

NATALICIO FERREIRA LEITE

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) E
BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) EM SEDIMENTOS:
DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO E DIAGNÓSTICO AMBIENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Co-orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

Curitiba

Fevereiro / 2008

TERMO DE APROVAÇÃO

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) E BIFENILAS
POLICLORADAS (PCBs) EM SEDIMENTOS: DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO E
DIAGNÓSTICO AMBIENTAL**

por

NATALICIO FERREIRA LEITE

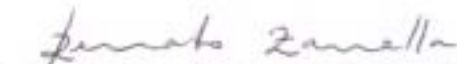
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa
Dep. de Química – UEM



Prof. Dr. Renato Zanella
Dep. de Química – UFSM



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Gilberto Abate
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de fevereiro de 2008

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo incentivo e apoio.

À Lenita, pelo companheirismo e valiosas contribuições.

Ao meu orientador Professor Marco Tadeu Grassi, não somente pela orientação científica, mas também pela confiança, amizade e exemplo de seriedade e ética.

Ao Professor Patricio Guillermo Peralta Zamora, pela amizade, sugestões e constante disposição em colaborar.

Aos integrantes do Grupo de Química Ambiental, pela ajuda e companheirismo durante todo este período.

Aos Professores Gilberto Abate, Luiz Pereira Ramos e Orliney Maciel Guimarães, pelas valiosas sugestões e colaborações.

Aos amigos César Lenz, Éder José dos Santos, Izabel Cristina Sena, José Laurentino Ferreira e Ricardo Tadeu Kaus, pelas sugestões e contribuições.

Ao meu irmão Flávio Ferreira Leite, pelas sugestões e contribuições.

Ao pessoal do LabQAM.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

À COMEC - Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba, pela cooperação em ceder materiais bibliográficos.

À Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná, pelo apoio financeiro.

Ao TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná pela liberação parcial de parte do meu horário de trabalho para viabilizar este projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS - HPAs	3
1.1.1. Ocorrência e Toxicidade de HPAs no Ambiente	8
1.2. BIFENILAS POLICLORADAS - PCBs	10
1.2.1. Ocorrência e Toxicidade de PCBs no Ambiente	13
1.2.2. Biodegradação de PCBs	17
1.3. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NOS SEDIMENTOS	18
1.4. MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS NA DETERMINAÇÃO DE HPAs E PCBs EM SEDIMENTOS.....	19
1.4.1. Métodos de Preparo da Amostra.....	19
1.4.2. Métodos Analíticos Instrumentais.....	20
1.4.2.1. Determinação de HPAs	21
1.4.2.2. Determinação de PCBs	22
1.4.3. Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas	23
1.5. PLANEJAMENTO FATORIAL - FUNDAMENTOS	29
1.5.1. Planejamento Fatorial Completo	29
1.5.2. Planejamento Fatorial Fracionário.....	32
1.5.3. Planejamento Composto Central.....	33
1.6. BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO IGUAÇU.....	35
2. OBJETIVOS	39
3. MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1. INSTRUMENTOS.....	40
3.2. MATERIAIS E REAGENTES.....	42
3.3. PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO.....	44
3.4. COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	44

