE-183	8,69	16,8	0,88	7,54	7,48	8,76
PBDE-184	8,69	12,5	0,88	7,73	7,67	8,82
PBDE-191	8,69	20,7	0,87	7,75	7,69	9,07
PBB-153	8,26	10,4	0,86	7,39	7,32	8,41

^a log K_{ow} obtido de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020^b log K_{pw} obtido através do método de cossolvente^c log K_{pw} obtido através do método polímero-polímero

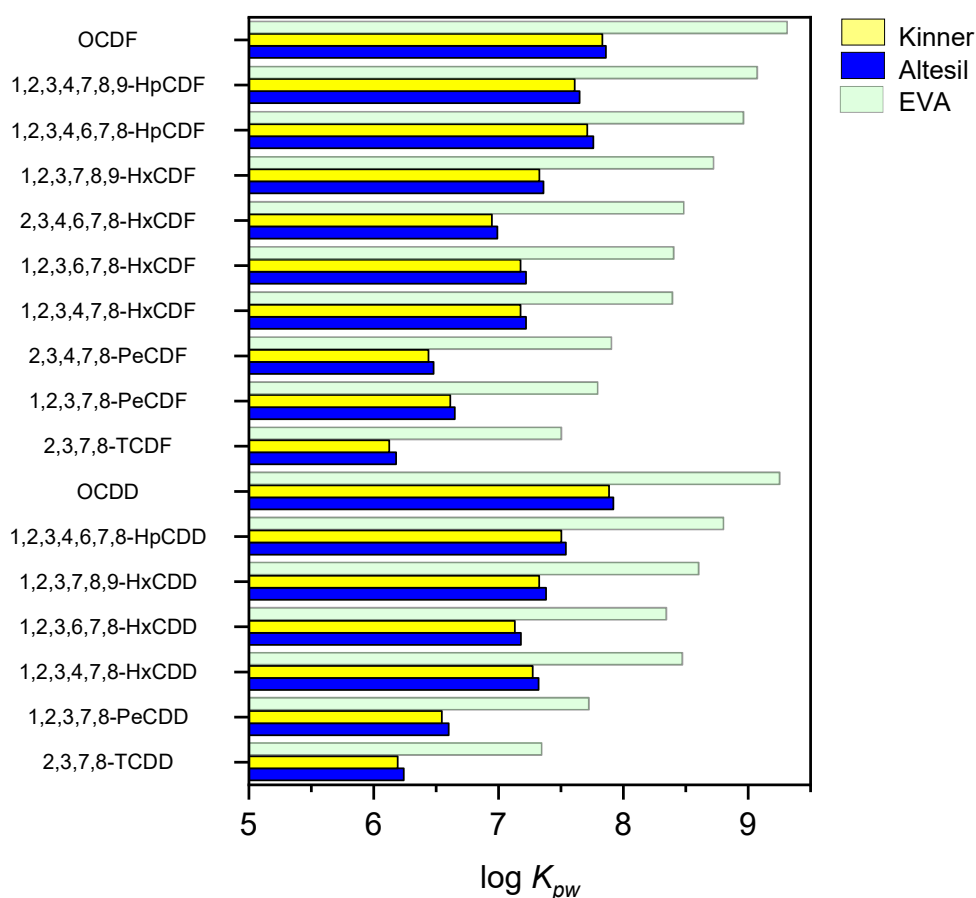


Figura 6.15. Comparação dos coeficientes de partição obtidos para a membrana Kinner e Altesil para PCDD/Fs, PBDEs, e PCBs não mostrados na figura, no entanto, apresentaram o mesmo comportamento

Por outro lado, os K_{pw} 's obtidos para a membrana EVA foram substancialmente maiores do que os K_{pw} 's da membrana Altesil (figura 6.15). Esses resultados indicam que a capacidade de absorção do EVA é maior ao atingir o equilíbrio, em comparação ao silicone, utilizando a mesma massa de polímero. E essa maior capacidade foi mensurada pelo coeficiente de partição $K_{EVA-Alt}$ (tabela 6.9), através do qual se observa que a absorção do EVA para as PCBs foi de aproximadamente 2 a 18 vezes maior do que a membrana de silicone, chegando até 30 vezes maior absorção para as dioxinas e furanos. Mostrando que a absorção do EVA e das membranas de silicone diferem fortemente em relação à estrutura dos compostos absorvidos. Essa diferença na absorção dos compostos entre as membranas pode ser observada na figura 6.16.

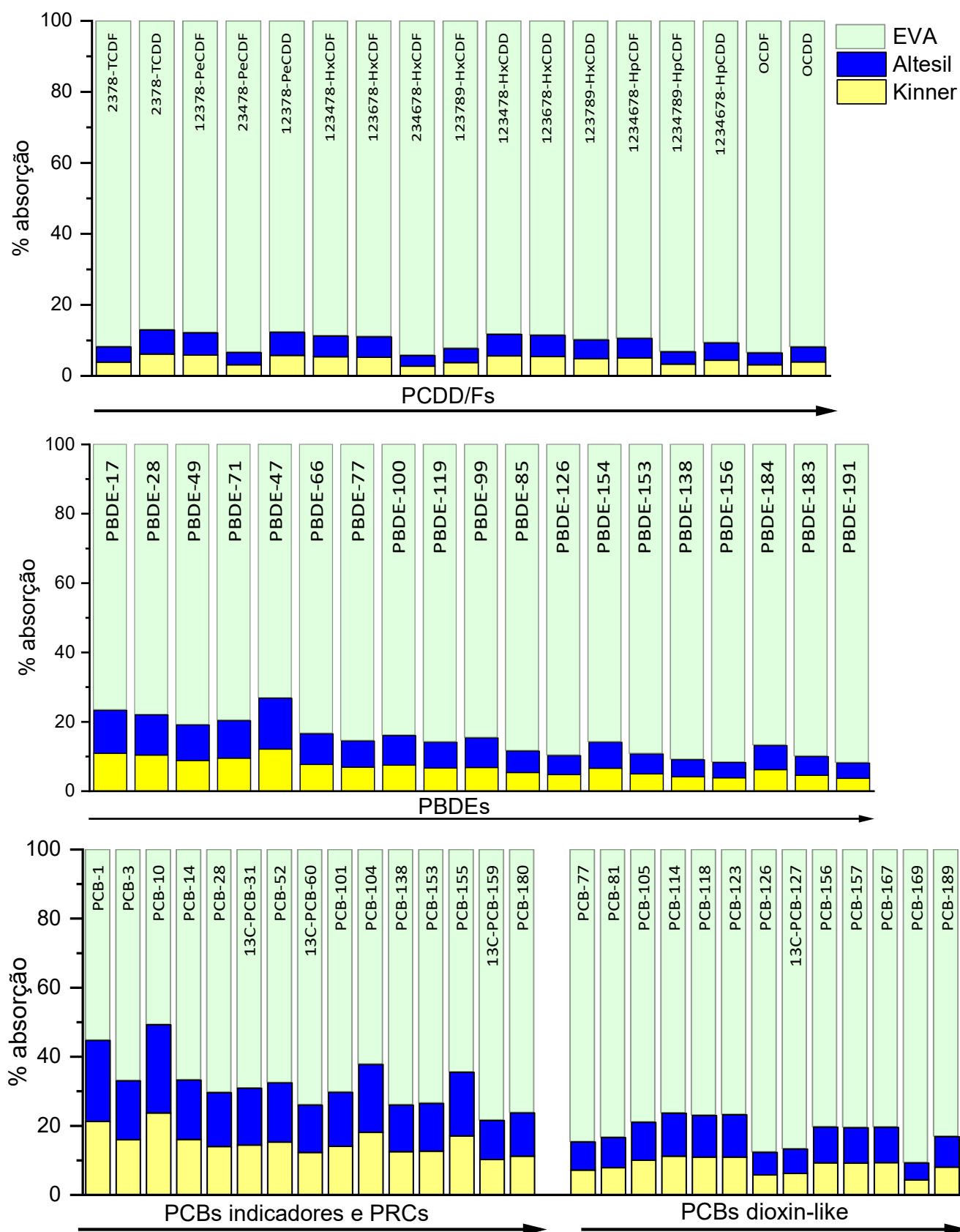


Figura 6.16. Porcentagem de absorção dos contaminantes pelas membranas EVA, Altesil e Kinner no equilíbrio durante o experimento de calibração cruzada. As setas indicam o aumento da massa molar.

Para a elaboração do gráfico da figura 6.16 foi calculada a concentração média dos analitos encontrada em cada membrana no equilíbrio, somadas as concentrações médias de cada membrana, e a partir da soma foi calculado o percentual de absorção de cada composto. É interessante notar na figura 6.16, que a absorção das PCDD/Fs pelas membranas de silicone não passa de 6% da concentração dos analitos, e a absorção não se altera de forma significativa com o aumento da massa molar. Provavelmente devido a estrutura planar das moléculas de PCDD/Fs, que dificultaria a absorção dessas substâncias pelo silicone.

Os PBDEs também são pouco absorvidos pela membrana de silicone, apesar da maior flexibilidade da estrutura. Nesse caso, a baixa absorção observada parece estar relacionada as altas massas molares desses compostos, pois dentre os congêneres de PBDEs, os de menores massas molares (abaixo de 500 g.mol⁻¹), chegam até aproximadamente 10% de absorção. E à medida que a massa molecular aumenta a absorção tende a diminuir.

Por outro lado, as PCBs (congêneres PRCs e indicadores) que apresentam maior liberdade estrutural que as PCDD/Fs e massas molares menores que os PBDEs, apresentaram absorção de aproximadamente 20% pela membrana de silicone, e essa absorção diminui com o aumento da massa molar. Já dentre os congêneres dioxin-like, de estrutura quase planar (quase planar, pois, as PCBs apresentam uma ligação livre rotacional), o comportamento de absorção foi semelhante às dioxinas, ou seja, a absorção é quase a mesma com o aumento da massa molar. Mostrando mais uma vez que a planaridade da molécula tem forte influência na absorção dos analitos pelo silicone. Importante ressaltar que os congêneres não-orto cloro-substituídos (PCB-3, -14, -77, -81, -126, -127 e -169) foram menos ainda absorvidos pelo silicone, pois a ausência de substituintes cloro na

posição orto favorece esses congêneres a manter a estrutura planar da molécula. E os congêneres 104 e 155 foram os mais absorvidos pelo silicone, sendo os únicos congêneres de PCB testados com todas as quatro posições orto cloro-substituídas.

Esses resultados sugerem que a absorção pela membrana de silicone ocorre, de forma geral, através da difusão molecular para o interior do polímero. E para a membrana de EVA, a difusão tem uma menor contribuição para a absorção dos contaminantes.

Os coeficientes de partição medidos para a membrana EVA foram plotados com os correspondentes $\log K_{ow}$'s e com a massa molar dos compostos. Em ambos os casos foram encontradas fortes correlações quando as diferentes classes de compostos são avaliadas separadamente (figura 6.17 e tabela 6.10). Assim como para a correlação obtida através do método de cossolvente para a membrana Altesil, a menor correlação encontrada foi para $\log K_{pw}$ -MM para os PBDEs, mostrando que a previsão de um K_{pw} para essa classe de compostos parece ser mais útil por meio da correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} .

Tabela 6.10. Parâmetros de regressão da correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow} e $\log K_{pw}$ -MM para a membrana EVA

	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	RSS ^a
Correlação $\log K_{pw}$ - K_{ow}				
PCDD	0,84 ($\pm 0,07$) ^b	2,36 ($\pm 0,47$)	0,97	0,07
PCDF	0,83 ($\pm 0,06$)	2,41 ($\pm 0,43$)	0,96	0,12
PCB	0,90 ($\pm 0,04$)	0,99 ($\pm 0,26$)	0,95	1,14
PBDE	0,74 ($\pm 0,05$)	2,42 ($\pm 0,40$)	0,92	0,63
Correlação $\log K_{pw}$ -MM				
PCDD	0,0144 ($\pm 0,001$)	2,76 ($\pm 0,45$)	0,97	0,08
PCDF	0,0142 ($\pm 0,001$)	3,17 ($\pm 0,41$)	0,96	0,13
PCB	0,0163 ($\pm 0,001$)	1,81 ($\pm 0,28$)	0,93	1,74
PBDE	0,0084 ($\pm 0,001$)	3,09 ($\pm 0,76$)	0,69	6,57

^a Erro residual da soma dos quadrados; ^b Erro padrão entre parênteses

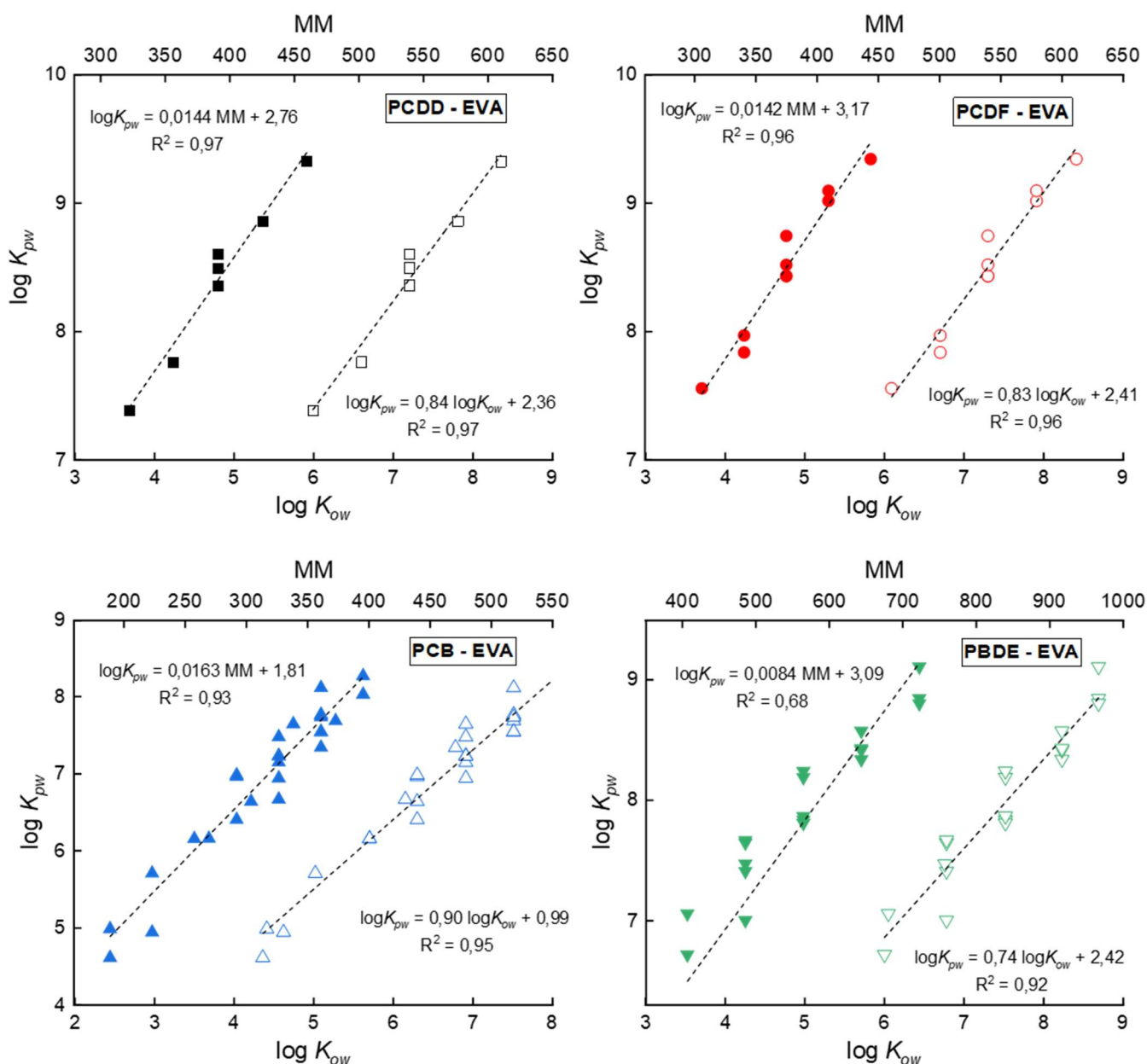


Figura 6.17. Regressão linear dos coeficientes de partição obtidos através do método de calibração cruzada para o polímero EVA versus massa molar (símbolos fechados) e versus $\log K_{ow}$ (símbolos abertos) para as diferentes classes de compostos

Para confirmar a validade do método de calibração cruzada, foram comparados os coeficientes de partição obtidos para a membrana EVA pelos métodos de cossolvente e calibração cruzada para alguns congêneres de PCBs. Os resultados

estão apresentados na figura 6.18 como a diferença dos K_{pw} 's em unidades logarítmicas. De forma geral, os coeficientes obtidos entre os dois métodos estão em concordância. As diferenças absolutas foram na média 0,05 unidades logarítmicas, e todos os K_{pw} 's obtidos pelo método de calibração cruzada ficaram dentro do erro padrão calculado nas estimativas do método de cossolvente (método de referência), com exceção do PCB-28, o qual apresentou diferença de 0,08 unidades logarítmicas.

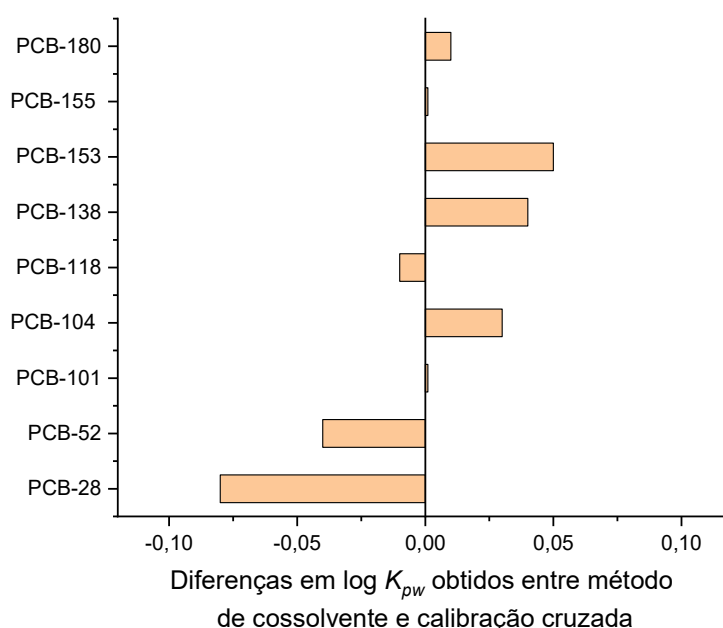


Figura 6.18. Diferenças entre os valores de log K_{pw} obtidos através do método de cossolvente e método de calibração cruzada

A preocupação em relação ao método de calibração cruzada está centrada no estabelecimento das condições experimentais para que a transferência de massa seja alta o suficiente para alcançar o equilíbrio em tempos praticáveis. No presente estudo, foi utilizado uma mistura metanol:água 6:4 (v/v) para facilitar a transferência de massa, pressupondo que o metanol não afete ou afete igualmente as propriedades dos polímeros testados. Smedes *et al.* (SMEDES, 2018) propõe a hipótese que para confirmar que o metanol não afeta as propriedades dos polímeros, os coeficientes

angulares de um COH obtidos através do método de cossolvente deve ser igual para ambos os polímeros avaliados e que tal hipótese deve ser verificada. Os coeficientes angulares obtidos no método de cossolvente para as PCBs estão apresentados na tabela 6.11, na qual pode ser observado que os coeficientes angulares são substancialmente diferentes, com os valores entre as duas membranas fora da faixa de incerteza calculada.

Tabela 6.11. Coeficientes angulares obtidos do método de cossolvente para os congêneres de PCBs para os polímeros Altesil e EVA

Compostos	Altesil		EVA	
	Coeficiente angular	s ^a	Coeficiente angular	s ^a
PCB-28	-10,06	0,65	-9,07	0,22
PCB-52	-11,24	0,06	-9,96	0,28
PCB-101	-11,41	0,33	-9,88	0,35
PCB-104	-12,23	0,30	-11,14	0,18
PCB-118	-11,20	0,22	-9,70	0,28
PCB-138	-12,44	0,53	-11,14	0,41
PCB-153	-12,15	0,57	-10,60	0,46
PCB-155	-12,78	0,51	-11,22	0,39
PCB-180	-12,70	0,10	-10,87	0,30

^a Erro padrão da determinação de $\log K_{pw}$

Embora os dois polímeros apresentem diferentes coeficientes angulares, os coeficientes de partição polímero-água obtidos entre os dois métodos estão em concordância. Sugerindo que, mesmo que o metanol afete as propriedades do polímero, os K_{pw} 's obtidos pela calibração cruzada são equivalentes aos obtidos pelo método de cossolvente. Smedes (SMEDES, 2019) observou em um conjunto de coeficientes polímero-polímero obtidos pelo método de calibração cruzada realizado em duas condições experimentais: em água pura e em metanol 6:4 v/v (cada

experimento realizado por laboratórios diferentes), e conclui que a razão de partição entre os polímeros foram marcadamente maiores quando o equilíbrio ocorreu em metanol. Deve-se considerar que os experimentos do estudo citado foram realizados por diferentes laboratórios e algum desvio analítico pode ter influenciado nos resultados.

Adicionalmente foi realizado um teste simples de absorção de metanol (RUSINA *et al.*, 2007) pelas membranas Altesil e EVA, no qual as folhas dos polímeros pré-lavadas e pesadas foram colocadas em 50 mL de metanol e colocadas no agitador rotatório por uma hora. Ao final do teste, os polímeros foram embrulhados em folhas de papel alumínio e pesados, descontando a massa do papel alumínio. O inchaço das membranas foi calculado como sendo a diferença entre a massa final e inicial. Ao final obteve-se um acréscimo de 2,58% de massa no silicone e 0,61% de massa no EVA, ou seja, apesar da diferença ser pequena o metanol causa diferentes inchaços nos polímeros e por consequência pode afetar de forma diferente suas propriedades, em concordância com o observado nos coeficientes angulares obtidos durante o experimento de cossolvente.

De toda forma, a calibração cruzada é um método útil e de fácil aplicação para identificar se existe similaridade ou diferenças significativas de absorção entre diferentes polímeros. Possibilitando ainda derivar coeficientes de partição com precisão para um novo polímero, a partir de coeficientes de partição já publicados em literatura de outros polímeros, sem a necessidade da análise direta das concentrações dissolvidas na fase aquosa.

6.4. Implicações para amostragem passiva

Para utilizar modelos cinéticos mais simples dos processos de acumulação dos poluentes no amostrador e facilitar a interpretação do transporte de massa entre a fase aquosa e a membrana, é importante saber se a resistência ao transporte de massa dos contaminantes e consequente absorção pelo amostrador é controlada pela camada limite de água (WBL) ou pela membrana. Pois se a absorção é controlada pela WBL, a interpretação dos dados da amostragem passiva pode ser realizado pelo modelo da equação 6.7 (demonstrada anteriormente na seção 2.2), e a taxa de amostragem pode ser determinada pela dissipação dos PRCs, dosados no amostrador antes da exposição em campo (BOOIJ; SMEDES, 2010).

$$C_w = \frac{N}{K_{pw} m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \right]} \quad (6.7)$$

onde C_w = concentração do analito na água, N = quantidade em massa absorvida pelo amostrador, K_{pw} = coeficiente de partição amostrador-água, m_p = massa do amostrador, R_s = taxa de amostragem da água no estágio inicial de exposição e t = tempo de exposição.

A transferência de massa de um contaminante entre a água e o polímero é governada pela difusão através da WBL, seguida da absorção e difusão para o interior do polímero. Em uma situação em que ocorre ausência de biofilme, a resistência total à transferência de massa (I_o) incluirá as resistências da camada limite de água (I_w) e da membrana (I_p), conforme abaixo.

$$I_o = I_w + I_p \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_p}{D_p K_{pw}} \quad (6.9)$$

Onde: δ_w , δ_p são a efetiva espessura da camada limite de água, e membrana, respectivamente, D_w , D_p são os coeficientes de difusão nas respectivas fases e K_{pw} é o coeficiente de partição amostrador passivo-água.

Em águas superficiais, uma forma de determinar se a WBL ou a membrana limita o transporte cinético dos analitos para o interior da membrana, é comparando a resistência ao transporte na água (I_w) com a resistência na membrana (I_p). Se a resistência ao transporte na membrana é muito menor do que na WBL, a absorção dos contaminantes pela membrana será controlada pela WBL.

Para avaliação dos polímeros empregados nesse estudo, os dados de calibração obtidos anteriormente (D_p e K_{pw}) foram utilizados para avaliar a dominância do processo de absorção. Durante exposições ambientais típicas, a espessura da camada limite de água (δ_w) pode variar de 10 μm a 1,0 mm (HUCKINS; PETTY; BOOIJ, 2006). Para o cálculo de I_w , foi considerado o coeficiente de difusão na água (D_w) como aproximadamente $6,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para compostos orgânicos a 20°C (BOOIJ; SMEDES; ALLAN, 2017), para duas condições ambientais de turbulência da água: alta (δ_w 20 μm) e baixa (δ_w 500 μm), assumindo que essas espessuras sejam constantes nas condições indicadas. I_p foi calculado considerando a meia espessura das membranas ($\delta_p = 0,5$ mm para Altesil e EVA e $\delta_p = 0,25$ mm para Kinner), pois os dois lados do polímero são expostos durante a amostragem em campo.

I_w e I_p foram estimados e comparados, e os resultados estão na figura 6.19. É possível observar que a resistência a transferência de massa nos três polímeros (I_p) são menores que a resistência ao transporte na camada limite de água (I_w) nas duas condições de turbulência avaliadas, sugerindo que a absorção é controlada pela WBL. Somente os congêneres de PCBs -1, -3 e -10, na membrana EVA podem ser

parcialmente controlados pela membrana em condições ambientais de alta turbulência (próximo de δ_w 20 μm), apesar da l_p desses congêneres estarem abaixo de l_w .

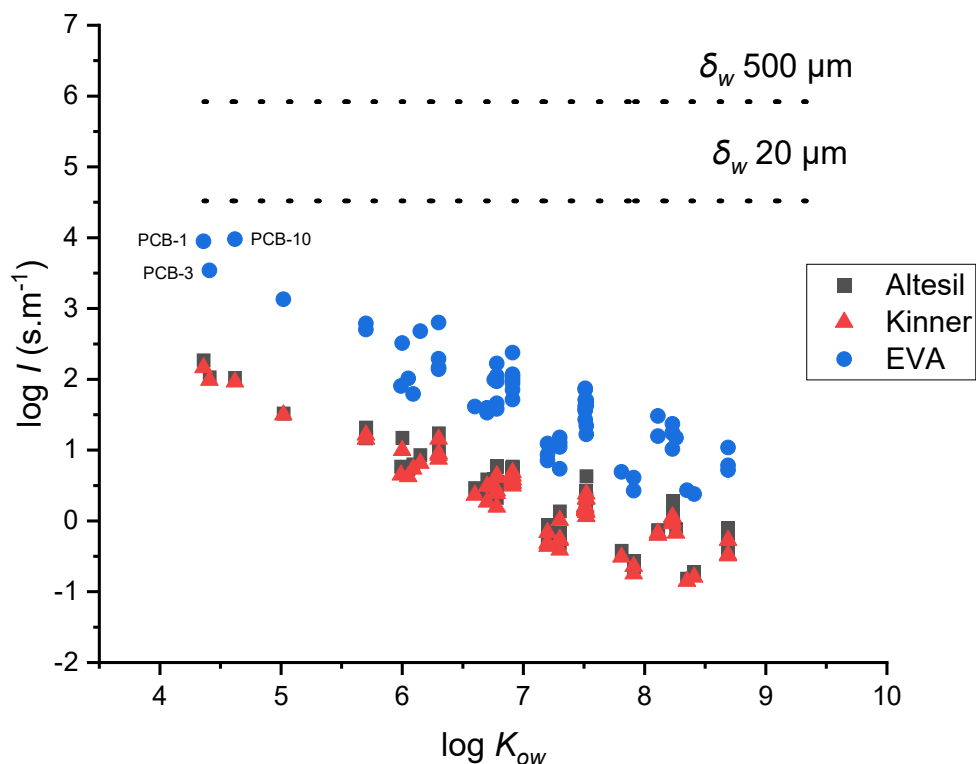


Figura 6.19. Relação da resistência a transferência de massa ($\log l$) na camada limite de água (δ_w 20 μm e 500 μm) e nos três polímeros estudados com $\log K_{ow}$ das PCDDs, PCDFs, PCBs e PBDEs

Como esperado, as membranas Altesil e Kinner apresentaram l_p bastante similares, lembrando que a espessura da membrana Kinner utilizada foi a metade da espessura da Altesil. A membrana EVA apresentou l_p maiores que as membranas de silicone, mostrando que a resistência ao transporte no EVA é maior, causada pelos baixos coeficientes de difusão (D_p) dos analitos para o interior da membrana. Nesse caso, a baixa difusão no EVA é compensada pelos altos K_{pw} 's apresentados por esse polímero, os quais efetivamente reduzem a resistência à transferência de massa. Resultando em uma membrana com a resistência ao transporte (l_p) maior que a

membrana de silicone, contudo com a resistência menor do que na camada limite de água (l_w).

Se a absorção é controlada pela camada limite de água, a acumulação dos poluentes no polímero será dependente das condições ambientais (δ_w e D_w), ou seja, quando l_w é maior que l_p , a difusão através do polímero pode ser negligenciada (APELL; TCACIUC; GSCHWEND, 2016). Esse resultado mostra que a diferença predominante entre polímeros, que apresentam a resistência à transferência de massa controlada pela WBL, será a afinidade pelos COHs (quantificada pelos coeficientes de partição K_{pw}).

Um polímero com K_{pw} 's menores pode ser utilizado para alcançar mais rápido o equilíbrio que seria esperado em águas paradas, no entanto a massa acumulada será menor. Membranas com K_{pw} 's maiores, melhora os limites de quantificação devido ao maior acúmulo de massa, por se manter mais tempo no estágio linear de absorção até alcançar o equilíbrio. Comparando Altesil e EVA de mesma espessura ($\delta_p = 1,0$ mm), os tempos para alcançar 95% do equilíbrio para alguns compostos estão na tabela 6.12, calculados através da equação 6.10.

$$t_{0,95\ eq} = \frac{-\ln(0,05)}{\left(\frac{k_w A_p}{m_p K_{pw}}\right)} = \frac{-\ln(0,05)}{\left(\frac{k_w}{K_{pw} \rho L}\right)} \quad (6.10)$$

Onde ρ é a densidade do polímero, L é a razão volume por área do polímero e k_w é o coeficiente de transferência de massa na WBL.

Observa-se que para a maioria dos compostos, em tempos comuns de exposição em campo para COHs (30 a 90 dias), a cinética de acumulação não alcança o equilíbrio para ambas as membranas em condições de baixa turbulência. Por outro lado, nos casos de compostos com $\log K_{ow} < 5$, o equilíbrio é alcançado em aproximadamente 25 dias para a membrana Altesil em condições de alta turbulência.

No caso de exposições em campo em que seja necessário tempos mais longos de exposição, esses compostos alcançarão o equilíbrio mais rapidamente e a quantidade de massa amostrada será menor e não será possível medir a concentração ponderada pelo tempo de exposição.

Tabela 6.12. Tempo para alcançar 95% do equilíbrio ($t_{0,95\ eq}$) em dias (d) ou anos (a) para alguns compostos (PCBs PRCs) nas membranas Altesil e EVA (δ_p 1,0 mm) em duas condições de turbulência da água (δ_w 20 μm e 500 μm)

	log K_{ow} ^a	Membrana EVA		Membrana Altesil	
		δ_w 20 μm	δ_w 500 μm	δ_w 20 μm	δ_w 500 μm
PCB-1	4,64	24 d	1,7 a	12 d	309 d
PCB-3	4,99	55 d	3,8 a	17 d	1,2 a
PCB-10	4,89	43 d	3,0 a	26 d	1,8 a
PCB-14	5,69	272 d	19 a	84 d	5,8 a
¹³ C ₁₂ -PCB-31	6,14	2,1 a	54 a	220 d	15 a
¹³ C ₁₂ -PCB-60	6,64	6,8 a	169 a	1,5 a	38 a
PCB-104	6,65	6,9 a	173 a	2,6 a	65 a
PCB-155	7,32	32 a	810 a	11 a	278 a

^a log K_{ow} obtido de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020

As concentrações médias ponderadas por tempo não podem ser medidas quando o amostrador alcança o equilíbrio, portanto quando é esse objetivo da amostragem, dispositivos que se mantem no regime de acumulação cinética são as melhores escolhas, nesse caso o EVA seria uma melhor escolha. Por exemplo, em uma amostragem em local remoto, no qual se espera encontrar baixas concentrações, e a amostragem for realizada por tempos mais longos.

É importante ressaltar que os tempos de equilíbrio calculados na tabela 6.12 são estimativas entre duas condições de turbulência extremas, considerando que a espessura da camada limite seja constante somente para efeitos de cálculo.

Entretanto, em exposições ambientais as condições hidrodinâmicas são complexas, e a espessura da WBL se altera constantemente durante o período de exposição.

A modificação da espessura da membrana também é uma forma de modular as propriedades de um amostrador, porém com um menor impacto (BELLES; ALARY; MAMINDY-PAJANY, 2016). Uma forma de manter o polímero em regime de acumulação cinética seria aumentando a espessura da membrana. No entanto, membranas mais espessas requerem processos mais intensivos de limpeza para remoção dos oligômeros e resíduos não polimerizados que podem interferir na análise química. Adicionalmente, existem limites nos quais a espessura das membranas pode ser aumentada ou diminuída.

Por outro lado, quando o objetivo da amostragem for a obtenção das concentrações no equilíbrio, pode-se utilizar membranas mais finas. A diminuição da espessura pela metade, diminui também o tempo para o equilíbrio pela metade. Diminuir a razão m_p/A , diminui o tempo para o equilíbrio, entretanto diminui também a quantidade de massa de analitos coletada. Portanto utilizar membranas mais finas e com K_{pw} 's menores pode ser uma vantagem quando se tem como objetivo avaliar as concentrações aquosas em um curto período, para compostos de baixa a média hidrofobicidade. Mas deve-se considerar que a massa coletada será menor, mas nesse caso a área superficial também pode ser aumentada para aumentar a massa acumulada. Considerando que a área superficial do amostrador pode ser aumentada dentro dos limites possíveis para posterior análise em laboratório.

Normalmente o tempo necessário para alcançar a amostragem em equilíbrio é muito longo para muitos COHs durante uma amostragem típica de poucos meses. Mesmo com a membrana de silicone não é possível atingir equilíbrio para compostos com $K_{ow} > 6$ (VRANA *et al.*, 2019) em tempos praticáveis de exposição em campo. E

com isso, serão obtidos dois tipos de resultados: concentrações no equilíbrio para os compostos de baixa hidrofobicidade e concentrações médias ponderadas para os compostos de alta hidrofobicidade. Portanto, PRCs serão necessários na maioria das exposições ambientais para estimar as taxas de amostragem *in situ*, e informar sobre o grau de equilíbrio alcançado durante a amostragem (HUCKINS *et al.*, 2002).

A escolha do polímero e do tempo de amostragem deve ser decidido para se ter certeza de que as quantidades de massa do poluente acumuladas no polímero sejam detectáveis pelo instrumento analítico a ser utilizado. E que seja possível mensurar a dissipação dos PRCs, a qual idealmente deve estar entre 20 a 80% da concentração inicial dosada no amostrador (APELL; TCACIUC; GSCHWEND, 2016).

As principais características dos polímeros que podem modular essas propriedades são o K_{pw} e a espessura da membrana (δ_p). Maiores valores de K_{pw} e δ_p aumentarão a massa do poluente acumulada no polímero em um determinado período de tempo, mesmo que esteja longe do equilíbrio. No entanto, estar longe do equilíbrio significa que a fração de PRC perdida é menor. O aumento do tempo de exposição também aumenta a massa acumulada, no entanto aumentará a dissipação dos PRCs.

O estudo com novos polímeros é sempre importante para explorar novas propriedades, e possibilitar aos usuários adaptar os dispositivos para necessidades específicas em termos de sensibilidade, precisão ou regime de acumulação. Ambos os polímeros, silicone e EVA, são úteis para uso como amostrador passivo. O polímero selecionado vai depender dos objetivos do estudo, das condições ambientais esperadas, dos contaminantes a serem amostrados, do tipo de resultado esperado (concentrações médias ponderadas pelo tempo ou concentrações no equilíbrio) e do tempo de amostragem.

6.5. Amostragem em campo

6.5.1. Tratamento dos dados e controle e garantia da qualidade analítica

Os resultados das análises de todas as amostras (amostrador passivo, água e sedimento) foram processados e quantificados pelo software *MassLynx*, considerando o exposto na seção 5.1.9.3. Todos os resultados foram quantificados pelo método da diluição isotópica utilizando os compostos análogos marcados isotopicamente com ^{13}C (padrões internos de extração). As médias das recuperações dos padrões internos de extração estão no apêndice K, as recuperações individuais de todas as amostras atenderam aos limites de recuperação preconizados nos métodos de referência U.S. EPA empregados, de acordo com a tabela 5.9 (seção 5.7.3.2). Os amostradores passivos apresentaram recuperações menores para as ^{13}C -PCBs de menor massa molar (36-42%), provavelmente ocasionadas por volatilidade durante os processos de evaporação das amostras. Contudo, as recuperações estão dentro dos limites dos métodos U.S.EPA, e os resultados finais dos analitos não foram afetados devido a correção por diluição isotópica.

Os ensaios de padrão de controle realizados junto aos lotes de amostras (padrões nativos adicionados à água e aos amostradores passivos), e amostra referência certificada de sedimento (NIST SRM 1944), apresentaram a maioria das recuperações entre 80 e 115% (resultados por matriz no apêndice L) demonstrando uma boa performance do procedimento analítico.

O equipamento utilizado (HRGC/HRMS) para as análises foi um espectrômetro de massas de alta sensibilidade (com limite instrumental de aproximadamente 0,05 pg). O limite de detecção para as amostras foi definido, como a concentração na qual

o sinal/ruído é igual ou maior que 3. Sendo esses limites altamente dependentes dos níveis de interferentes presentes na matriz da amostra e, portanto, diretamente relacionado à relação sinal/ruído apresentada durante a corrida, e conseqüentemente ao volume final de extrato da amostra. Os valores médios de LD obtidos por matriz estão relacionados no apêndice M, e referem-se exclusivamente as amostras desse estudo. Para interpretação dos resultados da matriz “amostradores passivos”, concentrações abaixo do LD estabelecido que ainda tinham valor para interpretação não foram omitidos.

Em geral, foram detectados alguns compostos nos brancos dos amostradores passivos abaixo do limite de detecção estabelecido para as amostras, não afetando os resultados das amostras, com exceção do PBDE-209 nos dois pontos de amostragem e PBDE-47 no ponto 2, para os quais as concentrações encontradas nos brancos e amostras foram indistintas. E com isso, os resultados para esses congêneres não foram reportados. Esses dois congêneres normalmente apresentam uma alta ocorrência nos brancos analisados, pois os PBDEs, por serem compostos sintéticos utilizados como retardantes de chama adicionados em materiais comuns como móveis ou equipamentos eletrônicos, são encontrados em níveis altos até mesmo em poeira residencial, de escritórios, escolas e carros, como demonstrado por Cristale *et al.* (CRISTALE *et al.*, 2018). Estudo no qual os congêneres -47 e -209 foram encontrados em 100% das amostras analisadas. Outros estudos demonstram a prevalência desses contaminantes em diversos ambientes (TOMINAGA *et al.*, 2019; WYRZYKOWSKA-CERADINI *et al.*, 2011).

Em relação ao branco de campo, o único composto detectado em concentrações que poderiam interferir no resultado das amostras foi o PCB-28 (baixa massa molar e alta volatidade) na membrana Altesil, em concentração de

aproximadamente 450 pg/amostrador. Essa membrana parece absorver compostos que estão presentes no ar, uma vez que já é de conhecimento que esse congêneres é o mais abundante dentre as PCBs encontradas no ar na cidade e arredores de São Paulo (FRANCISCO *et al.*, 2017; TOMINAGA *et al.*, 2016). Para expressar os resultados dos amostradores passivos do ponto 2 com essa membrana, o PCB-28 foi descontado dos resultados dessas amostras e reportado como semiquantitativo. Para o ponto 1, a concentração desse congêneres foi 100 vezes maior do que o branco, portanto, não foi descontado o branco. Nesse caso, utilizou-se como critério o tratamento de resultados de branco do método U.S. EPA 8000D (US EPA, 2018), um método guia para análises cromatográficas, no qual é preconizado que os resultados detectáveis dos brancos são aceitáveis quando os resultados das amostras associadas estão em concentrações no mínimo 10 vezes maiores do que o branco.

Os limites de detecção das amostras de água e sedimento foram determinados como sendo os valores acima das concentrações detectadas do branco de reagentes, quando não detectado picos no branco, o limite estabelecido foi a concentração na qual o sinal/ruído é igual ou maior que 3.

6.5.2. Tratamento dos dados da amostragem passiva

Quando a cinética de absorção é controlada pela camada limite da água, Huckins *et al.* (HUCKINS *et al.*, 1993) demonstraram que o processo de absorção dos contaminantes a partir da água obedece a uma cinética de primeira ordem, e a concentração dissolvida do analito na água (C_w) pode ser calculada através da equação 6.11 tanto para os COHs que alcançaram o equilíbrio, quanto para os que não alcançaram.

$$C_w = \frac{N}{K_{pw} m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \right]} \quad (6.11)$$

Onde N = quantidade em massa absorvida pelo amostrador (pg ou ng), R_s = taxa de amostragem da água (L.d⁻¹), t = tempo de exposição (d), K_{pw} = coeficiente de partição amostrador-água (L.kg⁻¹) e m_p = massa do amostrador (kg).

Com as variáveis K_{pw} e m_p conhecidas antes da amostragem, e N e t após a exposição do amostrador, resta a taxa de amostragem (R_s) a ser estimada para calcular as concentrações dissolvidas dos contaminantes. As taxas de amostragens dependem da velocidade do fluxo da água e da temperatura que prevalecem nos locais de amostragem, e da quantidade de microrganismos presentes na superfície do amostrador passivo (BOOIJ *et al.*, 2006, 2003). Portanto, uma calibração *in situ* é necessária, e R_s pode ser estimada pela taxa de dissipação dos PRCs fortificados no amostrador antes da exposição em campo, assumindo que ambos os processos de absorção e dissipação seguem uma cinética de primeira ordem e são igualmente afetados pelas variabilidades dos fatores ambientais (RUSINA *et al.*, 2010)

Existem dois principais métodos baseados na dissipação dos PRCs para estimar R_s . No método PRC tradicional (HUCKINS *et al.*, 2002), as taxas de amostragem são estimadas de acordo com a seguinte equação:

$$R_s = -\frac{\ln(N/N_0)}{t} K_{pw} m_p \quad (6.12)$$

Onde N e N_0 são as quantidades de PRC antes e depois da exposição, K_{pw} é o coeficiente de partição amostrador-água do PRC, t é o tempo de exposição e m_p é a massa do amostrador.

No entanto, utilizando esse método a determinação de R_s pode ser realizada para uma pequena faixa de hidrofobicidade, pois PRCs de baixa hidrofobicidade (log

$K_{ow} < 5$) serão completamente dissipados do amostrador durante o período de exposição e a quantificação analítica não será possível por estar muito próximo do limite de detecção instrumental. Enquanto PRCs de alta hidrofobicidade ($\log K_{ow} > 6$) requerem meses ou anos para apresentar suficiente dissipação para ser possível diferenciar N de N_0 . Com isso, o critério para escolha sobre aceitar um dado de dissipação é muitas vezes arbitrário. Alguns autores sugerem que a fração retida deve estar entre 20 e 80% da quantidade inicialmente fortificada para evitar problemas de quantificação analítica (ALVAREZ, 2010; APELL; TCACIUC; GSCHWEND, 2016), comumente referenciado como método 80/20 (JOYCE; BURGESS, 2018).

O segundo método PRC para estimar a R_s foi aperfeiçoado por Booij e Smedes (BOOIJ; SMEDES, 2010), no qual todos os dados de dissipação são utilizados para as estimativas, incluindo dissipação dos PRCs de 0 a 100%. Nessa abordagem, as taxas de amostragem são estimadas utilizando o método de mínimos quadrados não lineares (*nonlinear least square* – NLS), considerando a fração retida (f_{ret}) como uma função não linear e contínua de K_{pw} , com R_s como um parâmetro ajustável, de acordo com a equação 6.13.

$$f_{ret} = \frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \quad (6.13)$$

Utilizando o método acima obtém-se ao final, uma R_s específica do local de amostragem. Para utilizar essa R_s para toda a faixa de hidrofobicidade dos contaminantes, deve-se conhecer como a R_s se correlaciona com as propriedades dos compostos, e escolher um modelo de R_s adequado aos polímeros que serão avaliados. Rusina *et al.* (RUSINA *et al.*, 2010) demonstrou que a R_s de PAHs e PCBs para a membrana Altesil é controlada pela WBL, resultando em uma simples relação entre R_s e a difusão dos compostos na água (D_w). Sugerindo um modelo em que a R_s

diminui fracamente com o aumento da massa molar (M), na mesma proporção em que D_w diminui com a massa molar, de acordo com a equação 6.14.

$$R_s = \frac{B}{M^{0,47}} \quad (6.14)$$

Onde B é uma constante de proporcionalidade que depende das condições hidrodinâmicas e é linearmente proporcional a área superficial do amostrador. Combinando as equações 6.13 e 6.14, as frações retidas resultarão em:

$$f_{ret} = \frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{B t}{K_{pw} M^{0,47} m_p}\right) \quad (6.15)$$

Onde a constante B é então obtida pelo método NLS não ponderado, relacionando a f_{ret} como função de $K_{pw} \cdot M^{0,47}$. Considerando que a maioria das incertezas nas estimativas de R_s sejam principalmente provenientes de erros nos valores de K_{pw} adotados e na determinação analítica de N e N_0 , Booij e Smedes (BOOIJ; SMEDES, 2010) sugere o uso do método não ponderado, pois o mesmo é quase insensitivo a outliers, minimizando o risco de alto desvios nas estimativas de R_s . Abigail e Burgess (JOYCE; BURGESS, 2018) avaliaram o uso dos dois métodos baseados na dissipação de PRCs (método 80/20 e NLS não ponderado) para estimar a R_s e posteriormente calcular a C_w , e concluíram que o método NLS não ponderado resulta em C_w 's mais consistentes e precisas.

No presente estudo, foi utilizado o método NLS não ponderado para calcular o valor de B específico de cada ponto de amostragem. O ajuste das frações retidas experimentais com as frações modeladas para o cálculo de B através da equação 6.15 foi realizado através da função *Solver* do Excel. Adotou-se o modelo de R_s da equação 6.14 para expandir a taxa de amostragem para toda a faixa de massas molares dos compostos estudados. Uma vez que esse modelo é adequado para

polímeros que apresentem a absorção controlada pela WBL, como é o caso para os três polímeros do presente estudo, demonstrado anteriormente na seção 6.4.

6.5.3. Cálculo das concentrações dos analitos dissolvidas em água (C_w)

Após a amostragem finalizada nos dois pontos de coleta, conforme tabela 6.13. Todos os polímeros foram analisados e as quantidades dos poluentes absorvidas pelos amostradores passivos estão no apêndice N. Como esperado, as massas absorvidas no tempo de exposição de 6 meses foram maiores. Foram utilizadas todas as membranas com a mesma área superficial ($345,8 \text{ cm}^2$), mas as membranas possuíam massas diferentes, devido às diferentes espessuras e densidades (tabela 6.14).

Tabela 6.13. Período de exposição dos amostradores passivos nos pontos de coleta para teste de performance de absorção

	Início da amostragem	Fim da Amostragem	Tempo (dias)
Período 1 (3 meses)	03 dezembro 2020	03 março 2021	90
Período 2 (\approx 6 meses)	03 dezembro 2020	17 junho 2021	196

Tabela 6.14. Massas e propriedades físicas dos polímeros utilizados

	Massa (kg)	Espessura (mm)	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{cm}^3$)
Altesil	0,020	0,50	1,15
Kinner	0,010	1,00	1,15
EVA	0,017	1,00	0,96

As taxas de amostragem e o valor de B estimados estão apresentadas na tabela 6.15, juntamente com o volume de água extraída durante o tempo de exposição, utilizando como referência para expressar a R_s um composto de massa

molar 300 g.mol^{-1} . Como o parâmetro ajustável (B) é difícil de interpretar, sugere-se que as taxas de amostragem sejam reportadas para um composto de $\log K_{ow} = 5$ ou massa molar de 300 g.mol^{-1} (SMEDES; BOOIJ, 2012). Considerando que a taxa de amostragem é dependente das propriedades do composto, e a capacidade total de absorção do amostrador no equilíbrio é descrita pela equação 6.16.

$$V_w = K_{pw} m_p \quad (6.16)$$

Onde V_w é o volume de água extraída no equilíbrio, K_{pw} é o coeficiente de partição polímero-água e m_p é a massa do polímero.

Tabela 6.15. Taxas de amostragens, B e volume de água extraída estimados para um composto de massa molar de 300 g.mol^{-1} , e a constante B obtida para os três amostradores passivos, nos dois pontos de coleta

	Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
Altesil (SR)				
$R_s (\text{L.d}^{-1})$	9,1 ($\pm 2,0$)	6,7 ($\pm 1,7$)	5,4 ($\pm 1,0$)	4,3 ($\pm 1,7$)
B	132 (± 29)	98,1 ($\pm 24,3$)	78,8 ($\pm 13,9$)	63,3 ($\pm 24,1$)
$V_w (\text{L})$	816	1317	486	850
Kinner (SR)				
$R_s (\text{L.d}^{-1})$	9,2 ($\pm 1,0$)	7,1 ($\pm 0,9$)	6,0 ($\pm 0,3$)	5,1 ($\pm 0,6$)
B	134 (± 14)	104 (± 13)	87,7 ($\pm 4,8$)	74,2 ($\pm 8,4$)
$V_w (\text{L})$	826	1392	540	540
EVA				
$R_s (\text{L.d}^{-1})$	11,1 ($\pm 3,6$)	6,3 ($\pm 1,3$)	6,7 ($\pm 1,6$)	5,7 ($\pm 0,9$)
B	161 (± 53)	92,7 ($\pm 19,5$)	97,8 ($\pm 22,7$)	82,6 ($\pm 12,6$)
$V_w (\text{L})$	995	1244	603	1109

Na prática, R_s representa o volume de água extraído por unidade de tempo, isso leva a uma ligação entre os métodos tradicionais de extração e os métodos baseados em amostradores passivos. O que significa dizer que, por exemplo, durante o tempo de exposição de 196 dias (≈ 6 meses) no ponto 1, para 20 gr da membrana

Altesil e um composto de massa molar de 300 g.mol^{-1} (ou $\approx \log K_{pw} = 5$), o volume de água extraído foi de aproximadamente 1317 litros.

As taxas de amostragem desse estudo estão em concordância com outros estudos reportados. Para amostrador passivo de silicone, foi obtido R_s de 3,2 a 3,5 L.d^{-1} em dois locais de amostragem (PINTADO-HERRERA *et al.*, 2016), e na faixa de 1,4 a 25,0 L.d^{-1} em diferentes pontos de amostragem (MONTEYNE; ROOSE; JANSSEN, 2013). No presente estudo, a taxa de amostragem foi maior no ponto 1, devido aos maiores volumes diários coletados, mostrando que a vazão da água foi maior nesse ponto. Do período de 3 meses para 6 meses, os volumes extraídos diários diminuem, apesar dos 3 amostradores não terem alcançado o equilíbrio para compostos de massa molar = 300 g.mol^{-1} .



Figura 6.20. Aspecto das membranas após 90 dias de exposição no ponto 1 (esquerda), e ponto 2 (direita)

Essa diminuição é atribuída ao crescimento de microrganismos e/ou deposição de material na superfície do amostrador, confirmando o modelo teórico de resistência à transferência de massa discutido anteriormente. E esse decréscimo é maior no ponto 1, ocasionado pelo maior grau de deposição de material no amostrador, o qual pode ser observado na figura 6.20, após exposição de 90 dias.

Da tabela 6.15, observa-se que o EVA no Ponto 1 (3 meses) apresentou uma incerteza da taxa de amostragem de $\pm 3,6 \text{ L.d}^{-1}$, o maior desvio dentre os polímeros avaliados. Desvios na determinação de R_s são atribuídos principalmente aos erros provenientes das incertezas no valor de K_{pw} empregado e da quantificação analítica da fração retida e dissipada dos PRCs (valores de N e N_0) (BOOIJ; SMEDES, 2010; JOYCE; BURGESS, 2018; MONTEYNE; ROOSE; JANSSEN, 2013). Nesse caso específico, o desvio pode ser atribuído a quantificação dos PRCs. Os erros na determinação de R_s podem levar a desvios na determinação da concentração dissolvida em água (C_w). Além do que, a membrana EVA, por apresentar os $\log K_{pw}$'s altos tende a apresentar menor dissipação dos PRCs, portanto para o uso dessa membrana é recomendável utilizar algum PRC de hidrofobicidade mais baixa, cobrindo a faixa de $\log K_{pw}$ 3 – 4, para garantir dados de dissipação que melhorem a estimativa de R_s . Ou que a membrana seja instalada em local de maior vazão de água. No presente estudo, o PRC de menor hidrofobicidade utilizado foi o PCB-1 ($\log K_{pw}$ 4,64), que foi excluído dos cálculos devido à possível contaminação no ponto de amostragem.

As frações retidas do PRC PCB-1 foram maiores do que esperada nos dois pontos de amostragem e para as todas as membranas. Não houve qualquer indicação de contaminação nos brancos de reagentes ou brancos de campo, indicando contaminação do próprio local de amostragem, apesar de não se esperar encontrar

esse congênera de PCB no meio ambiente. Para as estimativas das taxas de amostragem esse PRC foi excluído dos cálculos.

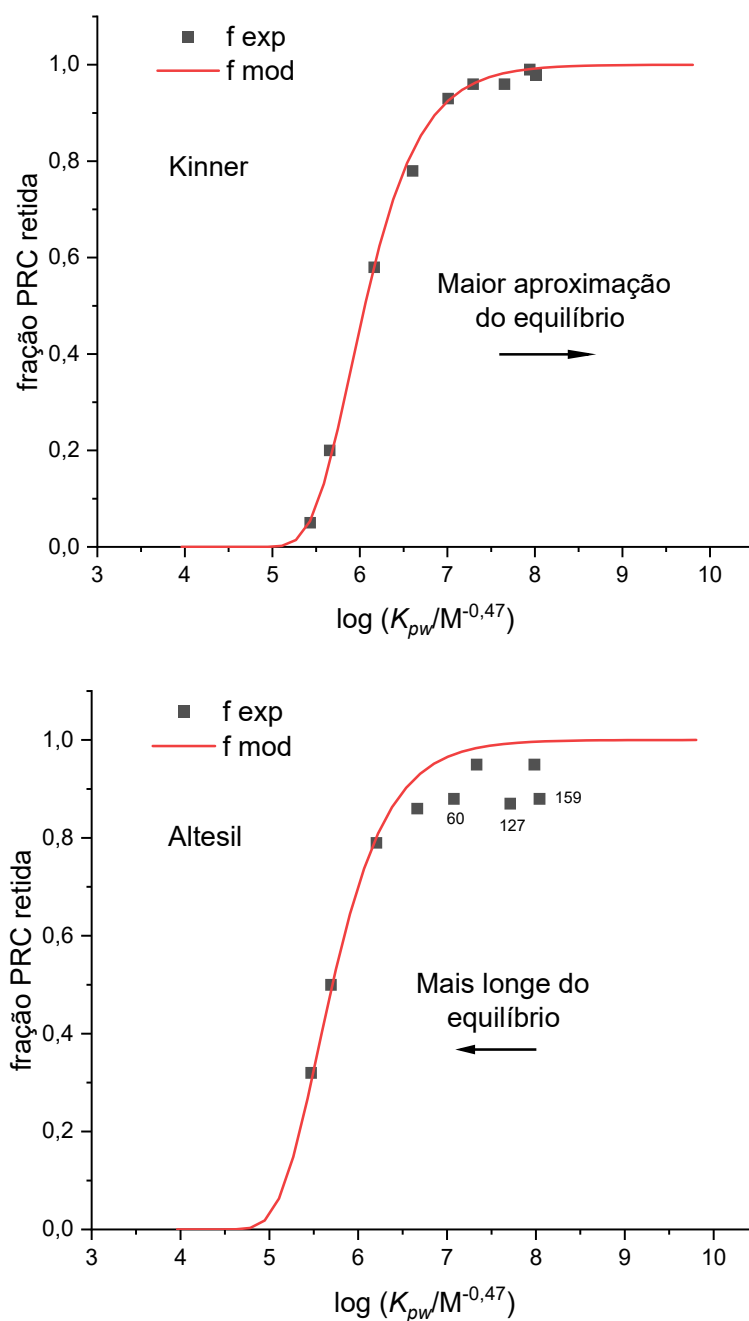


Figura 6.21. Frações retidas de PRC experimentais e modeladas através de NLS não ponderado versus $\log(K_{pw}/M^{-0.47})$, no ponto 2 (3 meses), para as membranas Kinner e Altesil

Na figura 6.21, está apresentado um exemplo da relação de fração retida experimental e modelada obtidas para a estimativa de R_s para as membranas Kinner e Altesil no ponto 2 (3 meses). Observa-se que para a membrana Altesil os compostos PRCs ^{13}C -PCB-60, -127 e -159 apresentaram dissipação em torno de 10-17% maior do que esperada em todos os pontos amostrados. Foi a primeira vez que esses congêneres foram utilizados como PRCs para amostragem passiva em água. Esses compostos por serem não-orto (^{13}C -PCB-127) e mono-orto cloro substituídos (^{13}C -PCB-60 e ^{13}C -PCB-159), fazem parte da classe das dioxin-like PCBs, ou seja, são congêneres coplanares. Essa dissipação acentuada sugere que a taxa de amostragem para a membrana Altesil não seja uma simples função de R_s com a massa molar, como sugerido por Rusina *et al.* (RUSINA *et al.*, 2010), mas também dependa de outras propriedades físico-químicas dos compostos, contudo mais estudos são necessários para comprovar essa evidência. Em menor proporção a dissipação desses congêneres também foi observada para a membrana EVA (\approx 5-10%) e para a membrana Kinner (\approx 5-10%), no ponto de amostragem com maior vazão de água e tempo de exposição mais longo (Ponto 1 – 6 meses). As estimativas da taxa de amostragem não se alteraram significativamente quando esses PRCs foram excluídos dos cálculos (\approx 1,5% de diferença na R_s no caso mais extremo), por isso os mesmos foram mantidos. Por ser utilizado o método NLS não ponderado para as estimativas de R_s , o peso atribuído a esses congêneres não leva a desvios significativos para a estimativa da taxa de amostragem (BOOIJ; SMEDES, 2010).