3.5. EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	47
3.6. DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	48
3.6.1. Configuração do CG-EM para a Determinação de HPAs.....	48
3.6.2. Configuração do CG-EM para a Determinação de PCBs.....	50
3.7. PLANEJAMENTO FATORIAL	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS HPAs E PCBs EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	52
4.1.1. Procedimento de Concentração do Extrato Orgânico	52
4.1.2. Procedimento de Fracionamento dos Componentes no Extrato Orgânico.....	54
4.2. AJUSTE DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS	55
4.2.1. Determinação de HPAs	55
4.2.2. Determinação de PCBs	64
4.3. PARÂMETROS DE MÉRITO	73
4.3.1. Parâmetros de Mérito para HPAs.....	73
4.3.2. Parâmetros de Mérito para PCBs.....	81
4.4. OCORRÊNCIA DE HPAs E PCBs NOS SEDIMENTOS AVALIADOS.....	86
4.4.1. Ocorrência de HPAs nos Sedimentos Avaliados.....	86
4.4.2. Ocorrência de PCBs nos Sedimentos Avaliados.....	98
5. CONCLUSÕES	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
7. ANEXOS	117
7.1. ANEXO 1 - Definições simplificadas dos principais parâmetros instrumentais utilizados no CG-EM.....	117
7.2. ANEXO 2 - Protocolo analítico para a determinação de HPAs e PCBs em sedimentos	119
7.3. ANEXO 3 - Dados brutos	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs	8
Tabela 2. Concentrações totais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de diversas regiões (base seca)	9
Tabela 3. Propriedades físico-químicas de alguns congêneres de PCBs e de formulações comerciais Aroclor	14
Tabela 4. Concentrações totais de bifenilas policloradas em sedimentos de diversas regiões	17
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 e representação das respostas obtidas	30
Tabela 6. Matriz das combinações dos níveis de um planejamento fatorial completo 2^3	33
Tabela 7. Planejamento composto central com dois fatores	35
Tabela 8. Congêneres de bifenilas policloradas em estudo, com os respectivos números de identificação	43
Tabela 9. Identificação dos pontos de coleta de amostras de sedimento em rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba	45
Tabela 10. Recuperação de HPAs e PCBs na etapa de concentração do extrato orgânico	53
Tabela 11. Fatores instrumentais submetidos aos planejamentos fatoriais do tipo 2^4 completo e composto central rotacional e ortogonal, na medição de HPAs por CG-EM	55
Tabela 12. Planejamento do delineamento fatorial completo 2^4 para a medição de HPAs por CG-EM (MSI)	56
Tabela 13. Planejamento composto central 2^2 com os respectivos pontos axiais e ponto central, para o ajuste dos fatores principais na determinação de HPAs por CG-EM (MSI)	59
Tabela 14. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em estudo e compostos deuterados do padrão interno, com os respectivos íons principais, tempo de retenção e segmento de aquisição por CG-EM (MSI).....	62
Tabela 15. Parâmetros instrumentais ajustados para a determinação de HPAs em sedimentos por CG-EM (MSI)	63
Tabela 16. Íon precursor e íons produtos proeminentes para cada grupo homólogo de PCBs obtidos da aquisição por CG-EM/EM	65

Tabela 17. Planejamento fatorial fracionário $2^5 \times 3/8$ para o ajuste dos fatores principais na determinação de PCBs por CG-EM/EM e respostas obtidas	67
Tabela 18. Parâmetros instrumentais ajustados para a determinação de PCBs em sedimentos por CG-EM/EM.....	70
Tabela 19. Congêneres de bifenilas policloradas em estudo, com respectivos números de identificação, tempo de retenção, tempo de retenção relativo e segmento de aquisição EM/EM.....	71
Tabela 20. Dados da calibração analítica, razões sinal/ruído, limites de detecção e limites de quantificação obtidos para a determinação de HPAs em sedimento por CG-EM (MSI).....	74
Tabela 21. Valores de referência e recuperados de HPAs no sedimento NWRI EC-3 do Lago Ontário/Canadá	80
Tabela 22. Dados da calibração analítica, limites de detecção e limites de quantificação obtidos para a determinação de PCBs em sedimento por CG-EM/EM.....	82
Tabela 23. Recuperação média obtida de 5 ng de cada congêneres de PCBs em estudo adicionado no sedimento do Reservatório Iraí	85
Tabela 24. Resultados individuais e totais de HPAs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu	87
Tabela 25. Resultados individuais e totais de PCBs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu	99
Tabela 26. Valores médios das respostas obtidas do planejamento fatorial completo 2^4 para o ajuste da determinação de HPAs por CG-EM (MSI).	125
Tabela 27. Valores médios das respostas obtidas do planejamento composto central 2^2 para o ajuste dos fatores principais da determinação de HPAs por CG-EM (MSI).....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bioacumulação e biomagnificação de PCBs na cadeia alimentar aquática dos Grandes Lagos, Canadá	4
Figura 2. Esquema de mecanismo provável para a formação de HPAs através da pirólise	5
Figura 3. Fórmula estrutural, molecular e massa molar dos 16 HPAs estabelecidos como poluentes prioritários pela U.S. EPA.....	6
Figura 4. Fórmula estrutural das bifenilas policloradas (PCBs).....	11
Figura 5. Diagrama esquemático de um CG-EM de armadilha de íons com fonte de íons externa: a) diagrama geral; b) analisador de massas de armadilha de íons e c) seção transversal da armadilha de íons no plano rz	24
Figura 6. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante uma aquisição normal.....	26
Figura 7. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante um ciclo de aquisição EM/EM.....	27
Figura 8. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante uma aquisição MSI	28
Figura 9. Planejamento composto central para $k = 2$ e $\alpha = \sqrt{2}$; (●) planejamento fatorial; (■) pontos axiais; (o) ponto central	34
Figura 10. Aparelho em PVC desenvolvido para a coleta de amostras de sedimento: (a) partes integrantes; (b) montado com tubo coletor de 50 mm de diâmetro, (c) e (d) em uso na campanha de coleta no rio Barigui, em Araucária.....	41
Figura 11. Principais mananciais da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba; as setas (✓) indicam os locais aproximados de amostragem de sedimentos	46
Figura 12. Fluxograma do procedimento para a determinação de HPAs e PCBs em sedimentos	48
Figura 13. Perfil de fracionamento obtido do extrato de sedimento do Rio Iguaçu enriquecido com HPAs, HPA-Ds e PCBs	54
Figura 14. Gráficos de Pareto padronizados ($p = 95\%$) para os efeitos principais e de interação obtidos para os compostos HPAs e HPAs deuterados no planejamento fatorial completo 2^4 para os fatores: contagem total de íons (A); amplitude de onda (B); temperatura da cavidade de íons (C) e temperatura da interface CG-EM (D).....	58