Conforme pode ser observado na figura 6.21, para a membrana Kinner, no ponto 2 (3 meses), o equilíbrio foi alcançado para compostos com $\log(K_{pw}/M^{-0,47}) < 5,3$, o que é equivalente a um composto de hidrofobicidade $\log K_{ow} \approx 4,2$. A membrana Altesil ficou um pouco mais longe do equilíbrio (a curva obtida está um pouco mais

deslocada para a esquerda no gráfico), alcançando o equilíbrio para compostos com $\log (K_{pw}/M^{-0,47}) < 5,0$. Apesar de serem constituídas do mesmo material, apresentarem K_{pw} e difusões no polímero (D_p) semelhantes, essa diferença no grau de equilíbrio ocorreu porque a membrana Kinner ($\delta_p = 0,5$ mm) tem espessura menor que a Altesil ($\delta_p = 1,0$ mm). Por outro lado, a membrana EVA possui a espessura igual ao Altesil, porém o EVA apresenta maiores valores de K_{pw} , e com isso o EVA ficou mais longe do equilíbrio do que as membranas de silicone.

O grau de equilíbrio alcançado (DEQ) para os compostos do presente estudo entre os amostradores passivos e a água foram calculados conforme a equação 6.17. Valores próximos de 1 significa que o equilíbrio foi alcançado, quanto menor e mais longe de 1, mais longe do equilíbrio. Valores próximo de 0,5 é considerado que a amostragem ainda esteja na fase linear de absorção. Os valores obtidos de DEQ para todos os compostos estão listados no apêndice O, como todos os compostos do presente estudo são considerados de alta hidrofobicidade ($\log K_{ow} > 5,7$), a maioria deles ficaram muito longe do equilíbrio, apresentando $DEQ < 0,05$. Como esperado, os compostos que apresentam maiores valores de $\log K_{pw}$ ficaram mais longe do equilíbrio. De forma geral, todos os polímeros ficaram mais próximos do equilíbrio no ponto de maior vazão de água e maior tempo de exposição (Ponto 1 – 6 meses), mais uma vez confirmando a teoria de que quanto maior a vazão de água e tempo de exposição, maior a dissipação de PRCs, maior será a taxa de amostragem, e consequentemente a amostragem estará mais próxima do equilíbrio.

$$DEQ = 1 - \exp\left(-\frac{B t}{K_{pw} M^{0,47} m_p}\right) \quad (6.17)$$

Pegando como exemplo o PCB-28, composto de menor hidrofobicidade desse estudo ($\log K_{ow} = 5,7$), o qual alcançaria o equilíbrio mais rápido. Os DEQ s estão

listados na tabela 6.16. Como era de se esperar, o grau de equilíbrio alcançado foi maior com a membrana Kinner, seguidas da Altesil e EVA.

A membrana Kinner apresentou os maiores valores de grau de equilíbrio para os compostos do presente estudo, mas ainda todos abaixo de 0,5. No ponto 1 (6 meses), local de amostragem de maior vazão de água e maior tempo de exposição, a membrana Kinner atingiu o equilíbrio para compostos de $\log K_{ow} < 4,6$ ou $\log (K_{pw}/M^{0,47}) < 5,7$, o que está em concordância com o valor de $DEQ = 0,42$ observado para o PCB-28 nesse ponto.

Tabela 6.16. Graus de equilíbrio alcançados (DEQ) para o PCB-28 com os três amostradores passivos

	Ponto 1 (3 meses)	Ponto 1 (6 meses)	Ponto 2 (3 meses)	Ponto 2 (6 meses)
Altesil	0,13	0,20	0,08	0,14
Kinner	0,27	0,42	0,19	0,32
EVA	0,04	0,05	0,03	0,05

Quando um composto está longe do equilíbrio, a amostragem está na fase inicial de absorção. Nessa fase, quando a concentração na água (C_w) é constante, a concentração dos contaminantes aumenta linearmente com o tempo no amostrador. Se a concentração na água varia com o tempo, a concentração acumulada no amostrador é proporcional a concentração média ponderada pelo tempo (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007). Entretanto, não existe uma maneira fácil de identificar se a C_w é constante ou varia com o tempo durante uma única amostragem (HAWKER, 2010), portanto quando não é alcançado o equilíbrio as concentrações reportadas são consideradas concentrações médias ponderadas pelo tempo.

Substituindo o modelo de R_s da equação 6.14, na equação 6.11, a concentração na água foi calculada conforme a equação 6.18, que é utilizada para calcular as concentrações em qualquer grau de equilíbrio alcançado durante a amostragem.

$$C_w = \frac{N}{K_{pw} m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{B t}{K_{pw} M^{0,47} m_p}\right) \right]} \quad (6.18)$$

A concentração dissolvida foi também calculada com uma R_s comum a todos os compostos, sem a correção indicada no modelo da equação 6.14. Para os compostos individuais, as concentrações obtidas “sem correção” levaram a resultados subestimados, com diferenças da ordem de 50%, e as diferenças aumentaram à medida que aumenta a hidrofobicidade do composto. Semelhantes evidências foram encontradas por Monteyne *et al.* (MONTEYNE; ROOSE; JANSSEN, 2013), em um estudo com amostrador passivo de silicone para coletar PAHs e PCBs.

Os K_{pw} 's utilizados para o cálculo de C_w para a membrana Altesil foram os obtidos pelo método de cossolvente, e para as membranas Kinner e EVA foram utilizados os K_{pw} 's obtidos pelo método de calibração cruzada. Durante a exposição em campo, esses K_{pw} 's podem sofrer os efeitos de temperatura e salinidade do local de amostragem. Contudo, de forma geral, esses efeitos são pequenos (LOHMANN, 2012). Para o amostrador passivo SPMD foi demonstrado que os K_{pw} 's não se alteram significativamente com a temperatura, e para LDPE os K_{pw} 's foram maiores por um fator de 2 na temperatura de 2°C comparado a 30°C, concluindo que somente quando há alterações muito grandes de temperatura no local de amostragem, a temperatura será um fator determinante (BOOIJ *et al.*, 2003). Não há estudos do efeito da temperatura nos coeficientes de partição de membranas de silicone.

O efeito de sais dissolvidos no K_{pw} de compostos apolares é pequeno (LOHMANN, 2012), e recomenda-se a correção do valor de K_{pw} somente para exposições em ambientes marinhos e estuários (SMEDES; BOOIJ, 2012). Esse efeito pode ser quantificado de acordo com a equação 6.19.

$$\log K_{pw} = \log K_{pw}^0 + k_s I \quad (6.19)$$

Onde I é a força iônica, $\log K_{pw}^0$ é o coeficiente de partição em $I = 0$, e k_s é a constante de Setschenow. Adotando uma força iônica média para água do mar de $0,713 \text{ mol.L}^{-1}$ (MILLERO; HUANG, 2009), e a constante de Setschenow $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ (JONKER; MUIJS, 2010), o efeito do sal dissolvido em ambiente marinho causa um aumento em média de 0,25 unidades logarítmicas no $\log K_{pw}$.

Em um dos locais de amostragem (Ponto 2), existe uma estação da CETESB de monitoramento automático da água, a qual monitora diariamente, entre outros parâmetros, temperatura e condutividade. Avaliando os dados da estação (CETESB, 2021) do período de exposição do amostrador (03/12/2020 – 17/06/2021), observou-se a temperatura média de $24,3 \pm 4,6^\circ\text{C}$ e condutividade média de $94 \pm 22 \mu\text{S.cm}^{-1}$. A distância entre os dois pontos de amostragem são de aproximadamente 12 km, e as leituras de campo medidas nos dias da instalação e retirada estão em concordância com os dados da estação de monitoramento. Portanto, nenhuma correção no K_{pw} foi aplicada para as estimativas de C_w .

As concentrações médias em água estimadas para os três amostradores passivos estão apresentadas na tabela 6.17. Os resultados <LD foram calculados substituindo o LD estabelecido do apêndice M na equação 6.18. Ou seja, os LDs foram específicos para cada ponto de amostragem, considerando as massas utilizadas de cada polímero, os tempos e taxas de amostragem e as condições hidrodinâmicas dos

locais de amostragem, representada pela variável B . Na média, os LDs para PCDD/Fs foram $0,030 \text{ pg.L}^{-1}$ e para PCBs e PBDEs $0,020 \text{ pg.L}^{-1}$.

Uma forma de avaliar os resultados de C_w obtidos de acordo com os graus de equilíbrios alcançados é utilizar as formas reduzidas da equação 6.18, lembrando que essas equações reduzidas são somente aproximações para avaliar erros de cálculo. Para compostos com $DEQs$ menores do que 0,2, ou seja, longe do equilíbrio, a equação 6.18 pode ser reduzida para:

$$C_w \approx \frac{N}{R_s t} = \frac{N M^{0,47}}{B t} \quad (6.20)$$

Quando a amostragem está longe do equilíbrio, a absorção é linear com o tempo e depende da taxa de amostragem (R_s), onde não seria necessário conhecer o valor de K_{pw} .

Para compostos com $DEQs$ próximos de 1, a equação 6.18 pode ser reduzida para a equação 6.21. A qual representa que a quantidade absorvida pelo amostrador é igual ao seu valor no equilíbrio. No equilíbrio, o valor de K_{pw} deve ser conhecido, mas não é necessário a taxa de amostragem (R_s) para calcular C_w .

$$C_w \approx \frac{N}{m_p K_{pw}} \quad (6.21)$$

Como todos os resultados desse estudo estavam longe do equilíbrio, foi utilizado a equação reduzida 6.20 para avaliar os resultados. A equação foi mais precisa para confirmar os resultados que estavam muito longe do equilíbrio ($<0,2$), para graus de equilíbrios maiores o desvio aumenta em aproximadamente 30-40%. Confirmando que, para calcular C_w com precisão, é necessário utilizar a equação completa 6.18.

Tabela 6.17. Concentrações médias ponderadas em pg.L⁻¹ obtidas com os três amostradores passivos nos dois pontos de coleta

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)
2,3,7,8-TCDD	<0,023	<0,014	<0,038	<0,022	<0,023	<0,014	<0,034	<0,019	<0,018	<0,015	<0,030	<0,017
1,2,3,7,8-PeCDD	<0,026	<0,016	<0,044	<0,025	<0,026	<0,016	<0,040	<0,022	<0,022	<0,017	<0,036	<0,019
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,022	<0,014	<0,038	<0,021	<0,022	<0,013	<0,034	<0,018	<0,018	<0,015	<0,030	<0,016
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0,022	<0,014	<0,037	<0,021	<0,022	<0,013	<0,034	<0,018	<0,018	<0,015	<0,030	<0,016
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,024	<0,015	<0,040	<0,023	<0,024	<0,014	<0,036	<0,019	<0,019	<0,016	<0,032	<0,017
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,067	0,060	<0,046	<0,026	<0,027	<0,016	<0,041	<0,022	0,038	0,031	<0,037	<0,020
OCDD	0,11	0,10	<0,067	<0,038	<0,039	0,065	<0,060	<0,033	0,084	0,075	<0,054	<0,029
2,3,7,8-TCDF	<0,029	0,15	<0,048	0,031	<0,029	0,12	<0,043	0,022 ^a	0,12	0,13	<0,038	0,024
1,2,3,7,8-PeCDF	<0,027	<0,017	<0,046	<0,026	<0,027	<0,016	<0,041	<0,023	<0,022	<0,018	<0,037	<0,020
2,3,4,7,8-PeCDF	0,034	0,034	<0,041	<0,024	0,025	0,023	<0,037	<0,020	<0,020	0,017	<0,033	<0,018
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,13	0,12	<0,039	<0,022	0,12	0,094	<0,035	<0,019	0,086	0,080	<0,032	<0,017
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,041	0,040	<0,039	<0,022	0,042	0,036	<0,035	<0,019	0,033	0,038	<0,031	<0,017
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,022	0,042	<0,040	<0,023	<0,024	<0,014	<0,036	<0,020	<0,020	<0,016	<0,033	<0,018
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,10	0,12	<0,058	0,067	<0,034	<0,020	<0,052	<0,028	0,087	0,11	0,11	0,082
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,21	0,19	<0,031	<0,018	0,16	0,17	<0,028	<0,015	0,14	0,14	<0,025	<0,014
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,067	0,062	<0,055	<0,032	<0,033	<0,019	<0,050	<0,027	0,049	0,066	<0,045	<0,024
OCDF	1,25	1,05	<0,15	<0,085	1,21	1,10	<0,13	<0,072	0,77	0,83	<0,12	<0,065
PCB-28	106	108	3,35 ^c	4,37 ^c	86,8	101	2,60	3,19	90,7	105	2,60	3,12
PCB-52	27,1	26,7	2,26	2,45	22,3	22,8	2,10	2,13	21,3	27,5	2,08	2,67
PCB-101	27,4	29,6	1,72	2,02	24,7	24,6	1,64	1,92	22,9	26,7	1,62	2,00
PCB-138	24,1	24,2	1,36	1,35	22,1	21,4	1,43	1,45	19,0	22,4	1,33	1,45

(continua)

(continuação)

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)
PCB-153	49,7	49,0	1,62	1,27	45,1	44,0	1,71	1,57	37,8	44,1	1,54	1,67
PCB-180	17,0	16,8	0,44	0,42	15,7	14,8	0,45	0,40	19,0	13,8	0,40	0,39
PCB-77	0,64	0,76	0,12	0,13	0,54	0,59	0,11	0,11	0,55	0,76	0,11	0,10
PCB-81	0,18	0,20	0,031 ^a	0,030	0,14	0,17	0,021 ^a	0,03	0,14	0,17	0,022 ^a	0,021
PCB-105	3,86	4,26	0,69	0,78	3,31	3,51	0,66	0,68	3,21	3,91	0,64	0,71
PCB-114	0,93	0,97	0,047	0,051	0,73	0,83	0,044	0,050	0,70	0,90	0,033	0,044
PCB-118	35,6	37,4	1,82	2,26	30,9	31,6	1,76	1,89	30,6	35,6	1,74	1,99
PCB-123	0,43	0,47	0,030 ^a	0,045	0,33	0,40	0,030 ^a	0,031	0,36	0,40	0,032 ^a	0,033
PCB-126	0,081	0,12	<0,049	<0,028	0,072	0,088	<0,044	<0,024	0,078	0,092	<0,039	<0,021
PCB-156	2,66	2,72	0,15	0,16	2,39	2,35	0,15	0,14	2,15	2,49	0,13	0,14
PCB-157	0,33	0,33	0,033	0,041	0,29	0,28	<0,018	<0,010	0,26	0,30	0,032	0,034
PCB-167	1,67	1,74	0,068	0,085	1,54	1,50	0,066	0,072	1,37	1,62	0,067	0,067
PCB-169	<0,012	<0,008	<0,021	<0,012	<0,012	<0,007	<0,019	<0,010	<0,010	<0,008	<0,017	<0,009
PCB-189	0,43	0,41	<0,025	<0,014	0,39	0,36	<0,022	<0,012	0,32	0,36	<0,020	<0,011
PBDE-17	0,15	0,17	0,089	0,13	0,14	0,13	0,10	0,11	0,083	0,12	0,088	0,10
PBDE-28	0,54	0,71	0,10	0,11	0,49	0,54	0,14	0,090	0,49	0,71	0,12	0,13
PBDE-47	1,10	1,48	b	b	0,87	1,10	b	b	0,87	1,55	b	b
PBDE-49	0,35	0,41	0,15	0,16	0,33	0,34	0,14	0,13	0,31	0,43	0,14	0,14
PBDE-66	0,053	0,059	0,034	0,028	0,052	0,049	0,031	0,026	0,048	0,057	0,026	0,020
PBDE-71	<0,016	<0,010	<0,027	<0,016	<0,016	<0,010	<0,025	<0,013	<0,013	<0,011	<0,022	<0,012
PBDE-77	<0,010	<0,006	<0,017	<0,010	<0,010	<0,006	<0,016	<0,009	<0,008	<0,007	<0,014	<0,008
PBDE-85	<0,014	<0,009	<0,023	<0,013	<0,014	<0,008	<0,021	<0,011	<0,011	<0,009	<0,019	<0,010

(continua)

(continuação)

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)	Ponto 1 (3 m)	Ponto 1 (6 m)	Ponto 2 (3 m)	Ponto 2 (6 m)
PBDE-99	0,64	0,64	0,27	0,18	0,54	0,64	0,29	0,17	0,48	0,61	0,29	0,18
PBDE-100	0,20	0,21	0,084	0,060	0,17	0,19	0,089	0,057	0,15	0,19	0,088	0,05
PBDE-119	<0,011	<0,007	<0,018	<0,011	<0,011	<0,006	<0,017	<0,009	<0,009	<0,007	<0,015	<0,008
PBDE-126	<0,009	<0,006	<0,015	<0,009	<0,009	<0,005	<0,014	<0,007	<0,007	<0,006	<0,012	<0,007
PBDE-138	<0,028	<0,017	<0,046	<0,027	<0,027	<0,016	<0,042	<0,023	<0,023	<0,018	<0,037	<0,020
PBDE-153	0,075	0,064	<0,047	<0,027	0,082	0,059	<0,042	<0,023	0,049	0,073	<0,037	<0,020
PBDE-154	0,054	0,062	<0,030	<0,017	0,062	0,058	<0,027	<0,015	0,045	0,055	<0,024	<0,013
PBDE-156	<0,050	<0,031	<0,084	<0,048	<0,049	<0,029	<0,076	<0,041	<0,041	<0,033	<0,068	<0,037
PBDE-183	<0,014	<0,009	<0,024	<0,014	<0,014	<0,008	<0,022	<0,012	<0,012	<0,009	<0,019	<0,010
PBDE-184	<0,010	<0,007	<0,018	<0,010	<0,010	<0,006	<0,016	<0,009	<0,009	<0,007	<0,014	<0,008
PBDE-191	<0,024	<0,015	<0,040	<0,023	<0,024	<0,014	<0,036	<0,020	<0,020	<0,016	<0,032	<0,018
PBDE-209	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
PBB-153	<0,011	<0,007	<0,019	<0,011	<0,011	<0,007	<0,017	<0,009	<0,009	<0,007	<0,015	<0,008

^a Resultados abaixo do LD estabelecido, mas acima do LD instrumental

^b Resultados não reportados por estarem próximos as concentrações dos brancos

^c Resultados semiquantitativo, devido à possível contaminação da membrana Altesil, evidenciada pela análise do branco de campo

6.5.4. Avaliação dos resultados das amostragens de campo

Foram encontradas concentrações dissolvidas na água (C_w) das três classes de compostos estudadas, com exceção do PBB-153 que não houve ocorrência em nenhuma das amostragens realizadas. As menores concentrações encontradas foram de PCDDs, seguida de PCDFs, PBDEs, dioxin-like PCBs e PCBs indicadores. O local com os maiores níveis de contaminação foi encontrado no Ponto 1. Na figura 6.22 está representada a C_w estimada para esse ponto, os PBDEs que não foram detectados em nenhum dos polímeros foram omitidos da figura.

No geral, verificou-se que as membranas absorveram os mesmos contaminantes, com exceção da membrana Kinner que concentrou somente 7 congêneres de PCDD/Fs, enquanto o EVA concentrou 10 congêneres e Altesil 11 congêneres. Essa diferença ocorreu devido à baixa concentração desses contaminantes em água, em combinação com a massa de cada polímero utilizada, para a membrana Kinner foram 10,0 g, EVA 17,0 g e Altesil 20,0 g. Quanto maior a massa do polímero, maior a quantidade de massa dos contaminantes absorvida. O mesmo se dá para o tempo de exposição, quanto maior o tempo, maior a massa absorvida, na figura 6.22 observa-se que, para a membrana Kinner, alguns congêneres de PCDFs só foram detectados para o tempo de exposição de 6 meses.

Observa-se também na figura 6.22, que as concentrações médias ponderadas nos períodos de 3 e 6 meses foram bastante semelhantes, onde C_w 's (pg.L^{-1}) permaneceram praticamente constantes, sem indicação de episódios de descartes significativos.

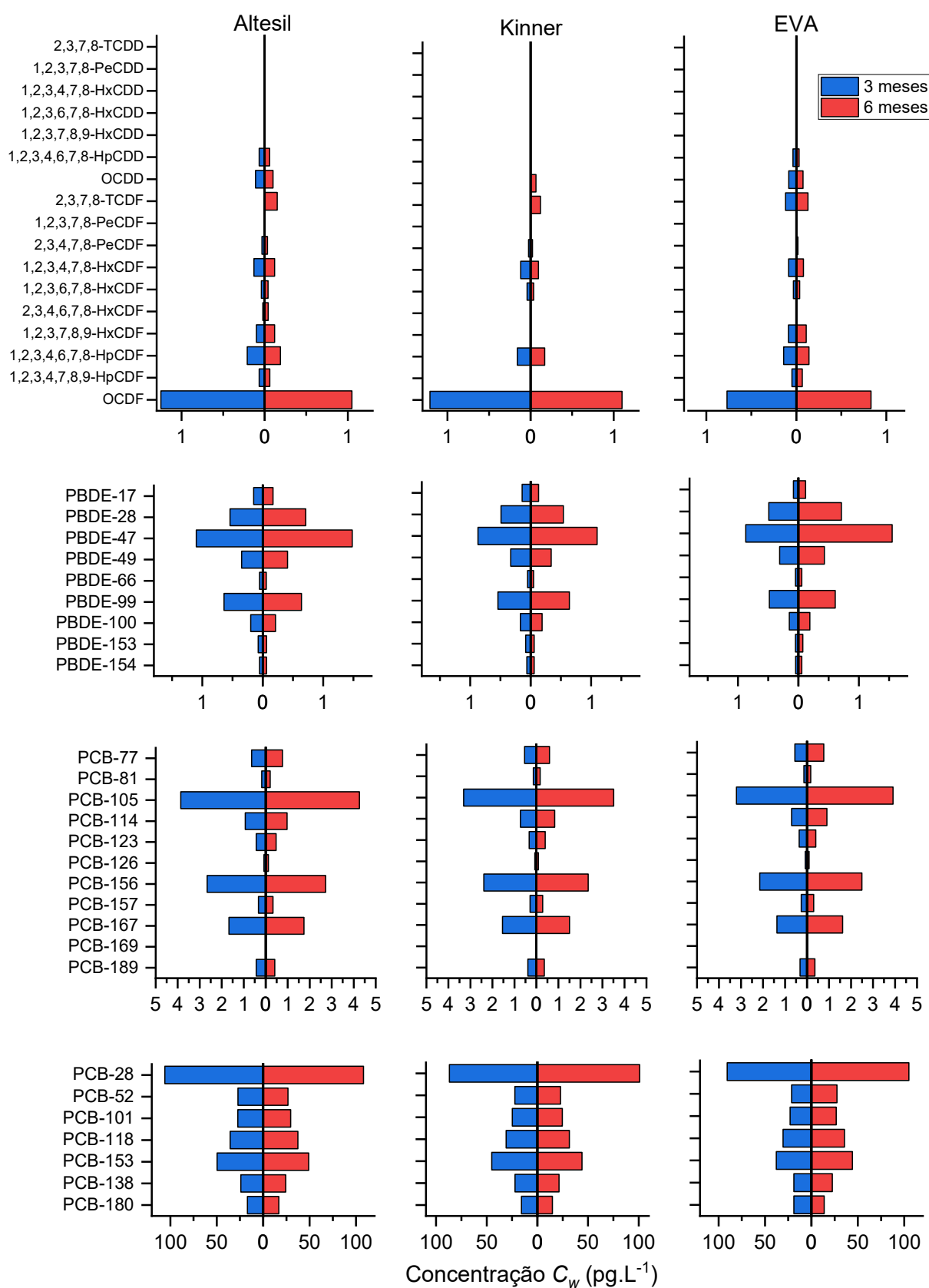


Figura 6.22. Concentração livre dissolvida (C_w) detectada pelos três amostradores passivos no Ponto 1, para os tempos de exposição de 3 e 6 meses

O desvio padrão relativo (DPR) calculado para as C_w 's entre os dois períodos de amostragem mostram que para 80% das C_w 's estimadas, o DPR está abaixo de 10%. Não há nenhuma evidência clara de aumento das concentrações do primeiro para o segundo período. Considerando que os dois períodos de amostragem apresentaram C_w constante, e aplicando o teste ANOVA com nível de significância de 0,05 para avaliação das C_w 's estimadas, verificou-se que para 96% dos contaminantes detectados não há diferença significativa entre as concentrações dissolvidas estimadas entre os três polímeros. Sugerindo que todos os polímeros apresentaram performance de absorção dos contaminantes semelhantes, além do que o modelo de taxa de amostragem selecionado (equação 6.21), o qual relaciona a R_s com a massa molar dos contaminantes para polímeros que apresentam a absorção controlada pela WBL, foi adequado para os três polímeros.

$$R_s = \frac{B}{M^{0,47}} \quad (6.21)$$

As concentrações encontradas nas amostragens de água pontual (1 litro) estão listadas no apêndice P. Como esperado a concentração da maioria dos compostos ficou abaixo do limite de detecção; os únicos compostos detectados foram as PCBs indicadoras no Ponto 1. Coincidindo com os resultados da amostragem passiva, para a qual as concentrações de PCBs indicadoras foram as mais altas dentre os compostos detectados. Uma comparação das concentrações obtidas entre a amostragem pontual e passiva está apresentada na tabela 6.18.

Os resultados da amostra pontual refletem a concentração de toda a amostra, incluindo material particulado, coloides e carbono orgânico dissolvido que estejam presentes na amostra, aos quais os contaminantes orgânicos podem estar adsorvidos. A análise de carbono orgânico total da água desse ponto resultou na média de 5,98 mg.L⁻¹. Os resultados da tabela 6.18 mostram que para os compostos mais

hidrofóbicos ($\log K_{ow} > 7$), a concentração na amostra pontual foi superestimada. Compostos de maior hidrofobicidade tem maior tendência a ficar adsorvido na matéria orgânica particulada. Evidenciando que esses resultados estão contabilizando a parcela não dissolvida adsorvida no carbono orgânico em suspensão presente na água. Os resultados da amostragem passiva resultam somente na parcela de contaminantes dissolvida em água, as quais estão biodisponíveis para a vida aquática.

Tabela 6.18. PCBs indicadoras detectadas na amostragem passiva e amostragem pontual no Ponto 1

	$\log K_{ow}^a$	Amostragem passiva ^b pg.L ⁻¹	<i>N</i> detectada no HRMS ^c (passiva) pg	Amostragem pontual ^d pg.L ⁻¹	<i>N</i> detectada no HRMS (pontual) pg
PCB-28	5,70	99,6	82501	73,2	73,2
PCB-52	6,30	24,6	20051	31,5	31,5
PCB-101	6,91	26,0	20733	29,8	29,8
PCB-118	6,91	33,6	26953	51,8	51,8
PCB-138	7,51	22,2	17326	50,4	50,4
PCB-153	7,51	45,0	35151	106	106
PCB-180	8,11	16,2	11470	48,4	48,4

^a $\log K_{ow}$ obtido de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020; ^b média das concentrações calculadas dos 3 polímeros; ^c média da quantidade de massa absorvida (*N*) e detectada na amostragem passiva de 3 meses; ^d média de duas amostras pontuais

É importante ressaltar que as concentrações detectadas na amostra pontual é somente uma aproximação devido essas concentrações estarem próximas do LD e, portanto, abaixo do LQ (considerando o LQ como sendo 10 vezes o sinal/ruído). E, também devido aos brancos de reagentes terem apresentado compostos detectáveis em concentrações que podem tornar inviável a expressão dos resultados. Adicionalmente, a amostragem pontual é somente uma “fotografia” do momento da coleta. Na tabela 6.18 verifica-se que a quantidade de massa que foi detectada no HRMS para posterior cálculo de C_w na amostragem passiva de 3 meses foi 200 a 1000

vezes maiores do que na amostragem pontual, garantindo assim resultados de C_w mais confiáveis.

A comparação foi realizada de forma didática, para verificar que apesar das limitações da quantificação da amostragem pontual, os resultados das amostragens (passiva e pontual) diferem no máximo em um fator de 2 a 3. Com a diferença que a amostragem passiva detecta os compostos dissolvidos em níveis de concentrações mais baixos, nos quais a amostragem pontual ainda não é possível detectar e quantificar, as quais correspondem as concentrações médias do período de exposição do amostrador em campo.

As concentrações encontradas nas amostras de sedimento de cada ponto de amostragem estão listadas no apêndice P, e segue em concordância com os resultados encontrados na água. Ou seja, a contaminação do sedimento foi maior no Ponto 1, nesse ponto todos os compostos foram detectados no sedimento, exceto o PBDE-156. No Ponto 2, menos compostos foram detectados, e as concentrações no sedimento foram de 3 a 5000 vezes menores do que no ponto 1. Na comparação com as concentrações dissolvidas em água quantificadas pela amostragem passiva, a diferença de concentração é de 4 a 7 ordens de grandeza maior no sedimento do que na água.

Utilizando a teoria do equilíbrio de partição e os coeficientes de partição apropriados, em ambientes aquáticos a equação 6.22 descreve o modelo dessa relação (DITORO *et al.*, 1991; LOHMANN *et al.*, 2012).

$$C_w = \frac{C_{sed}}{K_d} = \frac{C_{SPM}}{K_{SPM}} = \frac{C_b}{BAF} \quad (6.22)$$

Onde C_{sed} , C_{SPM} e C_b são as concentrações no sedimento, no material particulado em suspensão e na biota, respectivamente. K_d é o coeficiente de partição sedimento-água, K_{SPM} é o coeficiente de partição material particulado em suspensão-

água e BAF é o fator de bioconcentração na biota. A dificuldade no uso desse modelo é que os coeficientes de partição (K_d e K_{SPM}) e BAF depende das propriedades das matrizes, e um grande número de fatores pode influenciar os coeficientes, como a qualidade e quantidade de carbono orgânico nos sedimentos. E na biota é ainda maior a variabilidade, como o metabolismo dos peixes, idade, gênero, percentual de gordura, hábitos alimentares e de locomoção e posição trófica (TAYLOR *et al.*, 2019).

Foram obtidas fortes correlações das concentrações detectadas na água por meio da amostragem passiva com as concentrações no sedimento (figura 6.23, painéis à esquerda). Essas correlações mostram que quanto maior a concentração dos contaminantes no sedimento, maior a concentração dissolvida em água. As PCDD/Fs apresentam as menores solubilidades em água dentre os analitos desse estudo (CHEMSPIDER, 2020), com isso a correlação $\log C_w$ - $\log C_{sed}$ apresenta $R^2 = 0,57$, o que demonstra a tendência dessas substâncias permanecerem adsorvidas em materiais orgânicos particulados e/ou no sedimento.

Assumindo equilíbrio entre a água e o sedimento, utilizou-se a equação 6.22 para calcular os valores de K_d , observou-se também boas correlações de K_d com a hidrofobicidade dos compostos (K_{ow}) para PCDD/Fs ($R^2 = 0,89$) e PCBs ($R^2 = 0,71$), e para os PBDEs a correlação $\log K_d$ - $\log K_{ow}$ foi fraca, apresentando um $R^2 = 0,30$ (figura 6.23, painéis à direita). Os valores de $\log K_d$ calculados mostram que mesmo que exista uma correlação entre a quantidade de contaminantes na água e sedimento, essa partição é muito pequena, evidenciada pelas baixas concentrações encontradas na água.

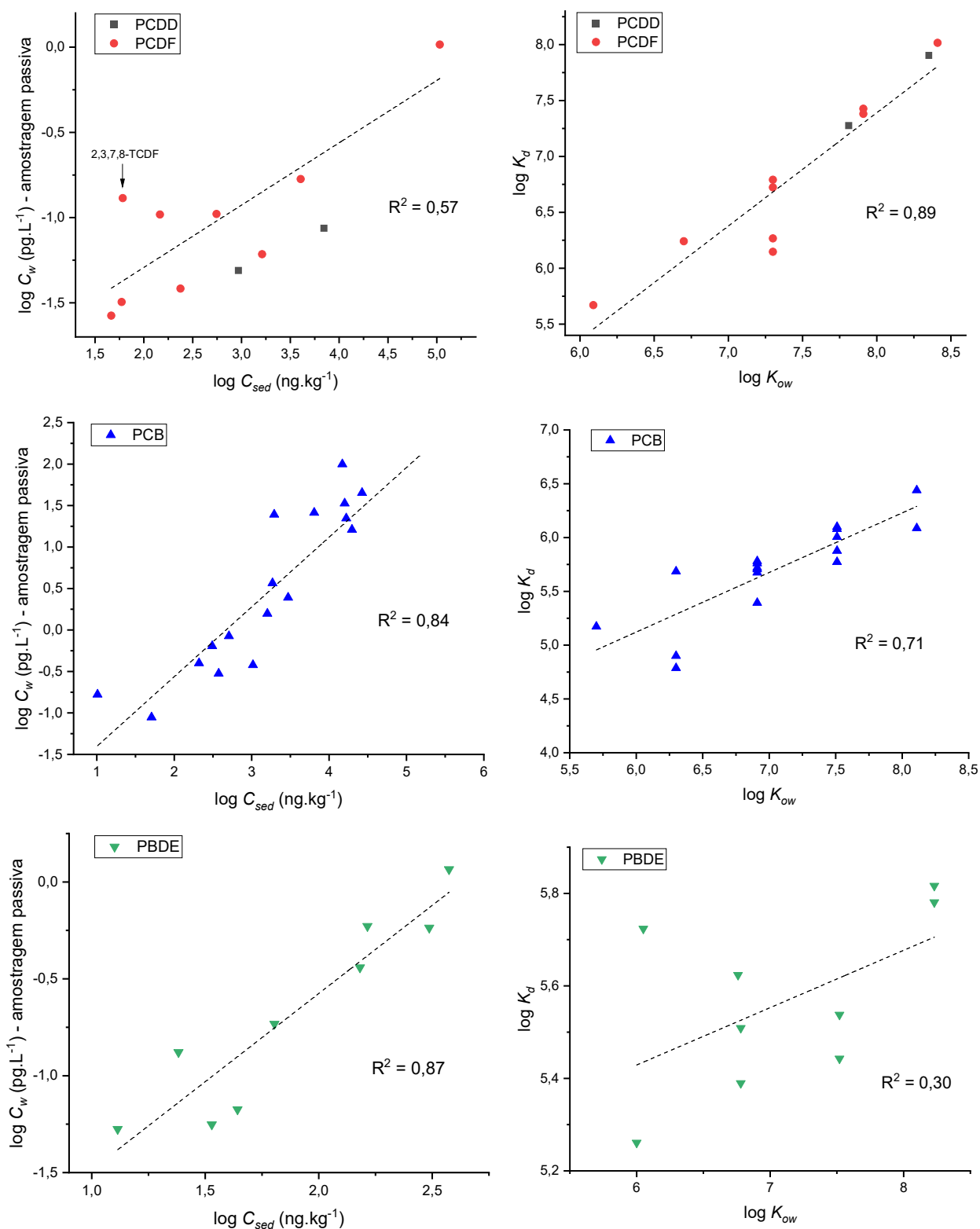


Figura 6.23. Correlações das concentrações estimadas em água por meio da amostragem passiva (esquerda), e correlações de K_d do sedimento com K_{ow} (hidrofobicidade) dos compostos (direita)

Para o cálculo de K_d , foi assumido que os poluentes estejam em equilíbrio entre o sedimento e a água, e a baixa correlação encontrada para os PBDEs evidencia que esses compostos não tenham atingido essa condição no ambiente avaliado. Entretanto, devido à complexidade das propriedades do sedimento e do valor de K_d obtido ser uma estimativa aproximada, não faz parte do escopo desse estudo explicar essas diferenças, mas sim demonstrar que se obtém resultados coerentes ao utilizar a amostragem passiva para determinar as concentrações dissolvidas em água em comparação com as concentrações encontradas no sedimento.

6.5.5. Perfil das concentrações dissolvidas em água

A soma das concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PBDEs estimadas em água por meio da amostragem passiva nos pontos de amostragem no Reservatório Rio Grande estão apresentadas na figura 6.24. Os resultados das análises de sedimento e água estão apresentados na tabela 6.19.

Tabela 6.19. Soma das concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PBDEs estimadas em água e sedimento nos dois pontos amostrados no Reservatório Rio Grande

Compostos	Ponto 1		Ponto 2	
	Água (pg.L ⁻¹)	Sedimento (µg.kg ⁻¹) ^a	Água (pg.L ⁻¹)	Sedimento (µg.kg ⁻¹)
Σ ₁₇ PCDD/Fs	1,84	122	0,11	0,031
Σ ₁₈ PCBs	278	111	13,8	0,77
Σ ₇ PCBs	267	102	12,6	0,66
Σ ₂₀ PBDE	3,19	17,2	0,68	16,4
Σ ₁₉ PBDE (exceto PBDE-209)	-	1,28	-	0,10

^a Resultados do sedimento em massa seca

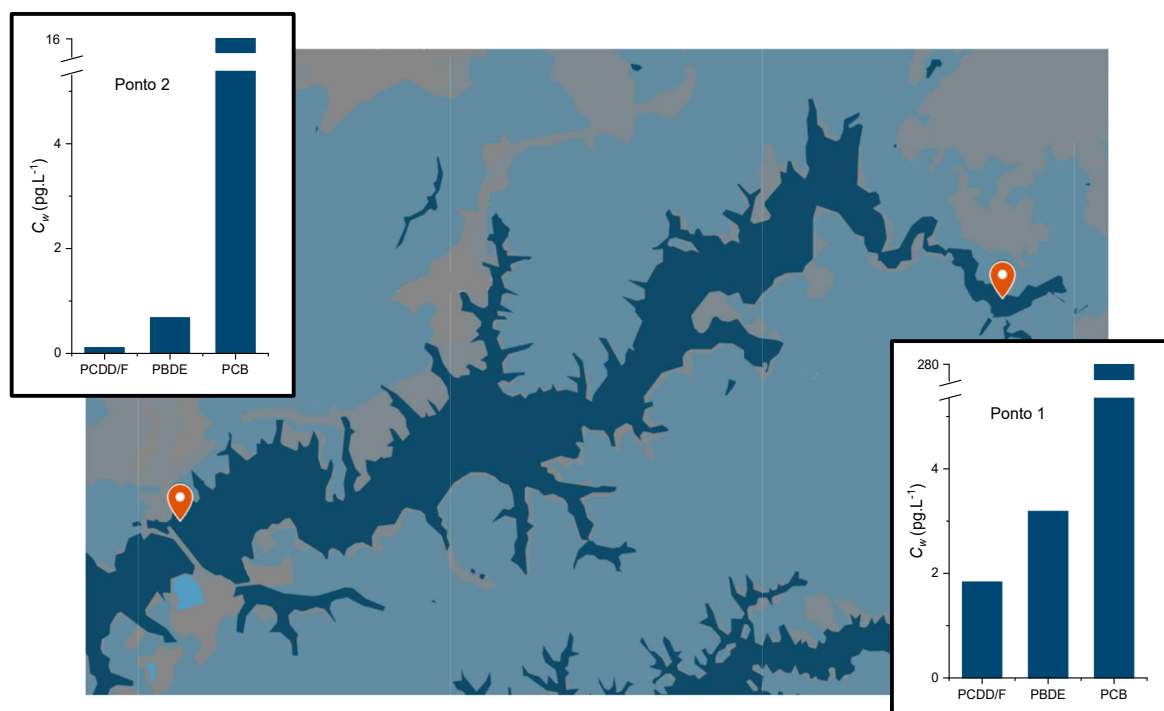


Figura 6.24. Distribuição espacial das concentrações dissolvidas em água (C_w) em pg.L^{-1} das $\Sigma\text{PCDD/Fs}$, ΣPBDEs e ΣPCBs nos pontos de amostragem do Reservatório Rio Grande. Notar a escala diferente para as concentrações de ΣPCBs

Tabela 6.20. Somatória das concentrações de PCDD/Fs e PCBs em equivalente tóxico estimadas em água e sedimento nos dois pontos amostrados no Reservatório Rio Grande

Compostos	Ponto 1		Ponto 2	
	Água (pg TEQ.L^{-1})	Sedimento (ng TEQ.kg^{-1})	Água (pg TEQ.L^{-1})	Sedimento (ng TEQ.kg^{-1})
TEQ $\Sigma_{17}\text{PCDD/Fs}$ (<LD=0) ^a	0,05	209	0,01	0,54
TEQ $\Sigma_{12}\text{dl-PCBs}$ (<LD=0)	0,0008	0,41	0,00004	0,01

^a Resultados dos congêneres individuais menores que LD foram substituídos por “zero” para cálculo da somatória do equivalente tóxico total

Na tabela 6.20 estão apresentadas as concentrações de PCDD/Fs e dl-PCBs expressas em toxicidade equivalente em relação à dioxina mais tóxica (2,3,7,8-TCDD). A toxicidade equivalente total (TEQ) é calculada como a somatória dos produtos da concentração vezes os fatores de equivalência tóxico dos congêneres individuais (TEF) para avaliação de risco em relação aos peixes, estabelecidos pela

Organização Mundial da Saúde (VAN DEN BERG *et al.*, 1998). O mesmo adotado pela agência ambiental do Canadá para avaliação da qualidade de sedimentos para proteção da vida aquática (CCME, 2001).

O ponto 1 é o trecho inicial do Reservatório, o qual reflete a qualidade das águas após o recebimento dos lançamentos tanto de origem doméstica quanto industrial, e é a segunda grande área deposicional do Rio Grande. Local, no qual a vazão de água apresenta regime lântico, de velocidade reduzida, apesar de na porção de água superficial apresentar velocidade de deslocamento de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$. No entanto, a baixa vazão das águas de fundo parece facilitar a deposição de materiais particulados em suspensão, acumulando-os no sedimento. Devido à essas características do ponto de amostragem, a contaminação dos poluentes apresenta-se maior nesse ponto, e principalmente adsorvida/absorvida no sedimento. Contudo, também deve-se considerar que o Ponto 1 está localizado mais próximo da possível fonte de contaminação.

O Ponto 1 é localizado à montante do Ponto 2, à medida que a corrente de água se dirige de um ponto a outro, a contaminação diminui devido à processos comuns de sorção desses contaminantes hidrofóbicos aos materiais sólidos e sedimentação ao longo do curso do reservatório. Com redução na água, do Ponto 1 ao 2, de 94% das concentrações de PCDD/Fs e PCBs, e 79% dos PBDEs, redução também observada no sedimento, com exceção do PBDE-209 que foi quantificado em aproximadamente $16,0 \mu\text{g/kg}$ nos dois pontos de amostragem.

No Brasil não existe critérios para avaliação de qualidade da água e sedimento para dioxinas e furanos. Para esse estudo foi utilizado os critérios estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2002) para avaliação da qualidade do sedimento com vista à proteção da vida aquática, no qual se utiliza o

conceito de *TEL* (*threshold effect level*) que representa a concentração limiar abaixo da qual é rara a ocorrência de efeitos adversos à biota, e *PEL* (*probable effect level*) que representa a concentração limiar acima da qual é frequente a ocorrência de efeitos adversos à biota.

As concentrações de PCDD/Fs dissolvidas em água foram estimadas na faixa de 0,12 a 1,84 pg.L⁻¹, com a predominância de 93% de PCDFs, dominada pelos congêneres OCDF (56%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (9,2%) e 2,3,7,8-TCDF (7,1%). No caso das PCDDs somente dois congêneres foram detectados na água: OCDD (4,7%) e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (2,7%). No ponto 2 de menor contaminação foram detectados somente dois congêneres de PCDD/Fs: 2,3,7,8-TCDF e 1,2,3,7,8,9-HxCDF.

Os equivalentes tóxicos (tabela 6.20) das concentrações encontradas na água resultaram em relativos baixos TEQs do ponto 1 (0,05 pg TEQ.L⁻¹) e ponto 2 (0,01 pg TEQ.L⁻¹), apesar do sedimento ter apresentado TEQ de 209 ng TEQ.kg⁻¹ e 0,55 ng TEQ.kg⁻¹, nos respectivos pontos. O sedimento do ponto 1 apresentou o equivalente tóxico acima de *PEL* dos valores orientadores canadenses, ou seja, acima de 21,5 ng TEQ.kg⁻¹, limite em que há alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (*PEL*).

As concentrações encontradas nas águas do Reservatório foram comparáveis à um estudo em uma região da Suécia que foi considerada “*background*”, de baixo impacto ambiental (JOSEFSSON *et al.*, 2011), e menores do que uma área industrial que historicamente recebeu descargas de poluentes (ROACH *et al.*, 2009). Os níveis de concentração em água reportados nesses estudos estão apresentados na tabela 6.21.

Os principais congêneres de PBDEs das misturas comerciais empregadas ao redor do mundo são: PBDE-28, -47, 99, 100, 153, 154, 183, 197, 209. Dentre esses

congêneres, foram detectados dissolvidos em água os congêneres -28, -47, -99, -100, -153, -154. Com predominância dos congêneres de menores níveis de bromação: -28 (19%), -47 (37%) e -99 (19%), assim como encontrado em outros estudos na literatura (SACKS; LOHMANN, 2012; ZHAO *et al.*, 2018).

Tabela 6.21. Comparação das concentrações dissolvidas em água encontradas por meio da amostragem passiva entre o presente estudo e outros estudos publicados

Local e tipo de amostrador passivo	Compostos e número de congêneres	Concentração (pg.L ⁻¹)	Referência
Rhode Island, EUA (LDPE)	Σ_{12} PBDEs	2,9 – 220	(ZHAO <i>et al.</i> , 2018)
Nova Jersey, EUA (LDPE)	Σ_{12} PBDEs	5,5 – 51,0	(KHAIRY; LOHMANN, 2017)
Narragansett Bay, EUA (LDPE)	Σ_9 PBDEs	0,60 – 6,49	(SACKS; LOHMANN, 2012)
São Paulo, Brasil	Σ_{20} PBDEs	0,68 – 3,19	Presente estudo
Frierfjord, Noruega (POM)	Σ_{17} PCDD/Fs	0,01 – 0,22	(CORNELISSEN; BROMAN; NAES, 2010)
Sidney, Austrália (SPMD)	Σ_{17} PCDD/Fs	2,8 – 91,2	(ROACH <i>et al.</i> , 2009)
Nova Jersey, EUA (LDPE)	Σ_{25} PCDD/Fs	19,0 – 39,0	(KHAIRY; LOHMANN, 2020)
Mar Báltico, Suécia (POM)	Σ_{17} PCDD/Fs	0,14 – 1,00	(JOSEFSSON <i>et al.</i> , 2011)
São Paulo, Brasil	Σ_{17} PCDD/Fs	0,11 – 1,84	Presente estudo
Joanesburgo, África do Sul (SPMD)	Σ_7 PCBs	21,0 – 121	(AMDANY <i>et al.</i> , 2014)
Buenos Aires, Argentina (Silicone)	Σ_{29} PCBs	4,8 – 9,9	(SILVA-BARNI <i>et al.</i> , 2019)
Costa oceânica, Bélgica (Silicone)	Σ_{14} PCBs	30,0 – 3100	(MONTEYNE; ROOSE; JANSSEN, 2013)
Mar Báltico, Suécia (POM)	Σ_{22} PCBs	0,14 – 1,00	(JOSEFSSON <i>et al.</i> , 2011)
Indiana (Porto), EUA (LDPE)	Σ_{209} PCBs	11000 – 16000	(MARTINEZ <i>et al.</i> , 2019)
São Paulo, Brasil	Σ_{18} PCBs	13,8 – 278	Presente estudo

Os congêneres -47 e -99 parecem ser de maior prevalência no meio-ambiente, bem como o PBDE-209, para o qual não foram reportados os resultados em água

devido à contaminação dos brancos interferir nos resultados da amostragem passiva. Por outro lado, devido à características físico-químicas próprias desse composto, como alta massa molar e altíssima hidrofobicidade, é esperado que esse congêneres esteja primordialmente ligado ao material particulado e/ou sedimento, resultando em reduzidas concentrações dissolvidas em água (BAO; YOU; ZENG, 2011), e de difícil detecção até mesmo para amostragem passiva. O PBDE-209 foi detectado no sedimento dos dois pontos amostrados, representando 92 a 99% das Σ PBDEs encontradas nas amostras.

Os níveis de PBDEs encontrados na água ficaram na faixa 0,68 – 3,19 $\mu\text{g.L}^{-1}$, apresentando concentrações menores, porém comparáveis a outros estudos que utilizaram amostragem passiva para medir as concentrações dissolvidas em água (tabela 6.21). No Brasil também não existe critérios para avaliação de qualidade da água para PBDEs. Para esse estudo empregou-se como referência os valores orientadores para PBDEs utilizados no Canadá para suporte aos estudos de avaliação de risco (FEQG, 2013). De acordo com essa referência, os níveis encontrados nas águas do Reservatório Rio Grande estão muito abaixo desses valores, os quais são estabelecidos em 228 ng.L^{-1} como a soma total de PBDEs, com valores de limites variados dependendo do nível de bromação do congêneres.

Ainda utilizando os critérios estabelecidos pelo CCME (CCME, 2002) para avaliação da qualidade do sedimento com vista à proteção da vida aquática, para PCBs o valor de *PEL* é 34,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e *TEL* é 277 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. No Ponto 1 (111 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), as concentrações ficaram entre os dois limites, e no Ponto 2 (0,77 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) abaixo de *PEL*, o qual corresponde o limite de rara ocorrência de efeitos adversos à biota.

Em relação as concentrações detectadas na água, os maiores níveis foram para os congêneres de PCBs indicadores, os quais historicamente são encontrados

em maiores concentrações no meio ambiente, por serem os congêneres mais abundantes nas misturas comerciais utilizadas no passado (ATSDR, 2000). No presente estudo, esses congêneres corresponderam a 77-84% das concentrações encontradas (não incluindo o PCB-118). E 16-23% corresponde aos congêneres dioxin-like PCBs. Para o cálculo do percentual das concentrações encontradas, o PCB-118 foi incluído na classe dos dioxin-like (pois esse congêneres é classificado tanto como indicador, como dioxin-like).

Existem na literatura somente os fatores de equivalência tóxica para os dioxin-like PCBs. Convertendo as concentrações encontradas desses congêneres em equivalente tóxico, o ponto 1 corresponde a 0,0008 pg TEQ.L⁻¹, e o ponto 2 resulta em 0,00004 pg TEQ.L⁻¹. Apesar das concentrações em massa das PCBs serem 6 a 10 vezes maiores do que das PCDD/Fs em água, a toxicidade equivalente dos PCBs é 62,5 a 250 vezes menores do que das PCDD/Fs.

No Brasil, existe a Resolução Conama n° 357 (BRASIL, 2005a), que estabelece os limites de PCBs para diferentes tipos de corpos d'água. O Decreto n° 10.755/77 (SÃO PAULO, 1977) estabeleceu o enquadramento do Reservatório Rio Grande na classe 2, e conforme o artigo 15 do Conama n° 357 aplicam-se às águas de Classe 2, o limite de 0,000064 µg.L⁻¹ ou 64 pg.L⁻¹ para PCBs em locais em que haja pesca e cultivo de organismos para fins de consumo intensivo, e o limite de 0,001 µg.L⁻¹ ou 1000 pg.L⁻¹ para os demais locais sem pesca ou cultivo. Os dois pontos amostrados estão abaixo do limite de 1000 pg.L⁻¹, por outro lado se for considerado o limite mais restritivo de pesca e cultivo, as PCBs no Ponto 1 (277 pg.L⁻¹) estão acima do limite, enquanto no Ponto 2 (13,8 pg.L⁻¹) estão abaixo do limite da regulamentação. O Conama n° 357 não especifica quais congêneres devem ser contabilizados para compor o limite estabelecido na resolução, ou se esse se refere a soma dos 209

congêneres de PCBs. No presente estudo está sendo reportado a soma de 18 congêneres. Importante ressaltar que esses limites do Conama n° 357 não são detectáveis através das técnicas cromatográficas tradicionais aliadas a amostragem pontual.

Os níveis de contaminação em água de PCBs encontrados nesse estudo, são comparáveis a outros locais de baixo e médio impacto ambiental negativo (tabela 6.21), como na África do Sul (AMDANY *et al.*, 2014) ou na Bélgica (MONTEYNE; ROOSE; JANSSEN, 2013). Em uma zona portuária nos Estados Unidos (MARTINEZ *et al.*, 2019), local que historicamente apresenta elevadas quantidades de poluentes, as concentrações encontradas foram até 800 vezes maiores do que no Reservatório Rio Grande. Mesmo considerando que no estudo conduzido na zona portuária foram avaliados os 209 possíveis congêneres, na maioria das misturas comerciais utilizadas geralmente os 7 PCBs indicadores correspondem de 20 a 35% da massa total de PCBs, aproximadamente a mesma proporção que é encontrada no meio ambiente (ATSDR, 2000).

A análise do sedimento mostrou que um dos pontos amostrados apresenta níveis de contaminação em que há alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática, de acordo com os valores estabelecidos nos valores orientadores de referência utilizada (CCME, 2002). Os sedimentos podem ser considerados bons indicadores de poluição ambiental, por serem o destino final dos contaminantes orgânicos de fontes antrópicas. Mas na prática, o sedimento não traz informações sobre as parcelas que estão bioacessíveis aos organismos aquáticos.

As concentrações encontradas na água por meio da amostragem passiva foram baixas para os mesmos contaminantes orgânicos hidrofóbicos encontrados no sedimento. Possivelmente devido às características próprias de reservatórios de

água, os quais apresentam regime lântico de velocidade da água, diferente de rios que normalmente apresentam regimes lóticos com maior velocidade de deslocamento. A baixa vazão de água nos reservatórios facilita maior sedimentação dos contaminantes, diminuindo a ressuspensão dos mesmos na água, imobilizando esses compostos no sedimento.

Como estudo futuro, sugere-se a avaliação das concentrações desses contaminantes na biota local, uma vez que a amostragem passiva representaria as concentrações que estão biodisponíveis à vida aquática. Avaliando, portanto, a habilidade do amostrador passivo de prever o potencial de bioacumulação em organismos vivos.

7. Conclusões

A técnica de amostragem passiva vem sendo cada vez mais aceita pela comunidade científica e por agências ambientais regulatórias ao redor do mundo (MIEGE *et al.*, 2015), pois os amostradores passivos podem fornecer uma maneira mais eficiente de medir ou prever a concentração de contaminantes hidrofóbicos dissolvidos em água.

No entanto, a aplicação prática dos amostradores passivos parece ainda apresentar alguns desafios, principalmente conceituais, pois pode ser complicado desenvolver uma clara medida da quantidade de água que é efetivamente extraída durante o tempo de exposição, e sobre quando a amostragem está na fase linear de absorção ou alcançou o equilíbrio, devido a essas duas variáveis serem compostos-específicas.

Para aplicação prática da amostragem passiva, o conhecimento de algumas propriedades dos amostradores é necessário, como o coeficiente de partição amostrador passivo-água (K_{pw}), o qual é utilizado tanto para o cálculo das concentrações dos poluentes dissolvidas em água, quanto para o cálculo da taxa de amostragem (R_s) por meio da dissipação dos PRCs. E a qualidade dos resultados de C_w depende da qualidade e precisão dos valores de K_{pw} , principalmente para compostos próximos do equilíbrio, pois um erro de 0,2 unidades logarítmicas de K_{pw} , leva a aproximadamente 10% de erro na estimativa de C_w . Para compostos que não atingem o equilíbrio ou que nem sequer se aproximam da condição de equilíbrio, algum desvio no valor de K_{pw} não é tão crítico. Mas mesmo nesses casos, continua sendo necessário ter disponível K_{pw} precisos e exatos dos PRCs para o cálculo da taxa de amostragem.

O presente estudo contribuiu para o emprego dos amostradores passivos de silicone, por meio da determinação de K_{pw} 's para duas classes de compostos para os quais ainda não existiam esses dados reportados em literatura (PCDD/Fs e PBDEs). Levando em consideração que o silicone é um dos amostradores passivos monofásicos mais utilizados atualmente, o presente trabalho aumenta a abrangência desse tipo de amostrador para outros compostos.

Também foi apresentado o emprego das membranas de EVA para uso como amostrador passivo, utilizando um material disponível comercialmente, facilitando o emprego por diferentes laboratórios. Foi demonstrando que os processos que governam a transferência de massa a partir da água para o interior do polímero é controlado pela WBL, e que os processos de absorção e dissipação estão de acordo com a teoria. Concluindo que, para as condições mais comuns de exposição, a absorção pelo EVA depende das condições hidrodinâmicas e da efetiva espessura da WBL. Para os compostos modelo estudados, o local e tempo de exposição avaliados, o EVA teve performance semelhante ao silicone. Com a diferença que o EVA apresenta maiores coeficientes de partição, levando a uma maior capacidade absorptiva dos contaminantes.

A relativa maior capacidade do EVA pode ser uma vantagem em termos de sensibilidade, principalmente para compostos de hidrofobicidade mais baixa ($\log K_{ow} < 5$), pois o EVA precisa de maior tempo para alcançar o equilíbrio, com isso a quantidade de contaminantes absorvida é maior do que outros polímeros de menor K_{pw} . Por levar mais tempo para alcançar o equilíbrio, o EVA se mantém proporcionalmente mais tempo na fase linear de absorção, permitindo quantificar as concentrações médias ponderadas pelo tempo, antes de alcançar o equilíbrio para uma faixa maior de hidrofobicidade dos compostos orgânicos.

Uma vantagem do uso de amostradores que se mantem na fase linear de absorção é que episódios de aumento da concentração de COHs na água (devido à descartes, derramamentos, etc.) podem ser amostrados, mesmo que não seja possível determinar quando o episódio ocorreu dentro de uma única amostragem.

O EVA apresentou menores difusões para o interior do polímero, contudo, dentro do contexto avaliado nesse estudo, essa característica não se mostrou desvantajosa, devido às maiores afinidades desse polímero pelos compostos analisados. Mesmo com relativa baixa difusão, a WBL controla o processo de absorção. Mostrando que a taxa de absorção pode ser calculada por meio da dissipação dos PRCs, e assim possibilitando os cálculos da taxa de amostragem. Futuros estudos devem considerar avaliar a performance do EVA em exposições de campo de alta turbulência das águas, e também para compostos de menor hidrofobicidade.

Os três amostradores passivos avaliados apresentaram boas e similares performances em campo, comprovando que a membrana de silicone Altesil pode ser substituída pela Kinner, quando em aplicações semelhantes. E que a membrana EVA pode ser uma alternativa viável para uso como amostrador passivo.

O uso de um ou outro amostrador sempre vai depender dos objetivos do estudo, dos compostos a serem amostrados, das condições hidrodinâmicas esperadas, entre outras variáveis, pois não há um único amostrador que atenda universalmente todas as aplicações.

Outra contribuição do presente estudo para o emprego da amostragem passiva, foi na aplicação do método de calibração cruzada para determinação dos K_{pw} 's, o qual representa uma forma mais fácil de determinar os K_{pw} 's por meio de um outro polímero que já tenha os K_{pw} 's conhecidos. Demonstrando que a calibração cruzada fornece

coeficientes de partição amostrador passivo-água tão precisos e exatos quanto os obtidos pelo método de cossolvente. Mesmo que a calibração cruzada seja realizada em soluções de metanol:água para facilitar a transferência de massa e diminuir o tempo do experimento, sem a preocupação do metanol afetar ou não as propriedades dos polímeros.

A amostragem passiva, no geral, apresenta vantagens em relação a amostragem pontual quando é aplicada por períodos mais longos de exposição. Para exposições de 10 dias ou menos a quantidade absorvida dos analitos não será muito maior do que a coletada na amostragem pontual. Em termos de sensibilidade, empregando a amostragem passiva pelo tempo de exposição de 3 ou 6 meses foi possível alcançar limites de detecção 1000 vezes menores, ou até mais baixos, em comparação com a amostragem pontual. E assim, possibilitando detectar compostos em concentrações nas quais não era possível atingir pela amostragem pontual, permitindo em alguns casos, o uso de técnicas cromatográficas não tão sensíveis para detecção desses poluentes.