Figura 15. Estimativas de superfícies de respostas em função dos fatores amplitude de onda (WA) e contagens total de íons (TIC) obtidas a partir do planejamento composto central para os HPAs e HPAs deuterados.....	61
Figura 16. Gráficos dos efeitos principais obtidos do planejamento fatorial fracionário para cada representante dos 6 grupos homólogos de PCBs. TE - tempo de excitação; TI - tempo de isolamento; TMA - taxa de modulação axial; Freq - frequência; AE - amplitude de excitação.....	68
Figura 17. Sobreposição de cromatogramas da reconstituição de íons de solução-padrão de HPAs na concentração de $3 \mu\text{g mL}^{-1}$, mostrando três diferentes modos de aquisição por CG-EM: a) varredura completa (full scan); b) monitoramento seletivo de íons, não ajustado; c) monitoramento seletivo de íons, ajustado (cromatogramas <i>b</i> e <i>c</i> deslocados no plano para melhor visualização dos picos)	76
Figura 18. Espectros de massas obtidos por monitoramento seletivo de íons do sedimento do Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais (superior), em relação à biblioteca de espectros NIST (inferior) para (a) pireno e (b) dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno.....	78
Figura 19. Perfil cromatográfico de HPAs obtido por CG-EM operado no modo de monitoramento seletivo de íons do extrato de sedimento do rio Iguaçu em São José dos Pinhais.....	79
Figura 20. Perfil cromatográfico obtido por CG-EM/EM para (a) solução padrão $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ contendo 32 congêneres de PCBs e padrão interno $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ e (b) extrato de sedimento do rio Iguaçu em São José dos Pinhais.....	83
Figura 21. Resultados individuais e totais de HPAs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu	88
Figura 22. Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu.	97
Figura 23. Resultados individuais e totais de PCBs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu	100
Figura 24. Detalhes do perfil cromatográfico obtido por CG-EM/EM e respectivos espectros de massas de PCBs do extrato de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais: a) segmento 3, tetraclorobifenilas; b) segmento 5, pentaclorobifenilas; c) segmento 9, hexaclorobifenilas	103

ABREVIATURAS E SIGLAS

Σ_{HPAs}	Somatório das concentrações de HPAs
Σ_{PCBs}	Somatório das concentrações de PCBs
μA	microampere
A_A	Área do pico do composto
A_{PI}	Área do pico do padrão interno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ace	Acenafteno
Ace-D	Acenafteno- $^2\text{H}_{10}$
Aci	Acenaftileno
AE	Amplitude de excitação
Ant	Antraceno
APA	Área de Proteção Ambiental
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BAR	Rio Barigui
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
C_A	Concentração do composto
CAG	Controle automático de ganho
CB	clorobifenila
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
CID	Dissociação induzida por colisão (<i>collision-induced dissociation</i>)
CLAE	Cromatografia a líquido de alta eficiência
CNG	Rio Canguiri
COMEC	Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba
C_{PI}	Concentração do padrão interno
CRC	Rio Cercado
Cris	Criseno