A parte analítica também deve ser considerada, assim como a análise química de qualquer matriz. Os protocolos de preparo de amostra são muito parecidos com outras matrizes, sendo necessário um ou mais processos de purificação para remoção de monômeros ou impurezas do extrato para possibilitar a obtenção de dados confiáveis. Sempre tendo em mente que as incertezas produzidas pelas etapas preparativas da amostra devem ser consideradas em qualquer tipo de matriz avaliada, sendo o preparo da amostra a maior fonte de variabilidade de resultados. Matrizes como peixe ou sedimento, normalmente são mais complexas que o amostrador passivo.

Outro fator a se considerar no emprego de amostradores passivos é que as concentrações medidas em água são aquelas parcelas que estão dissolvidas, e os limites regulatórios normalmente não especificam se a concentração medida deve ser a total ou dissolvida, e com isso o entendimento é que os limites se referem a concentração total utilizando a técnica tradicional de amostragem pontual.

Por outro lado, a amostragem passiva é recomendada como ferramenta para monitoramento ambiental pelo Instituto de Pesquisa Geológico dos Estados Unidos (USGS - *United States Geological Survey*) (ALVAREZ, 2010), pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) (BURGESS, 2012) e, também pela Comissão Europeia para monitoramento de águas superficiais (EU, 2014) como um método complementar para melhorar a qualidade da avaliação de risco ambiental. Nesse contexto, a amostragem passiva pode ser utilizada como uma ferramenta para avaliar presença ou ausência de algum contaminante, de forma quantitativa ou qualitativa (análise do tipo *screening*), ou combinada com estudos toxicológicos, ou também para identificar fontes de poluição quando os níveis de concentração são extremamente baixos ou intermitentes, pela possibilidade de manter o amostrador por até alguns meses em exposição.

Em relação a área de estudo, do ponto de vista de pesquisa, a área se mostrou um local interessante para avaliação dos amostradores passivos, pois apesar do sedimento apresentar concentrações relativamente altas para alguns compostos no Ponto 1, as concentrações dissolvidas em água foram baixas. A continuidade do estudo nessa área seria valiosa para avaliar a capacidade do amostrador passivo de medir a biodisponibilidade dos contaminantes para os receptores ambientais, por meio da quantificação dos contaminantes na biota local.

8. Referências bibliográficas

ADAMS, R. G.; LOHMANN, R.; FERNANDEZ, L. A.; MACFARLANE, J. K.; PHILIP M. G. Polyethylene Devices: Passive Samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments. **Environmental Science & Technology**, vol. 41, no. 4, p. 1317–1323, 2007.

ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, vol. 30, p. 1976–1985, 2007.

ALVAREZ, D. A. Development of semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS) for environmental monitoring. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 32, no. 10, p. 2179–2181, 2013.

ALVAREZ, D. A. Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies. **U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1-D4**, 28p., 2010.

AMDANY, R.; CHIMUKA, L.; CUKROWSKA, E.; KUKUCKA, P.; KOHOUTEK, J.; TOELGYESSY, P.; VRANA, B. Assessment of bioavailable fraction of POPs in surface water bodies in Johannesburg City, South Africa, using passive samplers: an initial assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 186, no. 9, p. 5639–5653, 2014.

ANA/CETESB. **Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Brasília - DF: Agência Nacional de Águas; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2011.

AOKI, Y. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans as endocrine disrupters - What we have learned from Yusho disease. **Environmental Research**, vol. 86, no. 1, p. 2–11, 2001.

APELL, J. N.; TCACIUC, A. P.; GSCHWEND, P. M. Understanding the rates of nonpolar organic chemical accumulation into passive samplers deployed in the environment: Guidance for passive sampler deployments. **Integrated Environmental Assessment and Management**, vol. 12, no. 3, p. 486–492, 2016.

ARP, H. P. H.; HALE, S. E.; KRUSA, M. E.; CORNELISSEN, G.; GRABANSKI, C. B.; MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B. Review of polyoxymethylene passive sampling methods for quantifying freely dissolved porewater concentrations of hydrophobic organic contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 34, no. 4, p. 710–720, 2015.

ASATRYAN, R. S.; MAILYAN, N. S.; KHACHATRYAN, L.; DELLINGER, B. Electronic elasticity-toxicity relationships for polychlorinated dibenzo-p-dioxin congeners. **Chemosphere**, vol. 48, no. 2, p. 227–236, 2002.

ATSDR. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service**, Atlanta, USA, 2000.

BAO, L. J.; YOU, J.; ZENG, E. Y. Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of BDE-209. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 30, no. 8, p. 1731–1738, 2011.

BELLES, A.; ALARY, C.; MAMINDY-PAJANY, Y. Thickness and material selection of polymeric passive samplers for polycyclic aromatic hydrocarbons in water: Which more strongly affects sampler properties? **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 35, no. 7, p. 1708–1717, 2016.

BELLES, A.; FRANKE, C.; ALARY, C.; AMINOT, Y.; READMAN, J. W.

Understanding and Predicting the Diffusivity of Organic Compounds in Polydimethylsiloxane Material for Passive Sampler Applications Using a Simple Quantitative Structure-Property Relationship Model. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 37, no. 5, p. 1291–1300, 2018.

BOOIJ, K.; HOFMANS, H. E.; FISCHER, C. V.; VAN WEERLEE, E. M. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, no. 2, p. 361–366, 2003.

BOOIJ, K.; SMEDES, F. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. **Environmental Science & Technology**, vol. 44, no. 17, p. 6789–6794, 2010.

BOOIJ, K.; SMEDES, F. Passive samplers for hydrophobic contaminants- concepts and interpretations. ICES CM 2007/J:05. **ICES Techniques in Marine Environmental Sciences**, 2007.

BOOIJ, K.; SMEDES, F.; ALLAN, I. J. Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds. **ICES Techniques in Marine Environmental Sciences**, vol. 61, 32p., 2017.

BOOIJ, K.; SMEDES, F.; VAN WEERLEE, E. M. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. **Chemosphere**, vol. 46, no. 8, p. 1157–1161, 2002.

BOOIJ, K.; TUCCA, F. Passive samplers of hydrophobic organic chemicals reach equilibrium faster in the laboratory than in the field. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 98, no. 1–2, p. 365–367, 2015.

BOOIJ, K.; VAN BOMMEL, R.; METS, A.; DEKKER, R. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane

devices. **Chemosphere**, vol. 65, no. 11, p. 2485–2492, 2006.

BOOIJ, K.; VRANA, B.; HUCKINS, J. N. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 48, p. 141–169, 2007.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução nº 357 de 17.03.2005. Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos d'água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, 2005a.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução nº 396 de 03.04.2008. Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. **Diário Oficial da União**, 2008.

BRASIL. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22/11/2016. Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2016. **Diário Oficial Estado de São Paulo**, vol. 126, p. 55–56, 2016.

BRASIL. Decreto Legislativo nº 5472 de 20.06.2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2005b.

BRASIL. Portaria Interministerial nº 19, de 19/01/1981. Portaria que proíbe em todo o Território Nacional o uso e comercialização de PCBs. **Ministério do Interior**, 1981.

BRASIL. Portaria nº 2914, de 12.12.2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, 2011.

BRODY, J. G.; MOYSICH, K. B.; HUMBLET, O.; ATTFIELD, K. R.; BEEHLER, G. P.; RUDEL, R. A. Environmental pollutants and breast cancer - Epidemiologic

studies. **Cancer**, vol. 109, no. 12, S, p. 2667–2711, 2007.

BURGESS, R. M. Guidelines for Using Passive Samplers to Monitor Organic Contaminants at Superfund Sediment Sites. EPA/600/R-11/115, 2012. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, D.C., 32p., 2012.

CANADÁ. Federal Environmental Quality Guidelines (FEQGs). 2021. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances/fact-sheets/federal-environmental-quality-guidelines.html>.

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment - Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQGs). 2021. Disponível em: <https://ccme.ca/en/current-activities/canadian-environmental-quality-guidelines>.

CCME. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life, 1999, updated 2001, updated 2002. **Canadian Council of Ministers of the Environment**, 2002.

CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Polychlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, updated 2002. **Canadian Council of Ministers of the Environment**, 2001.

CETESB. Rede automática de monitoramento de águas de qualidade das águas do Estado de São Paulo. 2021. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiZDY2MTM5N2YtN2M3ZS00MmJmLWI5NzYtYWE3M2M2ZmVjNDAwliwidCI6IjVkyYWJmJmJmLWVmMDMtNDZiZi04OTFiLWJIMDQ1YTE1YTMxNCJ9>. Acesso em: 12 set. 2021.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2003. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>.

CHANA, A.; CONCEJERO, M. A.; DE FRUTOS, M.; GONZALEZ, M. J.; HERRADON, B. Computational studies on biphenyl derivatives. Analysis of the conformational mobility, molecular electrostatic potential, and dipole moment of chlorinated biphenyl: Searching for the rationalization of the selective toxicity of polychlorinated biphenyls. **Chemical Research in Toxicology**, vol. 15, no. 12, p. 1514–1526, 2002.

CHEMSPIDER. ChemSpider | Search and share chemistry. 2020. Disponível

em: <http://www.chemspider.com/>. Acesso em: 21 nov. 2020.

CORNELISSEN, G.; BROMAN, D.; NAES, K. Freely dissolved PCDD/F concentrations in the Frierfjord, Norway: comparing equilibrium passive sampling with “active” water sampling. **Journal of Soils and Sediments**, vol. 10, no. 2, p. 162–171, 2010.

CRAIG, R. D.; GREEN, B. N.; WALDRON, J. D. Application of high resolution mass spectrometry in organic chemistry. **Chimia**, vol. 17, no. 2, p. 33–42, 1963.

CRANK, J.; PARK, G. S. **Diffusion in polymers**. London and New York: Academic Press, 1968.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1975.

CRISTALE, J.; ARAGAO BELE, T. G.; LACORTE, S.; MARCHI, M. R. Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city. **Environmental Pollution**, vol. 237, p. 695–703, 2018.

DASS, C. **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

DITORO, D. M.; ZARBA, C. S.; HANSEN, D. J.; BERRY, W. J.; SWARTZ, R. C.; COWAN, C. E.; PAVLOU, S. P.; ALLEN, H. E.; THOMAS, N. A.; PAQUIN, P. R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic-chemicals using equilibrium partitioning. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 10, no. 12, p. 1541–1583, 1991.

DUAN, C.; SHEN, Z.; WU, D.; GUAN, Y. Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, vol. 30, no. 10, p. 1568–1574, 2011.

EU. EU Water Framework Directive - Environment - European Commission. 2021. Disponível em: https://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html.

EU. European Union - Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Current consolidated version: 20/11/2014. **Official Journal**, 2014.

FEQG. Canadian Environmental Protection Act, 1999 Federal Environmental Quality Guidelines Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). **Federal Environmental Quality Guidelines**, 2013.

FIEDLER, H. Persistent organic pollutants - chemical identity and properties. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 102, no. 1, p. 45–49, 2000.

FRANCISCO, A. P.; NARDOCCI, A. C.; TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; ASSUNCAO, J. V. Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment. **Atmospheric Pollution Research**, vol. 8, no. 5, p. 979–987, 2017.

FRANKLIN, R. L. **Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do Reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo**. 2010. IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2010.

GEORGE, S. C.; THOMAS, S. Transport phenomena through polymeric systems. **Progress in Polymer Science**, vol. 26, no. 6, p. 985–1017, 2001.

GEORGE, T. S.; VLAHOS, P.; HAMER, T.; HELM, P.; WILFORD, B. A rapidly equilibrating, thin film, passive water sampler for organic contaminants;

characterization and field testing. **Environmental Pollution**, vol. 159, no. 2, p. 481–486, 2011.

GILBERT, D.; WITT, G.; SMEDES, F.; MAYER, P. Polymers as Reference Partitioning Phase: Polymer Calibration for an Analytically Operational Approach To Quantify Multimedia Phase Partitioning. **Analytical Chemistry**, vol. 88, no. 11, p. 5818–5826, 2016.

GODAGE, N. H.; GIONFRIDDO, E. A critical outlook on recent developments and applications of matrix compatible coatings for solid phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 111, p. 220–228, 2019.

GU, C.; JIANG, X.; JU, X.; YU, G.; BIAN, Y. QSARs for the toxicity of polychlorinated dibenzofurans through DFT-calculated descriptors of polarizabilities, hyperpolarizabilities and hyper-order electric moments. **Chemosphere**, vol. 67, no. 7, p. 1325–1334, 2007.

HARNER, T.; FARRAR, N. J.; SHOEIB, M.; JONES, K. C.; GOBAS, F. Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, no. 11, p. 2486–2493, 2003.

HAWKER, D. W. MODELING THE RESPONSE OF PASSIVE SAMPLERS TO VARYING AMBIENT FLUID CONCENTRATIONS OF ORGANIC CONTAMINANTS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 29, no. 3, p. 591–596, 2010.

HAWKER, D. W.; CONNELL, D. W. Octanol water partition-coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. **Environmental Science & Technology**, vol. 22, no. 4, p. 382–387, 1988.

HELOU, L. C.; SILVA, L. G. Estudo de operação do reservatório de Guarapiranga. **Revista DAE**, vol. 48, no. 151, p. 29–47, Jun. 1988.

HOMBERGER, E.; REGGIANI, G.; SAMBETH, J.; WIPF, H. K. Seveso accident - its nature, extent and consequences. **Annals of Occupational Hygiene**, vol. 22, no. 4, p. 327–370, 1979.

HU, J. W.; ERIKSSON, L.; BERGMAN, A.; JAKOBSSON, E.; KOLEHMAINEN, E.; KNUUTINEN, J.; SUONTAMO, R.; WEI, X. H. Molecular orbital studies on brominated diphenyl ethers. Part II - reactivity and quantitative structure - activity (property) relationships. **Chemosphere**, vol. 59, no. 7, p. 1043–1057, 2005a.

HU, J. W.; ERIKSSON, L.; BERGMAN, A.; KOLEHMAINEN, E.; KNUUTINEN, J.; SUONTAMO, R.; WEI, X. H. Molecular orbital studies on brominated diphenyl ethers. Part I - conformational properties. **Chemosphere**, vol. 59, no. 7, p. 1033–1041, 2005b.

HUCKINS, J. N.; MANUWEERA, G. K.; PETTY, J. D.; MACKAY, D.; LEBO, J. A. Lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organic contaminants in water. **Environmental Science & Technology**, vol. 27, no. 12, p. 2489–2496, 1993.

HUCKINS, J. N.; PETTY, J. D.; BOOIJ, K. **Monitors of organic chemicals in the environment: Semipermeable membrane devices**. Boston: Springer, 2006.

HUCKINS, J. N.; PETTY, J. D.; LEBO, J. A.; ALMEIDA, F. V.; BOOIJ, K.; ALVAREZ, D. A.; CLARK, R. C.; MOGENSEN, B. B. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. **Environmental Science & Technology**, vol. 36, no. 1, p. 85–91, 2002.

HUCKINS, J. N.; TUBERGEN, M. W.; MANUWEERA, G. K. Semipermeable-membrane devices containing model lipid - A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration

potential. **Chemosphere**, vol. 20, no. 5, p. 533–552, 1990.

ISO. **ISO 5667-23:2011 - Water quality — Sampling — Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters**. Suíça: International Organization for Standardization, 2011.

ISO. **ISO Guide 17034:2016 - General requirements for the competence of reference material producers**. Suíça: International Organization for Standardization, 2016.

JINHUI, L.; YUAN, C.; WENJING, X. Polybrominated diphenyl ethers in articles: a review of its applications and legislation. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 24, no. 5, p. 4312–4321, 2017.

JONKER, M. T. O.; MUIJS, B. Using solid phase micro extraction to determine salting-out (Setschenow) constants for hydrophobic organic chemicals. **Chemosphere**, vol. 80, no. 3, p. 223–227, 2010.

JOSEFSSON, S.; KARLSSON, O. M.; MALMAEUS, J. M.; CORNELISSEN, G.; WIBERG, K. Structure-related distribution of PCDD/Fs, PCBs and HCB in a river-sea system. **Chemosphere**, vol. 83, no. 2, p. 85–94, 2011.

JOYCE, A. S.; BURGESS, R. M. Using performance reference compounds to compare mass transfer calibration methodologies in passive samplers deployed in the water column. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 37, no. 8, p. 2089–2097, 2018.

KHAIRY, M. A.; LOHMANN, R. Assessing Benthic Bioaccumulation of Polychlorinated Dioxins/Furans and Polychlorinated Biphenyls in the Lower Passaic River (NJ, USA) Based on In Situ Passive Sampling. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 39, no. 6, p. 1174–1185, 2020.

KHAIRY, M. A.; LOHMANN, R. Using Polyethylene Passive Samplers to Study

the Partitioning and Fluxes of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Urban River. **Environmental Science and Technology**, vol. 51, no. 16, p. 9062–9071, 2017.

KINGSTON, J. K.; GREENWOOD, R.; MILLS, G. A.; MORRISON, G. M.; PERSSON, L. B. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. **Journal of Environmental Monitoring**, vol. 2, no. 5, p. 487–495, 2000.

KRAAIJ, R.; MAYER, P.; BUSSER, F. J. M.; BOLSCHER, M. V.; SEINEN, W.; TOLLS, J. Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work - A data analysis. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, no. 2, p. 268–274, 2003.

KROENKE, A. A.; JURKUTAT, A.; SCHLINGMANN, M.; POULAIN, T.; NUECHTER, M.; HILBERT, A.; KIVIRANTA, H.; KOERNER, A.; VOGEL, M.; SOEDER, O.; BORNEHAG, C. G.; KIESS, W. Persistent organic pollutants in pregnant women potentially affect child development and thyroid hormone status. **Pediatric Research**, 2021.

LANDERS, J. P.; BUNCE, N. J. The Ah receptor and the mechanism of dioxin toxicity. **Biochemical Journal**, vol. 276, no. 2, p. 273–287, 1991.

LANDI, M. T.; CONSONNI, D.; PATTERSON, D. G.; NEEDHAM, L. L.; LUCIER, G.; BRAMBILLA, P.; CAZZANIGA, M. A.; MOCARELLI, P.; PESATORI, A. C.; BERTAZZI, P. A.; CAPORASO, N. E. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin plasma levels in seveso 20 years after the accident. **Environmental Health Perspectives**, vol. 106, no. 5, p. 273–277, 1998.

LLOMPART, M.; CELEIRO, M.; GARCIA-JARES, C.; DAGNAC, T. Environmental applications of solid-phase microextraction. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, vol. 112, p. 1–12, 2019.

LOBPREIS, T.; VRANA, B.; DOMINIAK, E.; DERCOVA, K.; MILLS, G. A.; GREENWOOD, R. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher (TM) passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, vol. 153, no. 3, p. 706–710, 2008.

LOHMANN, R. Critical Review of Low-Density Polyethylene's Partitioning and Diffusion Coefficients for Trace Organic Contaminants and Implications for Its Use As a Passive Sampler. **Environmental Science & Technology**, vol. 46, no. 2, p. 606–618, 2012.

LOHMANN, R.; BOOIJ, K.; SMEDES, F.; VRANA, B. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 19, no. 6, p. 1885–1895, 2012.

MACDONALD, R. W.; BARRIE, L. A.; BIDLEMAN, T. F.; DIAMOND, M. L.; GREGOR, D. J.; SEMKIN, R. G.; STRACHAN, W. M. J.; LI, Y. F.; WANIA, F.; ALAEE, M.; ALEXEEVA, L. B.; BACKUS, S. M.; BAILEY, R.; BEWERS, J. M.; GOBEIL, C.; HALSALL, C. J.; HARNER, T.; HOFF, J. T.; JANTUNEN, L. M. M.; ... YUNKER, M. B. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. **Science of the Total Environment**, vol. 254, no. 2–3, p. 93–234, 2000.

MAQBOOL, F.; MOSTAFALOU, S.; BAHADAR, H.; ABDOLLAHI, M. Review of endocrine disorders associated with environmental toxicants and possible involved mechanisms. **Life Sciences**, vol. 145, p. 265–273, 2016.

MARTIN, A.; MARGOUM, C.; RANDON, J.; COQUERY, M. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. **Talanta**, vol. 160, p. 306–313, 2016.

MARTIN, H.; PATTERSON, B. M.; DAVIS, G. B. Field trial of contaminant

groundwater monitoring: Comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, no. 7, p. 1360–1364, 2003.

MARTINEZ, A.; AWAD, A. M.; HERKERT, N. J.; HORNBUCKLE, K. C. Determination of PCB fluxes from Indiana Harbor and Ship Canal using dual-deployed air and water passive samplers. **Environmental Pollution**, vol. 244, p. 469–476, 2019.

MARUYA, K. A.; ZENG, E. Y.; TSUKADA, D.; BAY, S. M. A passive sampler based on solid-phase microextraction for quantifying hydrophobic organic contaminants in sediment pore water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 28, no. 4, p. 733–740, 2009.

MIEGE, C.; MAZZELLA, N.; ALLAN, I.; DULIO, V.; SMEDES, F.; TIXIER, C.; VERMEIRSEN, E.; BRANT, J.; O'TOOLE, S.; BUDZINSKI, H.; GHESTEM, J.; STAUB, P.; LARDY-FONTAN, S.; GONZALEZ, J.; COQUERY, M.; VRANA, B. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, vol. 8, p. 20–26, 2015.

MILLERO, F. J.; HUANG, F. The density of seawater as a function of salinity (5 to 70 g kg⁻¹) and temperature (273.15 to 363.15 K). **Ocean Science**, vol. 5, no. 2, p. 91–100, 2009.

MMA. **Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos. Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo**. Brasília - DF: Ministério do Meio Ambiente, 2013.

MOLINSPIRATION. Molinspiration Cheminformatics web services. 2020. Disponível em: <https://www.molinspiration.com/>. Acesso em: 21 nov. 2020.

MONTEYNE, E.; ROOSE, P.; JANSSEN, C. R. Application of a silicone rubber

passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. **Chemosphere**, vol. 91, no. 3, p. 390–398, 2013.

MREMA, E. J.; RUBINO, F. M.; BRAMBILLA, G.; MORETTO, A.; TSATSAKIS, A. M.; COLOSIO, C. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. **Toxicology**, vol. 307, p. 74–88, 2013.

NWQMS. Guidelines for water quality management. Water quality Australia. 2021. Disponível em: <https://www.waterquality.gov.au/guidelines>.

PATANDIN, S.; DAGNELIE, P. C.; MULDER, P. G. H.; DE COUL, E. O.; VAN DER VEEN, J. E.; WEISGLAS-KUPERUS, N.; SAUER, P. J. J. Dietary exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins from infancy until adulthood: A comparison between breast-feeding, toddler, and longterm exposure. **Environmental Health Perspectives**, vol. 107, no. 1, p. 45–51, 1999.

PAWLISZYN, J.; ARTHUR, C. L. Solid-phase microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, vol. 62, no. 19, p. 2145–2148, 1990.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, vol. 24, p. 390–398, 2001.

PINTADO-HERRERA, M. G.; LARA-MARTIN, P. A.; GONZALEZ-MAZO, E.; ALLAN, I. J. Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer water partition coefficients for emerging contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 35, no. 9, p. 2162–2172, 2016.

REICHENBERG, F.; MAYER, P. Two complementary sides of bioavailability: Accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 25, no. 5, p. 1239–1245, 2006.

REYNIER, A.; DOLE, P.; HUMBEL, S.; FEIGENBAUM, A. Diffusion coefficients

of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 82, no. 10, p. 2422–2433, 2001.

ROACH, A. C.; MULLER, R.; KOMAROVA, T.; SYMONS, R.; STEVENSON, G. J.; MUELLER, J. F. Using SPMDs to monitor water column concentrations of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in Port Jackson (Sydney Harbour), Australia. **Chemosphere**, vol. 75, no. 9, p. 1243–1251, 2009.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, P.; GARCÍA ALONSO, J. I. Mass Spectrometry | Isotope Dilution Mass Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)**. Oxford: Elsevier, p. 411–420, 2019.

RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; KLANOVA, J. Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 116, no. 3, p. 1803–1810, 2010.

RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; KLANOVA, J.; BOOIJ, K.; HOLOUBEK, I. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. **Chemosphere**, vol. 68, no. 7, p. 1344–1351, 2007.

RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; KOBLIZKOVA, M.; KLANOVA, J. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. **Environmental Science & Technology**, vol. 44, no. 1, p. 362–367, 2010.

SABALIUNAS, D.; SODERGREN, A. Uptake of organochlorine pesticides by solvent-filled cellulose and polyethylene membranes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 35, no. 2, p. 150–155, 1996.

SABESP. Da geração de energia elétrica ao abastecimento público: conheça a história do Sistema Rio Grande. 2017. Disponível em:

<http://site.sabesp.com.br/site/imprensa/noticias-detalle.aspx?secaold=65&id=7465>.

SACKS, V. P.; LOHMANN, R. Freely dissolved PBDEs in water and porewater of an urban estuary. **Environmental Pollution**, vol. 162, p. 287–293, 2012.

SALEEM, M.; ASFOUR, A. F. A.; DEKEE, D.; HARRISON, B. Diffusion of organic penetrants through low-density polyethylene (LDPE) films - effect of size and shape of the penetrant molecules. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 37, no. 3, p. 617–625, 1989.

SÃO PAULO. Constituição Estadual de 05 de outubro de 1989 - Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. **Diário Oficial - Executivo**, p. 1, 1989.

SÃO PAULO. Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977 - Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 e dá providências correlatas. **Diário Oficial Estado de São Paulo**, 1977.

SÃO PAULO. Lei nº 16.337, de 14 de dezembro de 2016 - Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos - PERH e dá providências correlatas. **Diário Oficial - Executivo**, p. 1, 2016.

SCHECTER, A.; CRAMER, P.; BOGGESS, K.; STANLEY, J.; PAPKE, O.; OLSON, J.; SILVER, A.; SCHMITZ, M. Intake of dioxins and related compounds from food in the US population. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A**, vol. 63, no. 1, p. 1–18, 2001.

SCHECTER, A.; PAVUK, M.; PAPKE, O.; RYAN, J. J.; BIRNBAUM, L.; ROSEN, R. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US mothers' milk. **Environmental Health Perspectives**, vol. 111, no. 14, p. 1723–1729, 2003.

SILVA-BARNI, M. F.; SMEDES, F.; FILLMANN, G.; MIGLIORANZA, K. S. B. Passive sampling of pesticides and polychlorinated biphenyls along the Quequen

Grande River watershed, Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 38, no. 2, p. 340–349, 2019.

SILVA, C. R.; KELTERER, K.; SOUZA, C. A. M.; NIWA, N. A.; TOMINAGA, M. Y.; MASINI, J. C. A simplified and efficient manual fractionation procedure for the simultaneous determination of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in environmental samples. 2018. **38° International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants** [...]. Cracóvia: Dioxin, 2018.

SILVA, C. R.; TAKEDA, S. H. K.; KUNO, R.; OLIVEIRA, I. F.; LAMPARELLI, M. C.; DEUS, A. C. C. R.; SATO, M. I. Z.; TOMINAGA, M. Y. Assessment of PCB contamination in fish from Rio Grande Reservoir of São Paulo State, Brazil. **Organohalogen Compounds**, vol. 81, p. 151–154, 2019. Disponível em: <https://dioxin20xx.org/wp-content/uploads/pdfs/2019/1042.pdf>

SMEDES, F. Silicone-water partition coefficients determined by cosolvent method for chlorinated pesticides, musks, organo phosphates, phthalates and more. **Chemosphere**, vol. 210, p. 662–671, 2018.

SMEDES, F. SSP silicone-, lipid- and SPMD-water partition coefficients of seventy hydrophobic organic contaminants and evaluation of the water concentration calculator for SPMD. **Chemosphere**, vol. 223, p. 748–757, 2019.

SMEDES, F.; BOOIJ, K. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. **ICES Techniques in Marine Environmental Sciences**, vol. 52, 20p., 2012.

SMEDES, F.; GEERTSMA, R. W.; VAN DER ZANDE, T.; BOOIJ, K. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. **Environmental Science & Technology**, vol. 43, no. 18, p. 7047–7054, 2009.

SMEDES, F. Sampling and partition of neutral organic contaminants in surface waters with regard to legislation, environmental-quality and flux estimations. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, vol. 57, no. 3, p. 215–229, 1994.

STELLMAN, J. M.; STELLMAN, S. D.; CHRISTIAN, R.; WEBER, T.; TOMASALLO, C. The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam. **Nature**, vol. 422, no. 6933, p. 681–687, 2003.

STOCKHOLM CONVENTION. Stockholm Convention - Home page. 2020. Disponível em: <http://pops.int/>. Acesso em: 9 set. 2020.

STUER-LAURIDSEN, Frank. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. **Environmental Pollution**, vol. 136, no. 3, p. 503–524, 2005.

TAYLOR, A. C.; FONES, G. R.; VRANA, B.; MILLS, G. A. Applications for Passive Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Water - A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 51, no. 1, p. 20–54, 2019.

TCACIUC, A. P.; APELL, J. N.; GSCHWEND, P. M. Modeling the transport of organic chemicals between polyethylene passive samplers and water in finite and infinite bath conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 34, no. 12, p. 2739–2749, 2015.

TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; MELO, J. P.; NIWA, N. A.; PLASCAK, D.; SOUZA, C. A. M.; SATO, M. I. Z. PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in Sao Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan. **Science of the Total Environment**, vol. 571, p. 323–331, 2016.

TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; SOUZA, C. A. M.; NIWA, N. A.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. PBDE levels in sediment samples from São Paulo State,

Brazil. **Organohalogen Compounds**, vol. 81, p. 514–517, 2019. Disponível em: <https://dioxin20xx.org/wp-content/uploads/pdfs/2019/1138.pdf>

TÖRNKVIST, A.; GLYNN, A.; AUNE, M.; DARNERUD, P. O.; ANKARBERG, E. H. PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005 – Levels and dietary intake estimations. **Chemosphere**, vol. 83, no. 2, p. 193–199, 2011.

TSUKIMORI, K.; TOKUNAGA, S.; SHIBATA, S.; UCHI, H.; NAKAYAMA, D.; LSHIMAM, T.; NAKANO, H.; WAKE, N.; YOSHIMURA, T.; FURUE, M. Long-term effects of polychlorinated biphenyls and dioxins on pregnancy outcomes in women affected by the Yusho incident. **Environmental Health Perspectives**, vol. 116, no. 5, p. 626–630, 2008.

TSUKIMORI, K.; UCHI, H.; TOKUNAGA, S.; YASUKAWA, F.; CHIBA, T.; KAJIWARA, J.; HIRATA, T.; FURUE, M. Blood levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in Yusho mothers and their descendants: Association with fetal Yusho disease. **Chemosphere**, vol. 90, no. 5, p. 1581–1588, 2013.

TUCCA, F.; MOYA, H.; BARRA, R. Ethylene vinyl acetate polymer as a tool for passive sampling monitoring of hydrophobic chemicals in the salmon farm industry. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 88, no. 1–2, p. 174–179, 2014.

UNEP. **Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Mediterranean regional report**. Geneva: United Nations Environment Program Chemicals, 2003.

UNEP. **Risk profile on hexabromobiphenyl. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.3**. Geneva: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee, 2006.

US EPA. **Method 1614A: Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil,**

Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS. Washington, D.C.: National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), 2010a.

US EPA. **Method 1668C: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.** Washington, D.C.: National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), 2010b.

US EPA. National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table | US EPA. **United States Environment Protection Agency**, 2021a. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>.

US EPA. Risk Assessment. **United States Environment Protection Agency**, 2021b. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk>.

US EPA. Summary of the Clean Water Act | Laws & Regulations | US EPA. **United States Environment Protection Agency**, 2021c. Disponível em: <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act>.

US EPA. **SW-846 Test Method 8000D: Determinative Chromatographic Separations.** Washington, D.C.: Hazardous Waste Test Methods / SW-846, 2018.

US EPA. **SW-846 Test Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS).** Washington, D.C.: Hazardous Waste Test Methods / SW-846, 2007.

US EPA. Water Quality Criteria. **United States Environment Protection Agency**, 2021d. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc>.

VALDERRAMA, J. F. N.; BAEK, K.; MOLINA, F. J.; ALLAN, I. J. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. **Environmental Science-Processes & Impacts**, vol. 18, no. 1, p. 87–94, 2016.

VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.; BOSVELD, Albertus T.C.; BRUNSTRÖM, B.; COOK, P.; FEELEY, M.; GIESY, J. P.; HANBERG, A.; HASEGAWA, R.; KENNEDY, S. W.; KUBIAK, T.; LARSEN, J. C.; VAN LEEUWEN, F. X. R.; LIEM, A. K. D.; NOLT, C.; PETERSON, R. E.; POELLINGER, L.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; ... ZACHAREWSKI, T. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. **Environmental Health Perspectives**, vol. 106, no. 12, p. 775–792, 1998.

VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L. S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R. E. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. **Toxicological Sciences**, vol. 93, no. 2, p. 223–241, 2006.

VERHAGEN, R.; O'MALLEY, E.; SMEDES, F.; MUELLER, J. F.; KASERZON, S. Calibration parameters for the passive sampling of organic UV filters by silicone; diffusion coefficients and silicone-water partition coefficients. **Chemosphere**, vol. 223, p. 731–737, 2019.

VRANA, B.; MILLS, G. A.; ALLAN, I. J.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G.; GREENWOOD, R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, vol. 24, no. 10, p. 845–868, 2005.

VRANA, B.; PASCHKE, A.; POPP, P. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, vol. 144, no. 1, p. 296–307,

2006.

VRANA, B.; POPP, P.; PASCHKE, A.; SCHUURMANN, G. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. **Analytical Chemistry**, vol. 73, no. 21, p. 5191–5200, 2001.

VRANA, B.; RUSINA, T.; OKONSKI, K.; PROKES, R.; CARLSSON, P.; KOPP, R.; SMEDES, F. Chasing equilibrium passive sampling of hydrophobic organic compounds in water. **Science of the Total Environment**, vol. 664, p. 424–435, 2019.

WANIA, F.; MACKAY, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. **Environmental Science & Technology**, vol. 30, no. 9, p. A390–A396, 1996.

WARREN, J. K.; VLAHOS, P.; SMITH, R.; TOBIAS, C. Investigation of a new passive sampler for the detection of munitions compounds in marine and freshwater systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 37, no. 7, p. 1990–1997, 2018.

WATERS CORPORATION. Dioxins, how and why do we analyse them? 2007. Disponível em: https://www.waters.com/waters/pt_BR/Dioxins-and-Furans-Analysis/.

WERNER, I.; HITZFELD, B. 50 Years of Ecotoxicology since Silent Spring - A Review. **Gaia-Ecological Perspectives for Science and Society**, vol. 21, no. 3, p. 217–224, 2012.

WHITE, S. S.; BIRNBAUM, L. An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-Like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology. **Journal of Environmental Science and Health Part C - Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews**, vol. 27, no. 4, p. 197–211, 2009.

WILCOCKSON, J. B.; GOBAS, F. A. P. Thin-film solid-phase extraction to

measure fugacities of organic chemicals with low volatility in biological samples.

Environmental Science & Technology, vol. 35, no. 7, p. 1425–1431, 2001.

WYRZYKOWSKA-CERADINI, B.; GULLETT, B. K.; TABOR, D.; TOUATI, A. Waste combustion as a source of ambient air polybrominated diphenylethers (PBDEs).

Atmospheric Environment, vol. 45, no. 24, p. 4008–4014, 2011.

YATES, K.; DAVIES, I.; WEBSTER, L.; POLLARD, P.; LAWTON, L.; MOFFAT, C. Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase.

Journal of Environmental Monitoring, vol. 9, no. 10, p. 1116–1121, 2007.

YATES, K.; POLLARD, P.; DAVIES, I.; WEBSTER, L.; MOFFAT, C. Silicone rubber passive samplers for measuring pore water and exchangeable concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in sediments. **Science of the Total Environment**, vol. 463, p. 988–996, 2013.

ZABIEGALA, B.; KOT-WASIK, A.; URBANOWICZ, M.; NAMIESNIK, J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 396, no. 1, p. 273–296, 2010.

ZHAO, W.; CAI, M.; ADELMAN, D.; KHAIRY, M.; AUGUST, P.; LOHMANN, R. Land-use-based sources and trends of dissolved PBDEs and PAHs in an urbanized watershed using passive polyethylene samplers. **Environmental Pollution**, vol. 238, p. 573–580, 2018.

APÊNDICES

Apêndice A – Lista dos congêneres analisados nas amostras

Congêneres	Nome usual	Número CAS
PCDDs e PCDFs		
2,3,7,8 - Tetraclorodibenzofurano	2,3,7,8-TCDF	51207-31-9
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6
2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano	2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9
2,3,4,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4
1,2,3,4,7,8,9-Heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7
1,2,3,4,5,6,7,8-Octaclorodibenzofurano	OCDF	39001-02-0
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	2,3,7,8-TCDD	1746-01-6
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9
1,2,3,4,5,6,7,8-Octaclorodibenzo-p-dioxina	OCDD	3268-87-9
PCBs indicadores		
2,4,4'-Triclorobifenila	PCB-28	7012-37-5
2,2',5,5'-Tetraclorobifenila	PCB-52	35693-99-3
2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila	PCB-101	37680-73-2
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenila	PCB-118	31508-00-6
2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenila	PCB-138	35065-28-2
2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila	PCB-153	35065-27-1
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenila	PCB-180	35065-29-3
dl-PCBs (dioxin-like PCBs)		
3,3',4,4'-Tetraclorobifenila	PCB-77	32598-13-3
3,4,4',5-Tetraclorobifenila	PCB-81	70362-50-4
2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenila	PCB-105	32598-14-4
2,3,4,4',5-Pentaclorobifenila	PCB-114	74472-37-0
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenila	PCB-118	31508-00-6
2',3,4,4',5-Pentaclorobifenila	PCB-123	65510-44-3
3,3',4,4',5-Pentaclorobifenila	PCB-126	57465-28-8
2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenila	PCB-156	38380-08-4
2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenila	PCB-157	69782-90-7

(continua)

(continuação)

Congêneres	Nome usual	Número CAS
2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila	PCB-167	52663-72-6
3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila	PCB-169	32774-16-6
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenila	PCB-189	39635-31-9
PBDEs		
2,2',4-Tribromodifenil éter	PBDE-17	147217-75-2
2,4,4'-Tribromodifenil éter	PBDE-28	41318-75-6
2,2',4,4'-Tetrabromodifenil éter	PBDE-47	5436-43-1
2,2',4,5'-Tetrabromodifenil éter	PBDE-49	243982-82-3
2,3',4,4'-Tetrabromodifenil éter	PBDE-66	189084-61-5
2,3',4',6-Tetrabromodifenil éter	PBDE-71	189084-62-6
3,3',4,4'-Tetrabromodifenil éter	PBDE-77	93703-48-1
2,2',3,4,4'-Pentabromodifenil éter	PBDE-85	182346-21-0
2,2',4,4',5-Pentabromodifenil éter	PBDE-99	60348-60-9
2,2',4,4',6-Pentabromodifenil éter	PBDE-100	189084-64-8
2,3',4,4',6-Pentabromodifenil éter	PBDE-119	189084-66-0
3,3',4,4',5-Pentabromodifenil éter	PBDE-126	366791-32-4
2,2',3,4,4',5'-Hexabromodifenil éter	PBDE-138	182677-30-1
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodifenil éter	PBDE-153	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodifenil éter	PBDE-154	207122-15-4
2,3,3',4,4',5-Hexabromodifenil éter	PBDE-156	405237-85-6
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodifenil éter	PBDE-183	207122-16-5
2,2',3,4,4',6',6'-Heptabromodifenil éter	PBDE-184	189084-68-2
2,3,3',4,4',5',6-Heptabromodifenil éter	PBDE-191	446255-30-7
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodifenil éter	PBDE-209	1163-19-5
PBB		
2,2',4,4',5,5'- Hexabromobifenila	PBB-153	59080-40-9

Apêndice B – Padrões utilizados como padrão de amostragem (compostos referência de desempenho – PRCs), adicionados às membranas antes da exposição em campo

PCBs

PCB-1

PCB-3

PCB-10

PCB-14

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-31

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-60

PCB-104

PCB-155

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-127

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-159

Apêndice C – Padrões internos isotopicamente marcados com carbono-13, adicionados às amostras antes da extração

PCDD/Fs	PCBs (para membranas)	PCBs (para outras matrizes)	PBDEs
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-1	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-28	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-28
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-3	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-52	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-47
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-101	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-99
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-15	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-28	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-153	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-126
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-54	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-180	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-153
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-77	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-77	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-154
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-81	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-81	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-183
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-104	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-105	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-209
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-105	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-114	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-111	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-118	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-114	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-123	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-118	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-126	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-123	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-156	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-126	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-157	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-155	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-167	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-156	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-169	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-157	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-189	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-167		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-169		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-189		

Apêndice D – Padrões internos isotopicamente marcados com carbono-13, adicionados às amostras antes da injeção

PCDD/Fs	PCBs (para membranas)	PCBs (para outras matrizes)	PBDEs
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-70	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-79
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-52	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-111	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-138
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-101	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-170	$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-206
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-194		

Apêndice E. Tempos de retenção, padrões de extração e injeção referência para quantificação

PCDD/Fs	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Compostos nativos			
2,3,7,8-TCDF	28,69	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	
1,2,3,7,8-PeCDF	32,77	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	
2,3,4,7,8-PeCDF	33,98	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	37,41	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	37,59	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	38,42	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	39,78	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	41,41	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	43,99	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
OCDF	47,50	¹³ C ₁₂ -OCDD	
2,3,7,8-TCDD	29,20	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	
1,2,3,7,8-PeCDD	34,15	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	38,49	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	38,65	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	39,01	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	42,94	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
OCDD	46,96	¹³ C ₁₂ -OCDD	
Padrões de extração			
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	28,68		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	32,76		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	37,58		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	41,40		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	29,19		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	34,13		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	38,63		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	42,93		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
¹³ C ₁₂ -OCDD	46,94		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
Padrões de injeção			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	28,60		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	39,00		

^a Tempos de retenção obtidos na coluna VFX-ms (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) utilizando as condições cromatográficas descritas na tabela 5.4.

PCBs (para membranas)	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Compostos nativos			
PCB-28	17,70	¹³ C ₁₂ -PCB-28	
PCB-52	19,18	¹³ C ₁₂ -PCB-54	
PCB-101	24,70	¹³ C ₁₂ -PCB-111	
PCB-138	32,67	¹³ C ₁₂ -PCB-126	
PCB-153	30,76	¹³ C ₁₂ -PCB-126	
PCB-180	37,63	¹³ C ₁₂ -PCB-189	
PCB-77	28,11	¹³ C ₁₂ -PCB-77	
PCB-81	27,25	¹³ C ₁₂ -PCB-81	
PCB-105	31,49	¹³ C ₁₂ -PCB-105	
PCB-114	30,14	¹³ C ₁₂ -PCB-114	
PCB-118	29,59	¹³ C ₁₂ -PCB-118	
PCB-123	29,31	¹³ C ₁₂ -PCB-123	
PCB-126	34,10	¹³ C ₁₂ -PCB-126	
PCB-156	36,90	¹³ C ₁₂ -PCB-156	
PCB-157	37,29	¹³ C ₁₂ -PCB-157	
PCB-167	35,31	¹³ C ₁₂ -PCB-167	
PCB-169	39,97	¹³ C ₁₂ -PCB-169	
PCB-189	42,50	¹³ C ₁₂ -PCB-189	
Padrões de amostragem (PRCs)			
PCB-1	10,36	¹³ C ₁₂ -PCB-1	
PCB-3	11,58	¹³ C ₁₂ -PCB-3	
PCB-10	11,93	¹³ C ₁₂ -PCB-4	
PCB-14	14,20	¹³ C ₁₂ -PCB-15	
¹³ C ₁₂ -PCB-31	17,46	¹³ C ₁₂ -PCB-28	
¹³ C ₁₂ -PCB-60	24,70	¹³ C ₁₂ -PCB-111	
PCB-104	19,66	¹³ C ₁₂ -PCB-104	
PCB-155	23,30	¹³ C ₁₂ -PCB-155	
¹³ C ₁₂ -PCB-127	31,59	¹³ C ₁₂ -PCB-105	
¹³ C ₁₂ -PCB-159	34,36	¹³ C ₁₂ -PCB-126	
Padrões de extração			
¹³ C ₁₂ -PCB-1	10,34		¹³ C ₁₂ -PCB-9
¹³ C ₁₂ -PCB-3	11,57		¹³ C ₁₂ -PCB-9
¹³ C ₁₂ -PCB-4	11,99		¹³ C ₁₂ -PCB-9
¹³ C ₁₂ -PCB-15	15,75		¹³ C ₁₂ -PCB-9
¹³ C ₁₂ -PCB-28	17,68		¹³ C ₁₂ -PCB-52
¹³ C ₁₂ -PCB-54	16,37		¹³ C ₁₂ -PCB-52
¹³ C ₁₂ -PCB-77	28,09		¹³ C ₁₂ -PCB-101

(continua)

(continuação)

PCBs (para membranas)	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Padrões de extração			
¹³ C ₁₂ -PCB-81	27,23		¹³ C ₁₂ -PCB-101
¹³ C ₁₂ -PCB-104	19,63		¹³ C ₁₂ -PCB-52
¹³ C ₁₂ -PCB-105	31,46		¹³ C ₁₂ -PCB-138
¹³ C ₁₂ -PCB-111	26,71		¹³ C ₁₂ -PCB-101
¹³ C ₁₂ -PCB-114	30,12		¹³ C ₁₂ -PCB-138
¹³ C ₁₂ -PCB-118	29,57		¹³ C ₁₂ -PCB-138
¹³ C ₁₂ -PCB-123	29,29		¹³ C ₁₂ -PCB-138
¹³ C ₁₂ -PCB-126	34,08		¹³ C ₁₂ -PCB-138
¹³ C ₁₂ -PCB-155	23,27		¹³ C ₁₂ -PCB-101
¹³ C ₁₂ -PCB-156	36,90		¹³ C ₁₂ -PCB-194
¹³ C ₁₂ -PCB-157	37,28		¹³ C ₁₂ -PCB-194
¹³ C ₁₂ -PCB-167	35,28		¹³ C ₁₂ -PCB-194
¹³ C ₁₂ -PCB-169	39,94		¹³ C ₁₂ -PCB-194
¹³ C ₁₂ -PCB-189	42,48		¹³ C ₁₂ -PCB-194
Padrões de injeção			
¹³ C ₁₂ -PCB-9	12,79		
¹³ C ₁₂ -PCB-52	19,16		
¹³ C ₁₂ -PCB-101	24,68		
¹³ C ₁₂ -PCB-138	32,65		
¹³ C ₁₂ -PCB-194	44,32		

^a Tempos de retenção obtidos na coluna HT8-PCB (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) utilizando as condições cromatográficas descritas na tabela 5.4.

PCBs (para outras matrizes)	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Compostos nativos			
PCB-28	17,70	¹³ C ₁₂ -PCB-28	
PCB-52	19,18	¹³ C ₁₂ -PCB-52	
PCB-101	24,70	¹³ C ₁₂ -PCB-101	
PCB-138	32,67	¹³ C ₁₂ -PCB-138	
PCB-153	30,76	¹³ C ₁₂ -PCB-153	
PCB-180	37,63	¹³ C ₁₂ -PCB-180	
PCB-77	28,11	¹³ C ₁₂ -PCB-77	
PCB-81	27,25	¹³ C ₁₂ -PCB-81	
PCB-105	31,49	¹³ C ₁₂ -PCB-105	
PCB-114	30,14	¹³ C ₁₂ -PCB-114	
PCB-118	29,59	¹³ C ₁₂ -PCB-118	
PCB-123	29,31	¹³ C ₁₂ -PCB-123	
PCB-126	34,10	¹³ C ₁₂ -PCB-126	
PCB-156	36,90	¹³ C ₁₂ -PCB-156	
PCB-157	37,29	¹³ C ₁₂ -PCB-157	
PCB-167	35,31	¹³ C ₁₂ -PCB-167	
PCB-169	39,97	¹³ C ₁₂ -PCB-169	
PCB-189	42,50	¹³ C ₁₂ -PCB-189	
Padrões de extração			
¹³ C ₁₂ -PCB-28	17,68		¹³ C ₁₂ -PCB-70
¹³ C ₁₂ -PCB-52	19,16		¹³ C ₁₂ -PCB-70
¹³ C ₁₂ -PCB-101	24,68		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-138	32,65		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-153	30,74		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-180	37,61		¹³ C ₁₂ -PCB-170
¹³ C ₁₂ -PCB-77	28,09		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-81	27,23		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-105	31,46		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-114	30,12		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-118	29,57		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-123	29,29		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-126	34,08		¹³ C ₁₂ -PCB-111
¹³ C ₁₂ -PCB-156	36,90		¹³ C ₁₂ -PCB-170
¹³ C ₁₂ -PCB-157	37,28		¹³ C ₁₂ -PCB-170
¹³ C ₁₂ -PCB-167	35,28		¹³ C ₁₂ -PCB-170
¹³ C ₁₂ -PCB-169	39,94		¹³ C ₁₂ -PCB-170
¹³ C ₁₂ -PCB-189	42,48		¹³ C ₁₂ -PCB-170

(continua)

(continuação)

PCBs (para outras matrizes)	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Padrões de injeção			
¹³ C ₁₂ -PCB-70	23,27		
¹³ C ₁₂ -PCB-111	26,73		
¹³ C ₁₂ -PCB-170	39,56		

^a Tempos de retenção obtidos na coluna HT8-PCB (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) utilizando as condições cromatográficas descritas na tabela 5.4.

PBDEs/PBB	Tempo de retenção (min) ^a	Padrão de extração referência	Padrão de injeção referência
Compostos nativos			
PBDE-17	9,73	¹³ C ₁₂ -PBDE-28	
PBDE-28	10,03	¹³ C ₁₂ -PBDE-28	
PBDE-47	12,04	¹³ C ₁₂ -PBDE-47	
PBDE-49	11,73	¹³ C ₁₂ -PBDE-47	
PBDE-66	12,30	¹³ C ₁₂ -PBDE-47	
PBDE-71	11,78	¹³ C ₁₂ -PBDE-47	
PBDE-77	12,73	¹³ C ₁₂ -PBDE-47	
PBDE-85	14,62	¹³ C ₁₂ -PBDE-126	
PBDE-99	13,90	¹³ C ₁₂ -PBDE-99	
PBDE-100	13,49	¹³ C ₁₂ -PBDE-100	
PBDE-119	13,63	¹³ C ₁₂ -PBDE-100	
PBDE-126	14,75	¹³ C ₁₂ -PBDE-126	
PBDE-138	16,33	¹³ C ₁₂ -PBDE-153	
PBDE-153	15,60	¹³ C ₁₂ -PBDE-153	
PBDE-154	15,04	¹³ C ₁₂ -PBDE-154	
PBDE-156	16,66	¹³ C ₁₂ -PBDE-153	
PBDE-183	17,43	¹³ C ₁₂ -PBDE-183	
PBDE-184	17,06	¹³ C ₁₂ -PBDE-183	
PBDE-191	18,00	¹³ C ₁₂ -PBDE-183	
PBDE-209	25,40	¹³ C ₁₂ -PBDE-209	
PBB-153	15,01	¹³ C ₁₂ -PBDE-153	
Padrões de extração			
¹³ C ₁₂ -PBDE-28	10,02		¹³ C ₁₂ -PBDE-79
¹³ C ₁₂ -PBDE-47	12,03		¹³ C ₁₂ -PBDE-79
¹³ C ₁₂ -PBDE-99	13,90		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-100	13,48		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-126	14,75		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-153	15,59		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-154	15,04		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-183	17,43		¹³ C ₁₂ -PBDE-138
¹³ C ₁₂ -PBDE-209	25,39		¹³ C ₁₂ -PBDE-206
Padrões de injeção			
¹³ C ₁₂ -PBDE-79	12,19		
¹³ C ₁₂ -PBDE-138	16,32		
¹³ C ₁₂ -PBDE-206	23,17		

^a Tempos de retenção obtidos na coluna Rtx-1614 (15 m x 0,25 mm x 0,10 µm) utilizando as condições cromatográficas descritas na tabela 5.4.

Apêndice F. Massas dos íons monitorados no espectrômetro de massas

Congêneres	1º Massa	2º Massa
PCDDs e PCDFs		
2,3,7,8-TCDF	303,9016 (M)	305,8987 (M+2)
1,2,3,7,8-PeCDF	339,8597 (M+2)	341,8567 (M+4)
2,3,4,7,8-PeCDF	339,8597 (M+2)	341,8567 (M+4)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	373,8208 (M+2)	375,8178 (M+4)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	373,8208 (M+2)	375,8178 (M+4)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	373,8208 (M+2)	375,8178 (M+4)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	373,8208 (M+2)	375,8178 (M+4)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,7818 (M+2)	409,7788 (M+4)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,7818 (M+2)	409,7788 (M+4)
OCDF	441,7428 (M+2)	443,7399 (M+4)
2,3,7,8-TCDD	319,8965 (M)	321,8936 (M+2)
1,2,3,7,8-PeCDD	355,8546 (M+2)	357,8516 (M+4)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	389,8156 (M+2)	391,8127 (M+4)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	389,8156 (M+2)	391,8127 (M+4)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	389,8156 (M+2)	391,8127 (M+4)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,7767 (M+2)	425,7737 (M+4)
OCDD	457,7377 (M+2)	459,7348 (M+4)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	315,9419 (M)	317,9389 (M+2)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	351,9000 (M+2)	353,8970 (M+4)
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	351,9000 (M+2)	353,8970 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	383,8639 (M)	385,8610 (M+2)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	383,8639 (M)	385,8610 (M+2)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	417,8253 (M)	419,8220 (M+2)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	417,8253 (M)	419,8220 (M+2)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	331,9368 (M)	333,9338 (M+2)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	367,8949 (M+2)	369,8919 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401,8559 (M+2)	403,8529 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	401,8559 (M+2)	403,8529 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435,8169 (M+2)	437,8140 (M+4)
¹³ C ₁₂ -OCDD	469,7780 (M+2)	471,7750 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	401,8559 (M+2)	403,8529 (M+4)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	331,9368 (M)	333,9338 (M+2)
PCBs		
PCB-1	188,0393 (M)	190,0363 (M+2)
PCB-3	188,0393 (M)	190,0363 (M+2)

(continua)

(continuação)

Congêneres	1º Massa	2º Massa
PCB-10	222,0003 (M)	223,9974 (M+2)
PCB-14	222,0003 (M)	223,9974 (M+2)
PCB-28	255,9613 (M)	257,9584 (M+2)
PCB-52	289,9224 (M)	291,9194 (M+2)
PCB-77	289,9224 (M)	291,9194 (M+2)
PCB-81	289,9224 (M)	291,9194 (M+2)
PCB-101	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-104	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-105	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-114	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-118	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-123	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-126	325,8804 (M+2)	327,8775 (M+4)
PCB-138	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-153	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-155	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-156	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-157	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-167	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-169	359,8415 (M+2)	361,8385 (M+4)
PCB-180	393,8025 (M+2)	395,7995 (M+4)
PCB-189	393,8025 (M+2)	395,7995 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-1	200,0795 (M)	202,0766 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-3	200,0795 (M)	202,0766 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-4	234,0406 (M)	236,0376 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-9	234,0406 (M)	236,0376 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-15	234,0406 (M)	236,0376 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-28	268,0016 (M)	269,9986 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-31	268,0016 (M)	269,9986 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-52	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-54	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-60	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-70	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-77	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-81	301,9626 (M)	303,9597 (M+2)
¹³ C ₁₂ -PCB-101	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-104	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)

(continua)

(continuação)

Congêneres	1º Massa	2º Massa
¹³ C ₁₂ -PCB-105	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-111	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-114	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-118	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-123	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-126	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-127	337,9207 (M+2)	339,9178 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-138	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-153	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-155	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-156	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-157	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-159	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-167	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-169	371,8817 (M+2)	373,8788 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-170	405,8428 (M+2)	407,8398 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-180	405,8428 (M+2)	407,8398 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-189	405,8428 (M+2)	407,8398 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PCB-194	439,8038 (M+2)	441,8008 (M+4)
PBDEs		
PBDE-17	405,8027 (M+2)	407,8002 (M+4)
PBDE-28	405,8027 (M+2)	407,8002 (M+4)
PBDE-47	483,7132 (M+2)	485,7111 (M+4)
PBDE-49	483,7132 (M+2)	485,7111 (M+4)
PBDE-66	483,7132 (M+2)	485,7111 (M+4)
PBDE-71	483,7132 (M+2)	485,7111 (M+4)
PBDE-77	483,7132 (M+2)	485,7111 (M+4)
PBDE-85	563,6216 (M+4)	565,6196 (M+6)
PBDE-99	563,6216 (M+4)	565,6196 (M+6)
PBDE-100	563,6216 (M+4)	565,6196 (M+6)
PBDE-119	563,6216 (M+4)	565,6196 (M+6)
PBDE-126	563,6216 (M+4)	565,6196 (M+6)
PBDE-138	641,5322 (M+4)	643,5302 (M+6)
PBDE-153	641,5322 (M+4)	643,5302 (M+6)
PBDE-154	641,5322 (M+4)	643,5302 (M+6)
PBDE-156	641,5322 (M+4)	643,5302 (M+6)
PBDE-183	721,4406 (M+6)	723,4386 (M+8)

(continua)

(continuação)

Congêneres	1º Massa	2º Massa
PBDE-184	721,4406 (M+6)	723,4386 (M+8)
PBDE-191	721,4406 (M+6)	723,4386 (M+8)
PBDE-209	799,3329 (M+8) ^a	797,3350 (M+6) ^a
¹³ C ₁₂ -PBDE-28	417,8429 (M+2)	419,8409 (M+4)
¹³ C ₁₂ -PBDE-47	497,7514 (M+4)	499,7493 (M+6)
¹³ C ₁₂ -PBDE-99	575,6619 (M+4)	577,6598 (M+6)
¹³ C ₁₂ -PBDE-100	575,6619 (M+4)	577,6598 (M+6)
¹³ C ₁₂ -PBDE-126	575,6619 (M+4)	577,6598 (M+6)
¹³ C ₁₂ -PBDE-153	655,5704 (M+6)	657,5683 (M+8)
¹³ C ₁₂ -PBDE-154	655,5704 (M+6)	657,5683 (M+8)
¹³ C ₁₂ -PBDE-183	733,4809 (M+6)	735,4788 (M+8)
¹³ C ₁₂ -PBDE-209	811,3732 (M+8) ^a	809,3752 (M+6) ^a
¹³ C ₁₂ -PBDE-79	497,7514 (M+4)	499,7493 (M+6)
¹³ C ₁₂ -PBDE-138	655,5704 (M+6)	657,5683 (M+8)
¹³ C ₁₂ -PBDE-206	731,4647 (M+6) ^a	733,4626 (M+8) ^a
PBB		
PBB-153	625,5371 (M+4)	627,5351 (M+6)

^a Utilizada a massa [M-2Br]⁺ para identificação e quantificação. A massa do íon molecular desse composto é instável na fonte de ionização devido às altas massas moleculares, e normalmente perdem 2 átomos de bromo durante a ionização, tornando a massa [M-2Br]⁺ mais abundante