Cris-D	Criseno- ² H ₁₂
CUR	Rio Curralinho
DahA	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno
DCE	Detector de captura de elétrons
DCM	Diclorometano
DDT	<i>para</i> -diclorodifeniltricloroetano
DFPCs	<i>para</i> -dibenzofuranos policlorados
DIC	Detector de ionização em chama
DNA	Ácido desoxiribonucleico
E	Efeito da interação entre fatores
EM	Espectrometria de massas
EM/EM	Espectrometria de massas seqüencial, em referência ao acrônimo MS/MS (<i>tandem mass spectrometry</i>) em Inglês
ETE	Estação de tratamento de efluentes
Fen	Fenantreno
Fen-D	Fenantreno- ² H ₁₀
FET	Fator de equivalência de toxicidade
Fla	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
Freq	Freqüência de excitação
GPS	Sistema de posicionamento global (<i>global positioning system</i>)
HPA-Ds	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IGA	Rio Iguaçu em Araucária/PR
IGS	Rio Iguaçu em São José dos Pinhais/PR
IP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
IRA	Rio Iraí
IT	Armadilha de íons (<i>ion trap</i>)
ITT	Temperatura da cavidade de íons (<i>ion trap temperature</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional para a Química Pura e Aplicada)
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol - água
LD	Limite de detecção
LD ₅₀	Dose letal média
LQ	Limite de quantificação

LQ _e	Limite de quantificação no extrato para medição
LQ _m	Limite de quantificação na matriz do sedimento
M	Massa molar
M _p	m/z do íon precursor
m/z	Razão massa/carga
ms	milisegundo
MSI	Monitoramento seletivo de íons (<i>selected ion storage - SIS</i>)
Naf	Naftaleno
Naf-D	Naftaleno- ² H ₈
NATO/CCMS	<i>North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society</i>
nd	não detectado
ni	não informado
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NWRI-EC	<i>National Water Research Institute - Environment Canada</i>
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
pc	ponto central
PCBs	Bifenilas policloradas (<i>polychlorinated biphenyls</i>)
PEC	Concentração de efeito provável (<i>probable effect concentration</i>)
Per-D	Perileno- ² H ₁₂
Pir	Pireno
PTS	Substâncias tóxicas persistentes
PVC	<i>Polivinyll chloride</i>
RF	Radiofreqüência
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
rpm	rotações por minuto
RRI	Reservatório Iraí
RSR	Razão sinal/ruído
Sol _{água}	Solubilidade em água
STPs	Substâncias tóxicas persistentes, em referência ao acrônimo PTS (<i>persistent toxic substances</i>) em Inglês
SUDERHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
TE	Tempo de excitação

TEC	Concentração limite de efeito (<i>threshold effect concentration</i>)
TI	Tempo de isolamento
TIC	Contagem total de íons (<i>total ion count</i>)
TIM	Rio Timbú
TMA	Taxa de modulação axial
T _R	Tempo de retenção aproximado
TR _{NCN}	Tempo de retenção em relação ao nonacloronaftaleno
U.S. EPA	<i>United States Environment Protection Agency</i>
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
WA	Amplitude de onda (<i>waveform amplitude</i>)
WHO	<i>World Health Organization</i>
XLT	Temperatura da interface CG-EM (<i>transferline temperature</i>)

RESUMO

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) E BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) EM SEDIMENTOS: DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO E DIAGNÓSTICO AMBIENTAL