Apêndice G. Concentrações utilizadas para a construção das curvas analíticas

PCDD/Fs	CS0,5 (ng/mL)	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)
2,3,7,8-TCDF	0,25	0,50	2,00	10,0	40,0	200
1,2,3,7,8-PeCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
OCDF	2,50	5,00	20,0	100	400	2000
2,3,7,8-TCDD	0,25	0,50	2,00	10,0	40,0	200
1,2,3,7,8-PeCDD	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,25	2,50	10,0	50,0	200	1000
OCDD	2,50	5,00	20,0	100	400	2000
Padrões de extração						
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200	200
Padrões de injeção						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100	100

Curva analítica adquirida preparada por Wellington Laboratories (Catalog number: EPA-1613CVS)

PCBs (para membranas)	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)	CS6 (ng/mL)
PCB-28	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-52	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-101	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-138	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-153	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-180	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-77	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-81	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-105	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-114	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-118	1,00	4,00	20,0	80,0	400	800
PCB-123	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-126	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-156	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-157	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-167	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-169	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-189	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
Padrões de amostragem (PRCs)						
PCB-1	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-3	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-10	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-14	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
¹³ C ₁₂ -PCB-31	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
¹³ C ₁₂ -PCB-60	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-104	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
PCB-155	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
¹³ C ₁₂ -PCB-127	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
¹³ C ₁₂ -PCB-159	0,50	2,00	10,0	40,0	200	400
Padrões de extração						
¹³ C ₁₂ -PCB-1	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-3	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-4	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-15	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-28	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-54	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-77	50	50	50	50	50	50

(continua)

(continuação)

PCBs (para membranas)	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)	CS6 (ng/mL)
¹³ C ₁₂ -PCB-81	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-104	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-105	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-111	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-114	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-118	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-123	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-126	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-155	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-156	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-157	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-167	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-169	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-189	50	50	50	50	50	50
Padrões de injeção						
¹³ C ₁₂ -PCB-9	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-52	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-101	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-138	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -PCB-194	50	50	50	50	50	50

Curva analítica preparada em laboratório

PCBs (para outras matrizes)	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)	CS6 (ng/mL)
PCB-28	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-52	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-101	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-138	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-153	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-180	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-77	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-81	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-105	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-114	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-118	0,5	2,5	10	50	200	1000
PCB-123	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-126	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-156	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-157	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-167	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-169	0,1	0,5	2	10	40	200
PCB-189	0,1	0,5	2	10	40	200
Padrões de extração						
¹³ C ₁₂ -PCB-28	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-52	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-101	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-138	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-153	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-180	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-77	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-81	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-105	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-114	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-118	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-123	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-126	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-156	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-157	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-167	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-169	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-189	10	10	10	10	10	10

(continua)

(continuação)

PCBs (para outras matrizes)	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)	CS6 (ng/mL)
Padrões de injeção						
¹³ C ₁₂ -PCB-70	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-111	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -PCB-170	10	10	10	10	10	10

Curva analítica adquirida preparada por Wellington Laboratories (Catalog number: WM48-CVS)

PBDEs / PBB	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)
PBDE-17	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-28	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-47	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-49	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-66	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-71	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-77	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-85	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-99	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-100	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-119	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-126	1,0	5,0	20	100	400
PBDE-138	2,0	10	40	200	800
PBDE-153	2,0	10	40	200	800
PBDE-154	2,0	10	40	200	800
PBDE-156	2,0	10	40	200	800
PBDE-183	2,0	10	40	200	800
PBDE-184	2,0	10	40	200	800
PBDE-191	2,0	10	40	200	800
PBDE-209	5,0	25	100	500	2000
PBB-153	2,0	10	40	200	800
Padrões de extração					
¹³ C ₁₂ -PBDE-28	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-47	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-99	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-126	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-153	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -PBDE-154	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -PBDE-183	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -PBDE-209	200	200	200	200	200
Padrões de injeção					
¹³ C ₁₂ -PBDE-79	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -PBDE-138	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -PBDE-206	500	500	500	500	500

Curva analítica adquirida preparada por Wellington Laboratories (Catalog number: BDE-CVS-G)

Apêndice H. Coeficientes de difusão medidos para os três polímeros com seus respectivos erros padrão

Composto	log D_p ($m^2 s^{-1}$ à 20°C)					
	SR (Altesil)	s	SR (Kinner)	s	EVA	s
2,3,7,8-TCDD	-10,31	0,01	-10,44	0,03	-12,56	0,01
1,2,3,7,8-PeCDD	-10,37	0,01	-10,51	0,03	-12,64	0,01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-10,40	0,01	-10,56	0,04	-12,72	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-10,43	0,004	-10,57	0,04	-12,75	0,02
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-10,42	0,01	-10,57	0,04	-12,76	0,02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-10,42	0,005	-10,60	0,04	-12,80	0,001
OCDD	-10,41	0,02	-10,64	0,03	-13,00	0,02
2,3,7,8-TCDF	-10,28	0,004	-10,46	0,03	-12,61	0,02
1,2,3,7,8-PeCDF	-10,34	0,001	-10,48	0,03	-12,63	0,01
2,3,4,7,8-PeCDF	-10,37	0,001	-10,53	0,04	-12,81	0,01
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-10,35	0,01	-10,52	0,03	-12,81	0,02
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-10,35	0,004	-10,51	0,03	-12,76	0,02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-10,43	0,01	-10,56	0,04	-12,97	0,02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-10,35	0,02	-10,52	0,03	-12,77	0,03
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-10,41	0,01	-10,56	0,02	-12,88	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-10,38	0,02	-10,57	0,03	-12,81	0,002
OCDF	-10,44	0,002	-10,64	0,03	-13,00	0,02
PCB-1 (PRC)	-9,84	0,02	-9,99	0,02	-11,89	0,01
PCB-3 (PRC)	-9,73	0,01	-9,95	0,03	-11,83	0,01
PCB-10 (PRC)	-9,91	0,02	-10,12	0,02	-12,17	0,02
PCB-14 (PRC)	-9,92	0,01	-10,16	0,04	-12,12	0,01
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	-10,14	0,01	-10,28	0,05	-12,23	0,01
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	-10,16	0,01	-10,39	0,06	-12,26	0,02
PCB-104 (PRC)	-10,38	0,01	-10,53	0,02	-12,63	0,01
PCB-155 (PRC)	-10,41	0,01	-10,54	0,02	-12,67	0,005
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	-10,42	0,01	-10,56	0,07	-12,63	0,01
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	-10,39	0,003	-10,58	0,04	-12,68	0,01
PCB-28	-9,96	0,01	-10,20	0,04	-12,15	0,01
PCB-52	-10,33	0,004	-10,50	0,03	-12,49	0,01
PCB-101	-10,34	0,005	-10,50	0,03	-12,60	0,01
PCB-138	-10,39	0,02	-10,50	0,02	-12,68	0,01
PCB-153	-10,34	0,01	-10,51	0,03	-12,69	0,01
PCB-180	-10,38	0,03	-10,60	0,03	-12,78	0,003

(continua)

(continuação)

Composto	log D_p ($m^2 s^{-1}$ à 20°C)					
	SR (Altesil)	s	SR (Kinner)	s	EVA	s
PCB-77	-10,27	0,01	-10,40	0,04	-12,42	0,01
PCB-81	-10,23	0,004	-10,41	0,03	-12,42	0,01
PCB-105	-10,29	0,01	-10,45	0,03	-12,46	0,01
PCB-114	-10,25	0,01	-10,47	0,03	-12,46	0,01
PCB-118	-10,31	0,004	-10,47	0,03	-12,50	0,01
PCB-123	-10,33	0,01	-10,50	0,03	-12,50	0,02
PCB-126	-10,37	0,01	-10,50	0,03	-12,60	0,01
PCB-156	-10,37	0,002	-10,54	0,03	-12,60	0,01
PCB-157	-10,41	0,004	-10,55	0,03	-12,61	0,01
PCB-167	-10,41	0,002	-10,56	0,03	-12,63	0,01
PCB-169	-10,45	0,002	-10,56	0,03	-12,81	0,01
PCB-189	-10,44	0,01	-10,62	0,03	-12,74	0,01
PBDE-17	-10,39	0,02	-10,45	0,07	-12,51	0,003
PBDE-28	-10,24	0,01	-10,39	0,03	-12,35	0,02
PBDE-47	-10,47	-	-10,56	-	-12,62	-
PBDE-49	-10,54	0,01	-10,63	0,03	-12,65	0,01
PBDE-66	-10,45	0,01	-10,57	0,03	-12,58	0,01
PBDE-71	-10,48	0,02	-10,62	0,04	-12,75	0,02
PBDE-77	-10,44	0,02	-10,57	0,03	-12,53	0,001
PBDE-85	-10,60	0,02	-10,60	0,06	-12,80	0,02
PBDE-99	-10,52	0,02	-10,65	0,03	-12,76	0,03
PBDE-100	-10,54	0,01	-10,69	0,02	-12,83	0,02
PBDE-119	-10,60	0,02	-10,72	0,03	-12,82	0,01
PBDE-126	-10,61	0,005	-10,65	0,04	-12,73	0,01
PBDE-138	-10,71	0,004	-10,71	0,05	-12,93	0,01
PBDE-153	-10,72	0,003	-10,77	0,02	-12,92	0,01
PBDE-154	-10,71	0,004	-10,78	0,04	-12,97	0,004
PBDE-156	-10,65	0,005	-10,72	0,04	-12,86	0,01
PBDE-183	-10,74	0,01	-10,81	0,03	-13,10	0,01
PBDE-184	-10,61	0,01	-10,78	0,02	-12,91	0,004
PBDE-191	-10,78	0,002	-10,81	0,04	-13,09	0,01
PBDE-209	-10,53	0,10	-10,64	0,04	-13,14	0,001
PBB-153	-10,58	0,01	-10,75	0,02	-12,88	0,002

Apêndice I. Coeficientes de partição obtidos através do método de calibração cruzada para as membranas Kinner e EVA para os tempos de equilíbrio testados

Composto	Kinner - $\log K_{pw}$ (kg.kg ⁻¹)			EVA - $\log K_{pw}$ (kg.kg ⁻¹)		
	1 mês	2 meses	3 meses	1 mês	2 meses	3 meses
2,3,7,8-TCDD	6,17	6,20	6,20	7,46	7,33	7,37
1,2,3,7,8-PeCDD	6,54	6,56	6,54	7,84	7,72	7,74
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,25	7,27	7,30	8,53	8,46	8,50
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,10	7,14	7,15	8,38	8,34	8,37
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,29	7,34	7,35	8,60	8,60	8,62
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,52	7,50	7,49	8,97	8,81	8,81
OCDD	7,88	7,87	7,91	9,45	9,24	9,28
2,3,7,8-TCDF	6,10	6,14	6,13	7,65	7,48	7,54
1,2,3,7,8-PeCDF	6,60	6,62	6,62	7,92	7,79	7,80
2,3,4,7,8-PeCDF	6,45	6,42	6,45	8,08	7,88	7,95
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,16	7,18	7,19	8,49	8,38	8,42
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,16	7,18	7,19	8,47	8,40	8,43
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6,93	6,95	6,96	8,58	8,47	8,51
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,30	7,35	7,33	8,77	8,76	8,71
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,69	7,72	7,72	9,11	8,95	8,99
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,57	7,62	7,64	9,13	9,12	9,04
OCDF	7,82	7,82	7,87	9,39	9,38	9,26
PCB-1 (PRC)	4,21	4,22	4,23	4,56	4,64	4,65
PCB-3 (PRC)	4,34	4,37	4,38	4,97	4,99	5,00
PCB-10 (PRC)	4,55	4,57	4,55	5,05	4,98	4,80
PCB-14 (PRC)	5,04	5,06	5,08	5,75	5,69	5,69
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	5,46	5,46	5,47	6,19	6,15	6,14
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	5,79	5,87	5,86	6,64	6,63	6,66
PCB-104 (PRC)	6,11	6,11	6,12	6,70	6,65	6,65
PCB-155 (PRC)	6,74	6,74	6,75	7,38	7,32	7,33
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	6,45	6,48	6,45	7,71	7,59	7,63
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	6,83	6,78	6,80	7,72	7,66	7,68
PCB-28	5,44	5,44	5,45	6,18	6,15	6,14
PCB-52	5,75	5,74	5,74	6,45	6,39	6,38
PCB-101	6,21	6,22	6,22	6,98	6,92	6,93
PCB-138	6,73	6,74	6,76	7,59	7,51	7,53
PCB-153	6,74	6,75	6,76	7,59	7,50	7,53
PCB-180	7,16	7,17	7,16	8,09	7,99	8,00
PCB-77	5,84	5,88	5,88	6,99	6,93	6,97

(continua)

(continuação)

Composto	Kinner - $\log K_{pw}$ (kg.kg ⁻¹)			EVA - $\log K_{pw}$ (kg.kg ⁻¹)		
	1 mês	2 meses	3 meses	1 mês	2 meses	3 meses
PCB-81	5,89	5,95	5,95	7,01	6,96	6,98
PCB-105	6,30	6,32	6,33	7,27	7,20	7,24
PCB-114	6,28	6,29	6,30	7,19	7,11	7,15
PCB-118	6,27	6,28	6,29	7,20	7,13	7,13
PCB-123	6,35	6,36	6,37	7,27	7,19	7,22
PCB-126	6,25	6,25	6,29	7,53	7,42	7,49
PCB-156	6,79	6,78	6,81	7,81	7,71	7,76
PCB-157	6,78	6,80	6,81	7,81	7,73	7,77
PCB-167	6,75	6,77	6,78	7,79	7,69	7,73
PCB-169	6,74	6,75	6,77	8,19	8,04	8,12
PCB-189	7,21	7,23	7,23	8,32	8,23	8,26
PBDE-17	5,85	5,89	5,82	6,75	6,72	6,69
PBDE-28	6,15	6,16	6,17	7,10	7,05	7,02
PBDE-47	6,34	6,32	6,30	7,15	7,21	6,99
PBDE-49	6,39	6,41	6,42	7,48	7,39	7,36
PBDE-66	6,58	6,58	6,57	7,71	7,63	7,60
PBDE-71	6,55	6,57	6,50	7,51	7,46	7,45
PBDE-77	6,51	6,55	6,55	7,72	7,65	7,64
PBDE-85	6,62	6,63	6,59	7,95	7,82	7,83
PBDE-99	6,76	6,76	6,71	7,95	7,86	7,79
PBDE-100	6,77	6,77	6,77	7,93	7,83	7,81
PBDE-119	7,04	7,06	7,07	8,23	8,19	8,16
PBDE-126	6,91	6,93	6,95	8,31	8,21	8,21
PBDE-138	7,05	7,06	7,03	8,51	8,35	8,42
PBDE-153	7,11	7,11	7,13	8,50	8,38	8,37
PBDE-154	7,18	7,18	7,19	8,41	8,31	8,29
PBDE-156	7,15	7,17	7,16	8,65	8,50	8,58
PBDE-183	7,50	7,44	7,51	8,88	8,74	8,79
PBDE-184	7,66	7,65	7,71	8,89	8,84	8,81
PBDE-191	7,73	7,65	7,69	9,19	9,06	9,07
PBDE-209	9,68	9,20	9,21	10,58	10,62	10,58
PBB-153	7,35	7,24	7,37	8,55	8,37	8,44

Apêndice J. Coeficientes de partição polímero-água (K_{pw} 's) e coeficientes de partição polímero-polímero obtidos através do método de calibração cruzada para as membranas Kinner e EVA, com seus respectivos erros padrão

Composto	log K_{ow}^a	$K_{EVA-Alt}$	s	$K_{Kin-Alt}$	s	log K_{pw} (kg.kg ⁻¹)					
						Altesil ^b	s	Kinner ^c	s	EVA ^c	s
2,3,7,8-TCDD	5,99	12,9	0,64	0,89	0,02	6,24	0,04	6,19	0,01	7,35	0,02
1,2,3,7,8-PeCDD	6,60	13,5	0,33	0,88	0,01	6,60	0,06	6,55	0,01	7,73	0,01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,20	14,5	0,57	0,90	0,03	7,32	0,12	7,27	0,01	8,48	0,02
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,20	15,0	0,61	0,89	0,03	7,18	0,02	7,13	0,01	8,35	0,02
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,20	17,0	0,31	0,88	0,03	7,38	0,12	7,32	0,02	8,61	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,81	18,6	0,20	0,92	0,01	7,54	0,06	7,50	0,01	8,81	0,00
OCDD	8,35	22,0	1,00	0,92	0,03	7,92	0,03	7,89	0,01	9,26	0,02
2,3,7,8-TCDF	6,09	21,6	1,46	0,88	0,03	6,18	0,11	6,12	0,01	7,51	0,03
1,2,3,7,8-PeCDF	6,70	14,0	0,20	0,92	0,01	6,65	0,08	6,61	0,01	7,80	0,01
2,3,4,7,8-PeCDF	6,70	27,2	2,24	0,91	0,02	6,48	0,06	6,44	0,01	7,91	0,04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,30	15,3	0,69	0,90	0,02	7,22	0,12	7,18	0,01	8,40	0,02
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,30	15,7	0,62	0,90	0,02	7,22	0,13	7,18	0,01	8,41	0,02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,30	31,6	1,65	0,91	0,02	6,99	0,10	6,95	0,01	8,49	0,02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,30	23,7	1,45	0,93	0,03	7,36	0,17	7,33	0,01	8,73	0,03
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,91	16,3	0,61	0,89	0,02	7,76	0,11	7,71	0,01	8,97	0,02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,91	27,2	2,57	0,92	0,04	7,65	0,11	7,61	0,02	9,08	0,04
OCDF	8,41	29,0	4,02	0,94	0,04	7,86	0,07	7,83	0,02	9,32	0,06
PCB-1 (PRC)	4,36	2,35	0,02	0,90	0,01	4,27	-	4,22	0,01	4,64	0,004
PCB-3 (PRC)	4,41	3,93	0,01	0,91	0,03	4,40	-	4,36	0,01	4,99	0,002
PCB-10 (PRC)	4,62	2,05	0,43	0,92	0,02	4,59	-	4,55	0,01	4,89	0,09
PCB-14 (PRC)	5,02	3,89	0,04	0,91	0,02	5,10	-	5,06	0,01	5,69	0,004

(continua)

(continuação)

Composto	log K_{ow}^a	$K_{EVA-Alt}$	s	$K_{Kin-Alt}$	s	log K_{pw} (kg.kg ⁻¹)					
						Altesil ^b	s	Kinner ^c	s	EVA ^c	s
¹³ C ₁₂ -PCB-31 (PRC)	5,70	4,21	0,03	0,88	0,004	5,48	0,08	5,46	0,002	6,14	0,003
¹³ C ₁₂ -PCB-60 (PRC)	6,30	5,40	0,18	0,85	0,05	5,90	0,08	5,84	0,02	6,64	0,01
PCB-104 (PRC)	6,15	3,17	0,01	0,92	0,01	6,14	0,04	6,11	0,01	6,65	0,001
PCB-155 (PRC)	6,78	3,49	0,02	0,92	0,01	6,79	0,07	6,74	0,01	7,32	0,003
¹³ C ₁₂ -PCB-127 (PRC)	6,91	12,4	0,65	0,87	0,02	6,52	0,04	6,46	0,01	7,61	0,02
¹³ C ₁₂ -PCB-159 (PRC)	7,51	6,96	0,18	0,94	0,03	6,83	0,06	6,80	0,01	7,67	0,01
PCB-28	5,70	4,52	0,02	0,90	0,01	5,49	0,09	5,44	0,003	6,15	0,002
PCB-52	6,30	3,94	0,05	0,90	0,01	5,79	0,01	5,74	0,004	6,39	0,01
PCB-101	6,91	4,49	0,06	0,89	0,01	6,27	0,04	6,22	0,01	6,92	0,01
PCB-138	7,51	5,49	0,15	0,92	0,02	6,78	0,07	6,74	0,01	7,52	0,01
PCB-153	7,51	5,35	0,16	0,91	0,02	6,79	0,08	6,75	0,01	7,52	0,01
PCB-180	8,11	6,10	0,02	0,90	0,00	7,21	0,01	7,16	0,002	8,00	0,001
PCB-77	6,30	10,5	0,46	0,87	0,03	5,93	0,05	5,87	0,01	6,95	0,02
PCB-81	6,30	9,61	0,25	0,87	0,04	5,99	0,06	5,93	0,02	6,97	0,01
PCB-105	6,91	7,22	0,35	0,90	0,02	6,36	0,09	6,32	0,01	7,22	0,02
PCB-114	6,91	6,17	0,29	0,90	0,01	6,34	0,04	6,29	0,01	7,13	0,02
PCB-118	6,91	6,42	0,01	0,91	0,01	6,32	0,03	6,28	0,005	7,13	0,00
PCB-123	6,91	6,28	0,20	0,89	0,01	6,41	0,09	6,36	0,003	7,21	0,01
PCB-126	6,91	13,6	1,08	0,89	0,03	6,32	0,05	6,27	0,01	7,45	0,03
PCB-156	7,51	7,81	0,42	0,90	0,02	6,84	0,07	6,79	0,01	7,73	0,02
PCB-157	7,51	7,88	0,36	0,88	0,02	6,85	0,07	6,80	0,01	7,75	0,02
PCB-167	7,51	7,90	0,33	0,90	0,02	6,81	0,11	6,76	0,01	7,71	0,02
PCB-169	7,51	18,6	1,65	0,88	0,02	6,81	0,06	6,75	0,01	8,08	0,04

(continua)

(continuação)

Composto	log K_{ow}^a	$K_{EVA-Alt}$	s	$K_{Kin-Alt}$	s	log K_{pw} (kg.kg ⁻¹)					
						Altesil ^b	s	Kinner ^c	s	EVA ^c	s
PCB-189	8,11	9,41	0,33	0,90	0,01	7,27	0,04	7,22	0,01	8,24	0,02
PBDE-17	6,00	6,18	0,21	0,87	0,04	5,91	0,11	5,85	0,02	6,70	0,01
PBDE-28	6,05	6,73	0,22	0,89	0,01	6,21	0,11	6,16	0,01	7,04	0,01
PBDE-47	6,78	5,25	1,29	0,85	0,02	6,39	0,09	6,32	0,01	7,10	0,11
PBDE-49	6,78	7,89	0,30	0,84	0,02	6,48	0,12	6,41	0,01	7,38	0,02
PBDE-66	6,78	9,42	0,29	0,87	0,01	6,64	0,10	6,58	0,004	7,61	0,01
PBDE-71	6,78	7,35	0,03	0,89	0,04	6,59	0,11	6,54	0,02	7,46	0,002
PBDE-77	6,78	11,3	0,19	0,89	0,03	6,59	0,08	6,54	0,01	7,64	0,01
PBDE-85	7,52	14,3	0,29	0,87	0,03	6,67	0,04	6,61	0,01	7,82	0,01
PBDE-99	7,52	9,98	0,77	0,82	0,03	6,83	0,05	6,74	0,02	7,83	0,03
PBDE-100	7,52	9,78	0,28	0,87	0,01	6,83	0,09	6,77	0,003	7,82	0,01
PBDE-119	7,52	11,5	0,44	0,88	0,02	7,11	0,08	7,06	0,01	8,17	0,02
PBDE-126	7,52	16,5	0,04	0,87	0,02	6,99	0,02	6,93	0,01	8,21	0,001
PBDE-138	8,23	18,6	1,46	0,84	0,01	7,12	0,03	7,05	0,01	8,39	0,03
PBDE-153	8,23	15,6	0,26	0,87	0,01	7,18	0,01	7,12	0,01	8,37	0,01
PBDE-154	8,23	11,5	0,21	0,88	0,01	7,24	0,02	7,18	0,01	8,30	0,01
PBDE-156	8,23	20,9	1,96	0,87	0,01	7,22	0,07	7,16	0,01	8,54	0,04
PBDE-183	8,69	16,8	0,83	0,88	0,04	7,54	0,05	7,48	0,02	8,76	0,02
PBDE-184	8,69	12,5	0,56	0,88	0,04	7,73	0,03	7,67	0,02	8,82	0,02
PBDE-191	8,69	20,7	0,36	0,87	0,04	7,75	0,07	7,69	0,02	9,07	0,01
PBB-153	8,26	10,4	0,78	0,86	0,07	7,39	0,03	7,32	0,04	8,41	0,03

^a log K_{ow} obtido de: (MOLINSPIRATION, 2020). Acesso em setembro, 2020

^b log K_{pw} obtido através do método de cossolvente

^c log K_{pw} obtido através do método polímero-polímero

Apêndice K. Recuperação média dos padrões internos de extração para as diferentes matrizes

Padrões de extração	Amostrador passivo		Água		Sedimento	
	Rec. (%)	DP (%)	Rec. (%)	DP (%)	Rec. (%)	DP (%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	72,7	2,6	80,4	12,1	65,7	6,5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	74,5	4,9	79,9	10,4	71,6	5,8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	71,5	3,9	79,8	11,5	67,5	3,5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	69,4	5,4	85,7	13,3	59,5	1,3
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	59,7	2,0	73,3	5,7	71,1	5,6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	69,2	4,0	78,2	10,5	70,1	6,9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	70,6	5,2	87,4	13,6	74,6	4,9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	75,7	4,2	84,5	12,1	69,8	4,8
¹³ C ₁₂ -OCDD	77,2	6,6	90,6	9,3	81,5	2,1
¹³ C ₁₂ -PCB-1	36,0	10,1	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-3	45,6	10,5	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-4	41,4	9,6	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-15	62,8	10,0	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-28	55,8	3,4	88,1	8,8	58,9	7,6
¹³ C ₁₂ -PCB-52	-	-	95,8	4,7	69,9	4,6
¹³ C ₁₂ -PCB-54	50,7	3,9	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-77	64,5	2,2	97,3	5,8	84,2	8,5
¹³ C ₁₂ -PCB-81	62,1	2,0	97,1	6,9	83,4	7,8
¹³ C ₁₂ -PCB-101	-	-	84,9	12,6	67,7	1,9
¹³ C ₁₂ -PCB-104	50,9	6,7	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-105	66,2	3,2	93,1	8,5	85,6	9,8
¹³ C ₁₂ -PCB-111	58,0	5,9	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-114	62,3	4,5	97,2	6,9	89,5	8,9
¹³ C ₁₂ -PCB-118	66,1	5,2	90,3	7,0	86,4	8,1
¹³ C ₁₂ -PCB-123	66,1	4,8	89,8	4,2	83,2	8,0
¹³ C ₁₂ -PCB-126	66,8	2,8	95,2	8,8	85,7	7,9
¹³ C ₁₂ -PCB-138	-	-	95,1	3,0	90,9	9,7
¹³ C ₁₂ -PCB-153	-	-	74,8	19,3	50,9	1,8
¹³ C ₁₂ -PCB-155	43,4	11,4	-	-	-	-
¹³ C ₁₂ -PCB-156	107,6	20,0	95,4	8,8	82,7	8,0
¹³ C ₁₂ -PCB-157	109,5	24,8	95,6	8,4	83,5	8,1
¹³ C ₁₂ -PCB-167	98,2	9,8	97,7	11,7	80,7	4,7
¹³ C ₁₂ -PCB-169	116,6	30,8	93,3	5,9	84,7	8,1
¹³ C ₁₂ -PCB-180	-	-	86,9	16,4	62,0	0,6

(continua)

(continuação)

Padrões de extração	Amostrador passivo		Água		Sedimento	
	Rec. (%)	DP (%)	Rec. (%)	DP (%)	Rec. (%)	DP (%)
¹³ C ₁₂ -PCB-189	96,0	8,2	93,1	2,5	85,4	8,7
¹³ C ₁₂ -PBDE-28	68,9	8,9	66,2	2,7	61,7	7,6
¹³ C ₁₂ -PBDE-47	66,3	7,5	58,5	6,6	55,8	6,4
¹³ C ₁₂ -PBDE-99	99,9	7,7	85,5	1,0	71,5	12,5
¹³ C ₁₂ -PBDE-100	105,2	7,6	85,4	3,1	73,3	13,4
¹³ C ₁₂ -PBDE-126	104,1	6,1	101	5,3	82,6	12,4
¹³ C ₁₂ -PBDE-153	82,4	5,6	75,9	1,8	65,4	10,8
¹³ C ₁₂ -PBDE-154	85,7	7,1	67,7	4,2	58,4	9,7
¹³ C ₁₂ -PBDE-183	72,7	7,2	69,0	9,6	60,0	9,6
¹³ C ₁₂ -PBDE-209	50,5	7,3	56,8	7,2	74,0	16,1

Apêndice L. Recuperações dos padrões de controles adicionados à matriz “água” e “amostrador passivo”. E amostra referência certificada de sedimento (NIST SRM 1944)

Composto	Amostrador passivo			Água			NIST SRM 1944		
	Conc. adicionada (pg.amostrador ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. adicionada (pg.L ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. certificada (ng.kg ⁻¹)	Conc. obtida (ng.kg ⁻¹)	Recuperação (%)
2,3,7,8-TCDD	1250	97,1	2,5	1000	106,9	13,0	133,0	108	81,2
1,2,3,7,8-PeCDD	3000	108,3	0,6	2500	109,7	13,6	19,0	17,3	91,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3000	100,4	2,8	2500	107,4	9,5	26,0	21,2	81,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3000	98,2	1,0	2500	103,6	8,4	56,0	52,1	93,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3000	97,7	4,4	2500	105,8	8,8	53,0	42,2	79,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3000	102,8	3,1	2500	104,8	8,4	800	643	80,3
OCDD	6000	109,8	2,2	5000	103,3	6,1	5800	5437	93,7
2,3,7,8-TCDF	1250	94,6	1,5	1000	104,1	11,2	39,0	41,9	107,4
1,2,3,7,8-PeCDF	3000	103,3	0,8	2500	110,1	9,0	45,0	43,4	96,4
2,3,4,7,8-PeCDF	3000	98,7	4,2	2500	107,7	2,2	45,0	37,5	83,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3000	96,2	3,3	2500	102,8	7,9	220	204	92,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3000	97,3	2,5	2500	102,3	9,9	90,0	99,6	110,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3000	106,6	4,1	2500	110,5	13,3	54,0	61,6	114,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3000	113,0	5,8	2500	109,9	8,7	-	31,6	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3000	106,0	4,3	2500	105,6	12,1	1000	804	80,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3000	97,9	14,7	2500	108,2	5,0	40,0	45,7	114,2
OCDF	6000	115,1	6,8	5000	103,8	4,3	1000	1.021	102,1
PCB-28	6000	110,7	2,0	5000	110,7	6,24	80800	92715	114,8