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um procedimento para a determinação de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e 32 bifenilas policloradas (PCBs), visando avaliar a ocorrência e distribuição destas substâncias tóxicas persistentes (STPs), assim como investigar as prováveis fontes de HPAs nos sedimentos dos principais afluentes do Reservatório Iraí, na Área de Proteção Ambiental (APA) Iraí, e rios urbanos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba/PR (RMC). O desenvolvimento analítico fundamentou-se na extração simultânea dos compostos com acetona/diclorometano, purificação do extrato através da eluição com n-hexano/diclorometano sob sílica gel ativada e determinação de HPAs por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas de armadilha de íons quadrupolar (CG-EM) com monitoramento seletivo de íons. A seguir, as PCBs foram separadas através da purificação do extrato pela eluição com n-hexano sob sílica ácida e determinadas por CG-EM seqüencial. Os fatores instrumentais potencialmente significativos para a sensibilidade analítica da determinação de concentrações traço dos compostos de interesse foram ajustados através da técnica de planejamento fatorial. Os resultados obtidos demonstraram que estas STPs ocorrem em toda a bacia hidrográfica, sendo que suas concentrações totais foram maiores para os sedimentos de áreas predominantemente urbanas e industriais, representadas pelo Rio Iguaçu em São José dos Pinhais/PR ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1713 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=3189 \text{ pg g}^{-1}$) e em Araucária/PR ($\Sigma_{\text{HPAs}}=691 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=1524 \text{ pg g}^{-1}$) e Rio Barigui em Araucária ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1206 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=3061 \text{ pg g}^{-1}$), enquanto que os sedimentos originários dos mananciais da APA Iraí apresentaram concentrações significativamente menores, que foram de 131 a 358 ng g^{-1} para HPAs totais e de não detectado a 2694 pg g^{-1} para PCBs totais, sendo que os resultados estão expressos na base seca. Com relação aos HPAs, os sedimentos dos rios Iguaçu e Barigui foram classificados como altamente contaminados e os sedimentos dos rios Currealinho e Cercado, na APA Iraí, foram

classificados como moderadamente contaminados, enquanto que os demais sedimentos apresentaram baixa contaminação. No entanto, a predominância dos HPAs de 2 a 4 anéis aromáticos na maioria das amostras indicou a provável contribuição do aporte de esgoto doméstico ou industrial nos mananciais avaliados, enquanto que os compostos benzo[*g,h,i*]perileno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[*1,2,3-cd*]pireno foram predominantes nos sedimentos das áreas sob maior impacto urbano e industrial, indicando a provável contribuição significativa da drenagem urbana para o aporte de derivados de petróleo. A correlação entre a estabilidade termodinâmica e a cinética de evolução apresentada pelos pares isoméricos de massas molares 178, 202, 228 e 276 permitiu prever que a combustão constitui a fonte predominante de HPAs nos sedimentos de rios da RMC, sendo que a combustão de derivados do petróleo afeta a maior parte dos pontos avaliados, seguida da combustão de biomassa e, finalmente, do aporte de derivados do petróleo. De modo geral, os resultados obtidos demonstraram que tanto as regiões sob forte influência urbana e industrial, como a região dos mananciais do Reservatório Iraí, recebem aportes de fontes similares de HPAs.

ABSTRACT

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN SEDIMENTS: ANALYTICAL DEVELOPMENT AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

The present work describes a procedure for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 32 polychlorinated biphenyls (PCBs), an occurrence evaluation, composition and distribution of these persistent toxic substances (PTS), as well as the investigation of probable sources of PAHs in sediments along the main Iraí Reservoir tributaries, in the Iraí Environmental Protection Area (APA Iraí), and urbanized rivers from the High Iguaçu River Basin, at the Metropolitan Region of Curitiba/PR (RMC), in Brazil.

The analytical development was accomplished by simultaneous extraction of these PTS with acetone/dichloromethane. The sample extract was purified by using silica gel clean up and PAHs were determined by gas chromatography - quadrupole ion trap mass spectrometry (GC-MS) by using selected ion storage (SIS) strategy. Next, the extract was submitted to an acidified silica gel clean up and PCBs were determined by GC-MS/MS (tandem mass spectrometry). The main MS factors that affect the sensitivity of PAHs and PCBs analyses were optimized by a multifactorial design approach. The obtained results showed an ubiquitous distribution of PAHs and PCBs in sediments of the High Iguaçu River Basin and, particularly, there was an increase in the total concentrations in the higher urbanized areas such as the Iguaçu River located in São José dos Pinhais ($\Sigma_{\text{HPAHs}}=1713 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=3189 \text{ pg g}^{-1}$, dry weight) and Araucária ($\Sigma_{\text{HPAHs}}=691 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=1524 \text{ pg g}^{-1}$, dw), and by the Barigui River, also in Araucária ($\Sigma_{\text{HPAHs}}=1206 \text{ ng g}^{-1}$; $\Sigma_{\text{PCBs}}=3061 \text{ pg g}^{-1}$, dw). On the other hand, sediment samples collected in the Iraí Reservoir tributaries showed significantly lower PTS concentrations, which were in the range of 131 to 358 ng g^{-1} and not detected to 2694 pg g^{-1} dw of total PAHs and total PCBs, respectively.

The results demonstrate that the sediments from Iguaçu and Barigui rivers were classified as highly contaminated by PAHs, while those from Curralinho and Cercado rivers, located in the APA Iraí, were moderately contaminated. Sediments from the Iraí Reservoir tributaries were less contaminated. However, PAHs with two to four aromatic rings were dominant in almost all the samples, indicating probable

municipal and industrial wastewater discharges. Meanwhile, benzo[*g,h,i*]perylene, dibenzo[*a,h*]anthracene and indene[*1,2,3-cd*]pyrene were the dominant PAHs in the sediments from highly urbanized areas, suggesting a probable contribution of refined oil products release within the urban runoff. With the evaluation of the proportion of the relationship between the less stable, kinetic PAHs isomers, relative to the more stable, thermodynamic isomers, represented by ratios of the principal mass 178, 202, 228 and 276 parent PAHs concentrations, it was possible to confirm pyrogenic sources as prominent contaminants in the RMC rivers. There were evidences that combustion of oil fuels affects almost all the evaluated samples, followed by the contamination sources shifted from biomass (e.g. wood and grass) burning and finally, to the release of refined oil products. Results indicated that both highly impacted urban areas and the APA Iraí area are subjected to similar sources of PAHs.

1. INTRODUÇÃO

A degradação ambiental afeta atualmente grande parte dos ecossistemas terrestres cujo estado de comprometimento, na maioria das vezes, depende da proximidade dos centros urbanos e de sua densidade populacional, sendo ocasionada principalmente pela ocupação desordenada e pelo aporte de poluentes de origem antrópica (UNEP, 2002). Estes poluentes são constituídos principalmente de substâncias orgânicas que estão amplamente distribuídas nos ecossistemas terrestres e podem ocorrer como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Ockenden *et al.*, 2003).

Os poluentes antropogênicos compreendem uma ampla diversidade de substâncias de origem difusa e pontual, lançados no ambiente principalmente através das atividades agrícolas e industriais (Baird, 2002). Grande parte desses poluentes são substâncias orgânicas que satisfazem os critérios de persistência e toxicidade no ambiente e, por esta razão, foram designadas de substâncias tóxicas persistentes (STPs) pela Organização Mundial da Saúde (UNEP, 2002).

As STPs que geralmente ocorrem em concentrações mais significativas nos ecossistemas impactados incluem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e compostos clorados, como bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas tais como aldrin, dieldrin, endrin, clordano, *para*-diclorodifeniltricloroetano (DDT) e seus metabólitos, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex e toxafeno (Baird, 2002; Pereira Netto *et al.*, 2000; UNEP, 2002).

As propriedades apresentadas por estas substâncias, tais como caráter predominantemente lipofílico e baixa reatividade no ambiente, contribuem para a bioconcentração e biomagnificação das mesmas nos organismos vivos (Schwarzenbach *et al.*, 1995). Uma vez nos tecidos dos organismos vivos, tais substâncias desencadeiam diversos efeitos deletérios, entre os quais se destacam interferências no sistema endócrino, carcinogênese, teratogênese e óbito (Colborn *et al.*, 1997).

O termo bioconcentração se refere ao acúmulo gradual de substâncias lipofílicas nos tecidos dos organismos vivos. Esta acumulação ocorre devido à grande afinidade da substância com meios similares a hidrocarbonetos, tais como o tecido adiposo animal, de modo que estas podem ocorrer em peixes e demais organismos aquáticos em concentrações que podem ser várias ordens de grandeza

maiores que as encontradas nas águas onde vivem. No caso dos peixes, uma vez em contato com as brânquias, tais substâncias são assimiladas e transferidas preferencialmente para os seus tecidos adiposos, onde são continuamente concentradas durante todo o ciclo de vida do indivíduo. Apesar da variação na capacidade das diferentes espécies em metabolizar uma dada substância, o fator de bioconcentração pode ser estimado através do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow})¹, com precisão que varia da ordem de até dez vezes. Em geral, quanto maior o K_{ow} , maior a probabilidade de encontrar uma dada substância na matéria orgânica de solos e sedimentos e, finalmente, de ocorrer migração para os tecidos gordurosos dos organismos vivos. As substâncias com $\log K_{ow}$ na faixa de 4 a 7 são as que apresentam maior capacidade de bioacumulação. As substâncias com $\log K_{ow}$ menor que 4 apresentam caráter hidrofílico e são eliminadas mais facilmente pelo organismo, enquanto que as que apresentam $\log K_{ow}$ maior que 7 são fortemente adsorvidas pelos sedimentos, possuindo pouca mobilidade para serem assimiladas pelos organismos (Baird, 2002; Mackay, 1991).