(continua)

(continuação)

Composto	Amostrador passivo			Água			NIST SRM 1944		
	Conc. adicionada (pg.amostrador ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. adicionada (pg.L ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. certificada (ng.kg ⁻¹)	Conc. obtida (ng.kg ⁻¹)	Recuperação (%)
PCB-52	6000	110,6	3,0	5000	103,3	8,2	79400	79484	100,1
PCB-101	6000	113,6	1,8	5000	107,3	9,6	73400	70822	96,5
PCB-138	6000	107,5	2,3	5000	111,3	11,4	62100	56243	90,6
PCB-153	6000	104,5	1,9	5000	103,2	9,0	74000	66929	90,4
PCB-180	6000	115,9	2,4	5000	106,9	8,5	44300	44915	101,4
PCB-77	1000	99,0	1,1	1000	91,0	5,8	-	9005	-
PCB-81	1000	101,0	2,6	1000	92,3	3,2	-	254	-
PCB-105	1000	99,3	0,2	1000	94,4	7,8	-	25010	-
PCB-114	1000	107,2	1,3	1000	92,6	5,8	-	1657	-
PCB-118	7000	112,8	1,0	6000	112,8	2,1	58000	59256	102,2
PCB-123	1000	104,5	1,7	1000	104,3	8,5	-	1106	-
PCB-126	1000	105,8	1,6	1000	99,5	6,3	-	262	-
PCB-156	1000	104,3	1,7	1000	93,9	4,9	6520	6789	104,1
PCB-157	1000	105,5	2,0	1000	94,0	5,5	-	1329	-
PCB-167	1000	108,6	0,5	1000	90,4	5,0	-	2644	-
PCB-169	1000	101,8	1,0	1000	97,4	7,1	-	10,0	-
PCB-189	1000	104,0	0,4	1000	90,1	6,1	-	724	-
PBDE-17	800	77,3	11,3	800	73,2	8,2	-	402	-
PBDE-28	1000	109,8	3,7	1000	102,2	4,9	-	369	-

(continua)

(continuação)

Composto	Amostrador passivo			Água			NIST SRM 1944		
	Conc. adicionada (pg.amostrador ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. adicionada (pg.L ⁻¹)	Recuperação (%)	DP (%)	Conc. certificada (ng.kg ⁻¹)	Conc. obtida (ng.kg ⁻¹)	Recuperação (%)
PBDE-47	1000	114,6	30,9	1000	125,5	0,7	1720	1890	109,9
PBDE-49	1000	120,1	4,9	1000	110,3	2,3	-	1369	-
PBDE-66	1000	116,2	4,7	1000	117,7	9,8	-	82,5	-
PBDE-71	1000	88,5	4,5	1000	73,1	1,3	-	131	-
PBDE-77	1000	110,4	10,8	1000	121,2	0,8	-	5,82	-
PBDE-85	1000	81,3	12,3	1000	72,6	5,6	-	54,6	-
PBDE-99	1000	112,7	13,1	1000	109,1	2,5	1980	2177	110,0
PBDE-100	1000	109,5	4,2	1000	104,5	2,7	447	515	115,2
PBDE-119	1000	106,9	6,7	1000	122,1	9,8	-	866	-
PBDE-126	1000	106,7	2,6	1000	102,8	1,5	-	<8,87	-
PBDE-138	2000	80,9	6,3	2000	75,4	15,0	-	592	-
PBDE-153	2000	105,8	1,7	2000	104,2	1,1	6440	6807	105,7
PBDE-154	2000	108,2	2,1	2000	100,3	0,4	1060	1132	106,8
PBDE-156	2000	87,0	2,2	2000	105,3	17,4	-	<48,4	-
PBDE-183	2000	107,7	5,6	2000	104,4	2,4	31800	34385	108,1
PBDE-184	2000	120,3	4,4	2000	113,3	13,2	-	520	-
PBDE-191	2000	109,9	3,2	2000	120,7	4,7	-	1171	-
PBDE-209	5000	126,4	16,5	5000	114,5	10,4	93500	105572	112,9
PBB-153	1000	97,6	6,0	1000	100,1	1,2	-	696	-

Apêndice M. Valores médios de limite de detecção obtidos por matriz

Composto	Amostrador	Amostrador	Água ^b	Sedimento ^c
	passivo	passivo ^a		
	LD (pg.amostrador ⁻¹)	LD (pg.L ⁻¹)	LD (pg.L ⁻¹)	LD (ng.kg ⁻¹)
2,3,7,8-TCDD	17,7	0,022	2,40	0,08
1,2,3,7,8-PeCDD	19,9	0,026	1,14	0,11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	16,1	0,022	1,41	0,08
1,2,3,6,7,8-HxCDD	16,1	0,022	1,34	0,08
1,2,3,7,8,9-HxCDD	17,1	0,023	1,50	0,08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	18,8	0,027	1,57	0,07
OCDD	26,6	0,039	2,69	0,10
2,3,7,8-TCDF	22,8	0,028	6,80	0,12
1,2,3,7,8-PeCDF	20,9	0,027	22,0	0,15
2,3,4,7,8-PeCDF	18,9	0,024	2,90	0,15
1,2,3,4,7,8-HxCDF	17,2	0,023	9,05	0,10
1,2,3,6,7,8-HxCDF	17,0	0,023	10,4	0,09
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17,7	0,024	15,6	0,10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25,2	0,034	37,6	0,12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	13,0	0,018	13,6	0,05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	23,2	0,032	41,3	0,08
OCDF	60,0	0,086	14,8	0,06
PCB-28	11,1	0,013	7,70	0,24
PCB-52	10,1	0,012	27,0	0,22
PCB-101	14,4	0,018	12,0	0,54
PCB-138	22,5	0,029	12,5	0,35
PCB-153	20,3	0,027	20,8	0,61
PCB-180	13,0	0,018	21,8	0,40
PCB-77	16,5	0,020	6,87	0,28
PCB-81	15,9	0,019	7,51	0,26
PCB-105	18,5	0,023	8,67	0,36
PCB-114	20,1	0,025	8,96	0,35
PCB-118	17,3	0,022	16,3	0,35
PCB-123	19,0	0,024	10,5	0,38
PCB-126	22,7	0,029	10,9	0,40
PCB-156	8,82	0,012	10,8	0,21
PCB-157	8,94	0,012	9,92	0,21

(continua)

(continuação)

Composto	Amostrador	Amostrador	Água	Sedimento
	passivo	passivo ^a		
	LD (pg.amostrador ⁻¹)	LD (pg.L ⁻¹)	LD (pg.L ⁻¹)	LD (ng.kg ⁻¹)
PCB-167	9,19	0,012	11,2	0,22
PCB-169	9,29	0,012	11,1	0,22
PCB-189	10,6	0,014	14,1	0,24
PBDE-17	6,97	0,010	10,3	0,18
PBDE-28	6,67	0,009	33,5	0,18
PBDE-47	6,73	0,010	464	0,31
PBDE-49	8,70	0,013	7,80	0,26
PBDE-66	10,6	0,016	4,90	0,21
PBDE-71	10,6	0,016	1,50	0,32
PBDE-77	6,71	0,010	0,29	0,22
PBDE-85	8,36	0,014	9,80	0,16
PBDE-99	6,73	0,011	65,2	0,25
PBDE-100	4,61	0,007	16,6	0,24
PBDE-119	6,65	0,011	0,33	0,31
PBDE-126	5,52	0,009	0,95	0,21
PBDE-138	15,8	0,027	0,41	0,16
PBDE-153	15,8	0,027	4,35	0,24
PBDE-154	10,1	0,017	2,95	0,29
PBDE-156	28,5	0,049	0,74	0,52
PBDE-183	7,70	0,014	4,20	0,28
PBDE-184	5,66	0,010	0,40	0,39
PBDE-191	12,9	0,023	0,77	0,69
PBDE-209	50,4	0,10	310	13,8
PBB-153	6,50	0,011	1,10	0,10

^a LDs calculados considerando as massas utilizadas dos polímeros, os tempos e taxas de amostragem e as condições hidrodinâmicas dos locais de amostragem, representada pela variável *B*.

^b Para 1,0 litro de amostra

^c Para 8,0 gramas de amostra

Apêndice N. Quantidades em massa (pg.amostrador⁻¹) absorvidas pelos amostradores passivos após o tempo de exposição em campo

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
2,3,7,8-TCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	46,6	66,9	-	-	-	-	-	-	32,4	32,5	-	-
OCDD	71,4	110	-	-	-	73,6	-	-	68,7	76,1	-	-
2,3,7,8-TCDF	-	189	-	25,9	-	152	-	20,7	115	162	-	26,6
1,2,3,7,8-PeCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,7,8-PeCDF	26,3	41,2	-	-	18,8	29,8	-	-	-	20,5	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	94,7	142	-	-	90,1	117	-	-	77	89,8	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	29,8	47,5	-	-	31,5	45,0	-	-	29,4	43,0	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16,4	49,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	74,3	142	-	51,3	-	-	-	-	77,6	128	61,9	81,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	146	221	-	-	114	204	-	-	119	154	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	47,5	70,6	-	-	-	-	-	-	41,8	70,9	-	-
OCDF	847	1150	-	-	831	1278	-	-	635	864	-	-

(continua)

(continuação)

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
PCB-28	86788	136219	1678	3707	65900	116560	1361	2833	94814	136324	1664	3621
PCB-52	21635	33700	1088	2040	17318	28363	1078	1964	21201	34174	1262	2958
PCB-101	21302	36865	797	1635	19109	31361	839	1784	21787	31755	937	2122
PCB-138	18048	29082	606	1049	16614	27065	706	1338	17317	25487	736	1476
PCB-153	37070	58944	719	985	33938	55588	842	1419	34446	50279	850	1693
PCB-180	12147	19376	186	315	11329	17994	213	345	10934	15121	211	377
PCB-77	515	970	58,5	107	428	759	60,0	100	555	955	64,2	114
PCB-81	149	260	14,9	25,6	110	215	11,3	25,9	137	207	13,4	23,9
PCB-105	3003	5321	321	635	2576	4543	336	634	3060	4664	370	751
PCB-114	720	1211	21,7	41,5	571	1074	22,8	46,7	669	1070	18,9	46,8
PCB-118	27650	46690	844	1825	24011	40839	899	1761	29198	42439	1007	2118
PCB-123	338	581	14,0	36,2	255	521	15,5	29,5	342	479	18,3	35,3
PCB-126	62,8	143	-	-	55,7	114	-	-	74,9	110	-	-
PCB-156	1988	3270	64,5	127	1799	2970	72,1	127	1963	2840	72,2	141
PCB-157	246	398	14,7	31,7	216	357	-	-	233	346	17,7	34,6
PCB-167	1248	2086	30,2	65,9	1154	1894	32,5	65,0	1250	1844	37,1	68,5
PCB-169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB-189	305	469	-	-	281	433	-	-	275	388	-	-
PBDE-17	105	187	37,1	91,4	94,1	142	46,9	85,5	71,3	124	45,8	95,1
PBDE-28	377	797	42,0	77,6	339	625	63,5	72,3	419	760	63,1	125

(continua)

Apêndice O. Graus de equilíbrio alcançados (DEQs) para os compostos estudados entre os amostradores passivos e a água

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
2,3,7,8-TCDD	0,02	0,04	0,01	0,02	0,05	0,08	0,03	0,06	2,5E-03	3,2E-03	1,5E-03	2,8E-03
1,2,3,7,8-PeCDD	9,4E-03	0,02	5,6E-03	9,8E-03	0,02	0,04	0,01	0,03	1,0E-03	1,3E-03	6,1E-04	1,1E-03
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,7E-03	2,8E-03	1,0E-03	1,8E-03	3,9E-03	6,5E-03	2,5E-03	4,7E-03	1,7E-04	2,1E-04	1,0E-04	1,9E-04
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,4E-03	3,8E-03	1,4E-03	2,5E-03	5,4E-03	9,1E-03	3,5E-03	6,5E-03	2,3E-04	2,9E-04	1,4E-04	2,5E-04
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,5E-03	2,4E-03	8,9E-04	1,6E-03	3,4E-03	5,8E-03	2,3E-03	4,2E-03	1,3E-04	1,6E-04	7,7E-05	1,4E-04
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,0E-03	1,6E-03	5,9E-04	1,0E-03	2,2E-03	3,7E-03	1,4E-03	2,6E-03	7,7E-05	9,6E-05	4,7E-05	8,6E-05
OCDD	4,0E-04	6,5E-04	2,4E-04	4,2E-04	8,8E-04	1,5E-03	5,8E-04	1,1E-03	2,6E-05	3,3E-05	1,6E-05	2,9E-05
2,3,7,8-TCDF	0,03	0,04	0,02	0,03	0,06	0,10	0,04	0,07	1,8E-03	2,2E-03	1,1E-03	2,0E-03
1,2,3,7,8-PeCDF	8,6E-03	0,01	5,1E-03	8,9E-03	0,02	0,03	0,01	0,02	8,8E-04	1,1E-03	5,3E-04	9,8E-04
2,3,4,7,8-PeCDF	0,01	0,02	7,6E-03	0,01	0,03	0,05	0,02	0,03	6,7E-04	8,4E-04	4,1E-04	7,5E-04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,2E-03	3,6E-03	1,3E-03	2,3E-03	4,9E-03	8,3E-03	3,2E-03	6,0E-03	2,1E-04	2,6E-04	1,3E-04	2,3E-04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,2E-03	3,6E-03	1,3E-03	2,3E-03	4,9E-03	8,3E-03	3,2E-03	6,0E-03	2,0E-04	2,5E-04	1,2E-04	2,3E-04
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,8E-03	6,1E-03	2,2E-03	3,9E-03	8,4E-03	0,01	5,5E-03	0,01	1,7E-04	2,1E-04	1,0E-04	1,9E-04
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,6E-03	2,6E-03	9,5E-04	1,7E-03	3,5E-03	5,9E-03	2,3E-03	4,2E-03	9,7E-05	1,2E-04	5,9E-05	1,1E-04
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6,1E-04	9,9E-04	3,6E-04	6,4E-04	1,4E-03	2,3E-03	9,1E-04	1,7E-03	5,4E-05	6,8E-05	3,3E-05	6,0E-05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,9E-04	1,3E-03	4,7E-04	8,2E-04	1,7E-03	2,9E-03	1,1E-03	2,1E-03	4,2E-05	5,2E-05	2,5E-05	4,7E-05
OCDF	4,7E-04	7,6E-04	2,8E-04	4,9E-04	1,0E-03	1,7E-03	6,6E-04	1,2E-03	2,3E-05	2,9E-05	1,4E-05	2,6E-05

(continua)

(continuação)

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
PCB-28	0,13	0,20	0,08	0,14	0,27	0,42	0,19	0,32	0,04	0,05	0,03	0,05
PCB-52	0,06	0,10	0,04	0,07	0,14	0,22	0,09	0,17	0,02	0,03	0,01	0,03
PCB-101	0,02	0,03	0,01	0,02	0,05	0,08	0,03	0,06	6,7E-03	8,4E-03	4,1E-03	7,5E-03
PCB-138	6,2E-03	0,01	3,7E-03	6,4E-03	0,01	0,02	8,9E-03	0,02	1,6E-03	2,0E-03	9,8E-04	1,8E-03
PCB-153	6,1E-03	9,7E-03	3,6E-03	6,3E-03	0,01	0,02	8,8E-03	0,02	1,6E-03	2,0E-03	9,9E-04	1,8E-03
PCB-180	2,2E-03	3,6E-03	1,3E-03	2,3E-03	5,0E-03	8,4E-03	3,3E-03	6,0E-03	5,2E-04	6,5E-04	3,1E-04	5,8E-04
PCB-77	0,05	0,08	0,03	0,05	0,11	0,17	0,07	0,13	6,6E-03	8,3E-03	4,0E-03	7,4E-03
PCB-81	0,04	0,07	0,02	0,04	0,09	0,15	0,06	0,11	6,3E-03	7,9E-03	3,8E-03	7,0E-03
PCB-105	0,02	0,03	0,01	0,02	0,04	0,06	0,02	0,05	3,4E-03	4,2E-03	2,1E-03	3,8E-03
PCB-114	0,02	0,03	0,01	0,02	0,04	0,07	0,03	0,05	4,2E-03	5,2E-03	2,5E-03	4,6E-03
PCB-118	0,02	0,03	0,01	0,02	0,04	0,07	0,03	0,05	4,2E-03	5,2E-03	2,5E-03	4,7E-03
PCB-123	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,06	0,02	0,04	3,5E-03	4,4E-03	2,1E-03	3,9E-03
PCB-126	0,02	0,03	0,01	0,02	0,04	0,07	0,03	0,05	2,0E-03	2,5E-03	1,2E-03	2,2E-03
PCB-156	5,4E-03	8,7E-03	3,2E-03	5,6E-03	0,01	0,02	8,0E-03	0,01	9,9E-04	1,2E-03	6,0E-04	1,1E-03
PCB-157	5,3E-03	8,5E-03	3,1E-03	5,5E-03	0,01	0,02	7,9E-03	0,01	9,6E-04	1,2E-03	5,8E-04	1,1E-03
PCB-167	5,8E-03	9,3E-03	3,4E-03	6,0E-03	0,01	0,02	8,5E-03	0,02	1,1E-03	1,3E-03	6,4E-04	1,2E-03
PCB-169	5,8E-03	9,3E-03	3,4E-03	6,0E-03	0,01	0,02	8,7E-03	0,02	4,5E-04	5,6E-04	2,7E-04	5,0E-04
PCB-189	1,9E-03	3,1E-03	1,1E-03	2,0E-03	4,3E-03	7,3E-03	2,8E-03	5,2E-03	2,9E-04	3,7E-04	1,8E-04	3,3E-04
PBDE-17	0,04	0,07	0,03	0,04	0,10	0,16	0,06	0,11	0,01	0,01	6,1E-03	0,01
PBDE-28	0,02	0,03	0,01	0,02	0,05	0,08	0,03	0,06	4,6E-03	5,8E-03	2,8E-03	5,2E-03

(continua)

(continuação)

Composto	Altesil				Kinner				EVA			
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 1		Ponto 2	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
PBDE-47	0,01	0,02	7,9E-03	0,01	0,03	0,05	0,02	0,04	3,7E-03	4,7E-03	2,3E-03	4,2E-03
PBDE-49	0,01	0,02	6,4E-03	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	2,0E-03	2,5E-03	1,2E-03	2,2E-03
PBDE-66	7,4E-03	0,01	4,4E-03	7,7E-03	0,02	0,03	0,01	0,02	1,1E-03	1,4E-03	6,9E-04	1,3E-03
PBDE-71	8,3E-03	0,01	5,0E-03	8,7E-03	0,02	0,03	0,01	0,02	1,6E-03	2,0E-03	9,9E-04	1,8E-03
PBDE-77	8,3E-03	0,01	5,0E-03	8,7E-03	0,02	0,03	0,01	0,02	1,1E-03	1,3E-03	6,4E-04	1,2E-03
PBDE-85	6,5E-03	0,01	3,9E-03	6,7E-03	0,01	0,02	9,8E-03	0,02	6,5E-04	8,1E-04	3,9E-04	7,3E-04
PBDE-99	4,5E-03	7,2E-03	2,7E-03	4,7E-03	0,01	0,02	7,2E-03	0,01	6,5E-04	8,1E-04	3,9E-04	7,2E-04
PBDE-100	4,5E-03	7,2E-03	2,7E-03	4,7E-03	0,01	0,02	6,8E-03	0,01	6,6E-04	8,2E-04	4,0E-04	7,3E-04
PBDE-119	2,4E-03	3,8E-03	1,4E-03	2,4E-03	5,4E-03	9,1E-03	3,5E-03	6,5E-03	2,9E-04	3,7E-04	1,8E-04	3,3E-04
PBDE-126	3,1E-03	5,0E-03	1,8E-03	3,2E-03	7,2E-03	0,01	4,7E-03	8,7E-03	2,7E-04	3,4E-04	1,6E-04	3,0E-04
PBDE-138	2,2E-03	3,5E-03	1,3E-03	2,2E-03	5,2E-03	8,7E-03	3,4E-03	6,2E-03	1,7E-04	2,1E-04	1,0E-04	1,9E-04
PBDE-153	1,9E-03	3,0E-03	1,1E-03	2,0E-03	4,4E-03	7,4E-03	2,9E-03	5,3E-03	1,7E-04	2,2E-04	1,0E-04	1,9E-04
PBDE-154	1,6E-03	2,6E-03	9,8E-04	1,7E-03	3,8E-03	6,4E-03	2,5E-03	4,5E-03	2,0E-04	2,6E-04	1,2E-04	2,3E-04
PBDE-156	1,7E-03	2,8E-03	1,0E-03	1,8E-03	4,0E-03	6,8E-03	2,6E-03	4,8E-03	1,2E-04	1,5E-04	7,2E-05	1,3E-04
PBDE-183	7,8E-04	1,3E-03	4,6E-04	8,1E-04	1,8E-03	3,0E-03	1,2E-03	2,2E-03	6,7E-05	8,3E-05	4,0E-05	7,4E-05
PBDE-184	5,0E-04	8,1E-04	3,0E-04	5,2E-04	1,2E-03	2,0E-03	7,6E-04	1,4E-03	5,8E-05	7,3E-05	3,5E-05	6,5E-05
PBDE-191	4,8E-04	7,7E-04	2,9E-04	5,0E-04	1,1E-03	1,9E-03	7,3E-04	1,3E-03	3,3E-05	4,2E-05	2,0E-05	3,7E-05
PBB-153	1,2E-03	1,9E-03	7,0E-04	1,2E-03	2,8E-03	4,7E-03	1,8E-03	3,4E-03	1,6E-04	2,0E-04	9,9E-05	1,8E-04

Apêndice P. Concentrações detectadas nas amostras de água bruta e sedimento dos dois pontos de amostragem

Composto	Água bruta (pg.L ⁻¹)				Sedimento (ng.kg ⁻¹) ^a	
	Início da amostragem		Fim da amostragem		Início da amostragem	
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
2,3,7,8-TCDD	<2,40	<2,40	<2,40	<2,40	1,34	<0,082
1,2,3,7,8-PeCDD	<1,14	<1,14	<1,14	<1,14	3,37	<0,11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<1,41	<1,41	<1,41	<1,41	6,60	<0,077
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<1,34	<1,34	<1,34	<1,34	26,4	0,14
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	11,0	0,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<1,57	<1,57	<1,57	<1,57	927	2,30
OCDD	<2,69	<2,69	<2,69	<2,69	6976	20,0
2,3,7,8-TCDF	<6,80	<6,80	<6,80	<6,80	60,8	1,54
1,2,3,7,8-PeCDF	<22,0	<22,0	<22,0	<22,0	111	0,49
2,3,4,7,8-PeCDF	<2,90	<2,90	<2,90	<2,90	46,4	0,40
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<9,05	<9,05	<9,05	<9,05	555	0,26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<10,4	<10,4	<10,4	<10,4	237	0,34
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<15,6	<15,6	<15,6	<15,6	59,2	0,49
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<37,6	<37,6	<37,6	<37,6	146,3	1,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<13,6	<13,6	<13,6	<13,6	4041	0,96
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<41,3	<41,3	<41,3	<41,3	1628	0,47
OCDF	<14,8	<14,8	<14,8	<14,8	107431	2,01
PCB-28	89,0	<7,70	57,5	<7,70	14831	33,5
PCB-52	31,5	<27,0	<27,0	<27,0	1955	31,5
PCB-101	34,7	<12,0	24,8	<12,0	6428	71,9
PCB-138	54,0	<12,5	46,8	<12,5	16712	164
PCB-153	125	<20,8	87,1	<20,8	26672	145
PCB-180	48,0	<21,8	48,7	<21,8	19776	98,8
PCB-77	<6,87	<6,87	<6,87	<6,87	310	7,01
PCB-81	<7,51	<7,51	<7,51	<7,51	10,2	0,28
PCB-105	<8,67	<8,67	<8,67	<8,67	1863	47,6
PCB-114	<8,96	<8,96	<8,96	<8,96	509	2,80
PCB-118	47,0	<16,3	56,6	<16,3	15900	117,4
PCB-123	<10,5	<10,5	<10,5	<10,5	209	2,44
PCB-126	<10,9	<10,9	<10,9	<10,9	51,0	1,99
PCB-156	<10,8	<10,8	<10,8	<10,8	2957	23,5
PCB-157	<9,92	<9,92	<9,92	<9,92	375	5,13
PCB-167	<11,2	<11,2	<11,2	<11,2	1595	10,4

(continua)

(continuação)

Composto	Água bruta (pg.L ⁻¹)				Sedimento (ng.kg ⁻¹)	
	Início da amostragem		Fim da amostragem		Início da amostragem	
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
PCB-169	<11,1	<11,1	<11,1	<11,1	7,07	<0,22
PCB-189	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1	1041	3,00
PBDE-17	<10,3	<10,3	<10,3	<10,3	24,1	2,46
PBDE-28	<33,5	<33,5	<33,5	<33,5	307	6,08
PBDE-47	<464	<464	<464	<464	375	52,9
PBDE-49	<7,80	<7,80	<7,80	<7,80	152	5,55
PBDE-66	<4,90	<4,90	<4,90	<4,90	13,0	1,52
PBDE-71	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	1,41	0,53
PBDE-77	<0,29	<0,29	<0,29	<0,29	4,73	<0,22
PBDE-85	<9,80	<9,80	<9,80	<9,80	2,89	0,32
PBDE-99	<65,2	<65,2	<65,2	<65,2	164	15,2
PBDE-100	<16,6	<16,6	<16,6	<16,6	63,8	4,91
PBDE-119	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	2,38	<0,25
PBDE-126	<0,95	<0,95	<0,95	<0,95	0,66	<0,21
PBDE-138	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	3,66	<0,29
PBDE-153	<4,35	<4,35	<4,35	<4,35	43,9	2,72
PBDE-154	<2,95	<2,95	<2,95	<2,95	33,8	1,96
PBDE-156	<0,74	<0,74	<0,74	<0,74	<0,52	<0,52
PBDE-183	<4,20	<4,20	<4,20	<4,20	73,4	4,39
PBDE-184	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	11,0	0,34
PBDE-191	<0,77	<0,77	<0,77	<0,77	5,02	<0,69
PBDE-209	<310	<310	<310	<310	15900	16262
PBB-153	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	5,37	0,18

^a Resultados do sedimento em massa seca

SÚMULA CURRICULAR

Nome: CAMILA RODRIGUES DA SILVA
Data de nascimento: 12/02/1982
Local de nascimento: São Paulo – SP

Formação acadêmica

2002 – 2005 Química com Atribuições Tecnológicas
Universidade Presbiteriana Mackenzie
Bacharelado e Licenciatura

2007 – 2009 Mestrado em Química Orgânica
USP - Universidade de São Paulo

2017 – Atual Doutorado em Química
USP - Universidade de São Paulo

Experiência profissional

2008 – Atual CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cargo: Química
Setor: Química Orgânica

Atua na área de química analítica ambiental, com ênfase em análise de Poluentes Orgânicos Persistentes, controle de qualidade laboratorial, desenvolvimento e implantação de metodologias analíticas para análise de compostos orgânicos por espectrometria de massas em diversas matrizes ambientais, e no uso de amostradores passivos para monitoramento ambiental em ar e água.

Publicações

SILVA, C. R.; TAKEDA, S. H. K.; KUNO, R.; OLIVEIRA, I. F.; LAMPARELLI, M. C.; DEUS, A. C. C. R.; SATO, M. I. Z.; TOMINAGA, M. Y. Assessment of PCB contamination in fish from Rio Grande Reservoir of São Paulo State, Brazil. **Organohalogen Compounds**, vol. 81, p. 151–154, 2019.

TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; SOUZA, C. A. M.; NIWA, N. A.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. PBDE levels in sediment samples from São Paulo State, Brazil. **Organohalogen Compounds**, vol. 81, p. 514–517, 2019.

SILVA, C. R.; KELTERER, K.; SOUZA, C. A. M.; NIWA, N. A.; TOMINAGA, M. Y.; MASINI, J. C. A simplified and efficient manual fractionation procedure for the simultaneous determination of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in environmental samples. 2018. **38° International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants** [...]. Cracóvia: Dioxin, 2018.

FRANCISCO, A. P.; NARDOCCI, A. C.; TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; ASSUNCAO, J. V. Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment. **Atmospheric Pollution Research**, vol. 8, no. 5, p. 979–987, 2017.

TOMINAGA, M. Y.; SILVA, C. R.; MELO, J. P.; NIWA, N. A.; PLASCAK, D.; SOUZA, C. A. M.; SATO, M. I. Z. PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in Sao Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan. **Science of the Total Environment**, vol. 571, p. 323–331, 2016.

SILVA, C.R.; MELO, J.P.; SOUZA, C.A.M.; NIWA, N.A.; SATO, M.I.Z.; TOMINAGA, M.Y. Dioxin, Furan and dioxin-like PCBs in the atmosphere of São Paulo, Brazil: Local trends using passive sampling. **Organohalogen Compounds**, vol. 77, p. 639–642, 2015.