Os organismos vivos também podem acumular substâncias químicas orgânicas procedentes de sua alimentação e da ingestão de material particulado da água e de sedimentos sobre os quais as substâncias estejam adsorvidas, sendo que a concentração média de muitas dessas substâncias aumenta de acordo com a idade do indivíduo. Por exemplo, foi observado que a concentração de DDT em trutas do Lago Ontário (Canadá) aumentava quase linearmente com a idade do peixe, passando de menor que $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ nos alevinos para 4 mg kg^{-1} nos adultos com cerca de 9 anos de idade (Baird, 2002). No caso de PCBs totais nas porções gordurosas das focas do ártico (*Phoca hispida*), o crescimento verificado foi de $17,3 \text{ mg kg}^{-1}$ em filhotes com 2 a 4 meses de idade até $65,3 \text{ mg kg}^{-1}$ em adultos machos (WHO, 1992).

¹ K_{ow} - coeficiente de partição octanol/água, representa uma estimativa experimental da capacidade de bioconcentração de uma determinada substância S em um organismo aquático (geralmente um peixe); expresso pela razão de equilíbrio entre a concentração da substância no álcool 1-octanol (substituto adequado das porções gordurosas do peixe) em relação à concentração dissolvida nas águas circundantes ($K_{ow} = [S]_{\text{octanol}}/[S]_{\text{água}}$, onde os colchetes denotam as concentrações no equilíbrio), se o mecanismo de difusão constitui a única fonte da substância (Baird, 2002).

A biomagnificação resulta de uma seqüência de etapas de bioacumulação que ocorre ao longo de uma cadeia alimentar, de modo que a concentração de uma dada substância aumenta significativamente entre diferentes espécies à medida que se avança na cadeia. Um dos registros mais dramáticos de biomagnificação ocorreu no litoral nordeste dos Estados Unidos, onde a concentração encontrada de DDT na água marinha foi de $0,000003 \text{ mg L}^{-1}$, mas que atingiu $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ no plâncton, $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na gordura de vairões, 2 mg kg^{-1} nos peixes agulha que habitavam estas águas e 25 mg kg^{-1} na gordura dos cormorões e águias-pescadoras que se alimentavam de peixe, perfazendo um fator de biomagnificação total superior a oito milhões (Baird, 2002). A média de PCBs totais encontrado em zooplâncton na região oeste do oceano Pacífico (mar do Japão) foi de $0,0018 \text{ mg kg}^{-1}$, atingindo $0,068 \text{ mg kg}^{-1}$ em calamares e $3,7 \text{ mg kg}^{-1}$ nos golfinhos listrados (*Stenella coeruleoalba*), com resultados expressos com base na massa bruta (WHO, 1992). Outro exemplo de biomagnificação está mostrado na Figura 1, sobre a cadeia alimentar de organismos aquáticos dos Grandes Lagos, Canadá, onde a concentração de PCBs em ovos de gaivotas-arenque foi cerca de 50000 vezes maior que no fitoplâncton da água. Através desses mecanismos, os níveis de STPs em alguns animais que estão no topo de suas cadeias alimentares se tornaram altos a ponto de prejudicar suas capacidades de reprodução, como ocorreu com aves de rapina e cormorões na América do Norte e baleias beluga no oceano ártico (Baird, 2002).

1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS - HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ou poliarenos, constituem uma extensa classe de moléculas orgânicas caracterizada por dois ou mais anéis benzênicos conjugados por um par de átomos de carbono adjacentes.

Os HPAs são oriundos de diversas fontes: biológicas, a partir da síntese por algumas espécies de organismos vivos; petrogênicas, que são aqueles que ocorrem naturalmente no petróleo e derivados; e pirogênicas, onde os compostos são formados a partir da combustão incompleta de matéria orgânica.

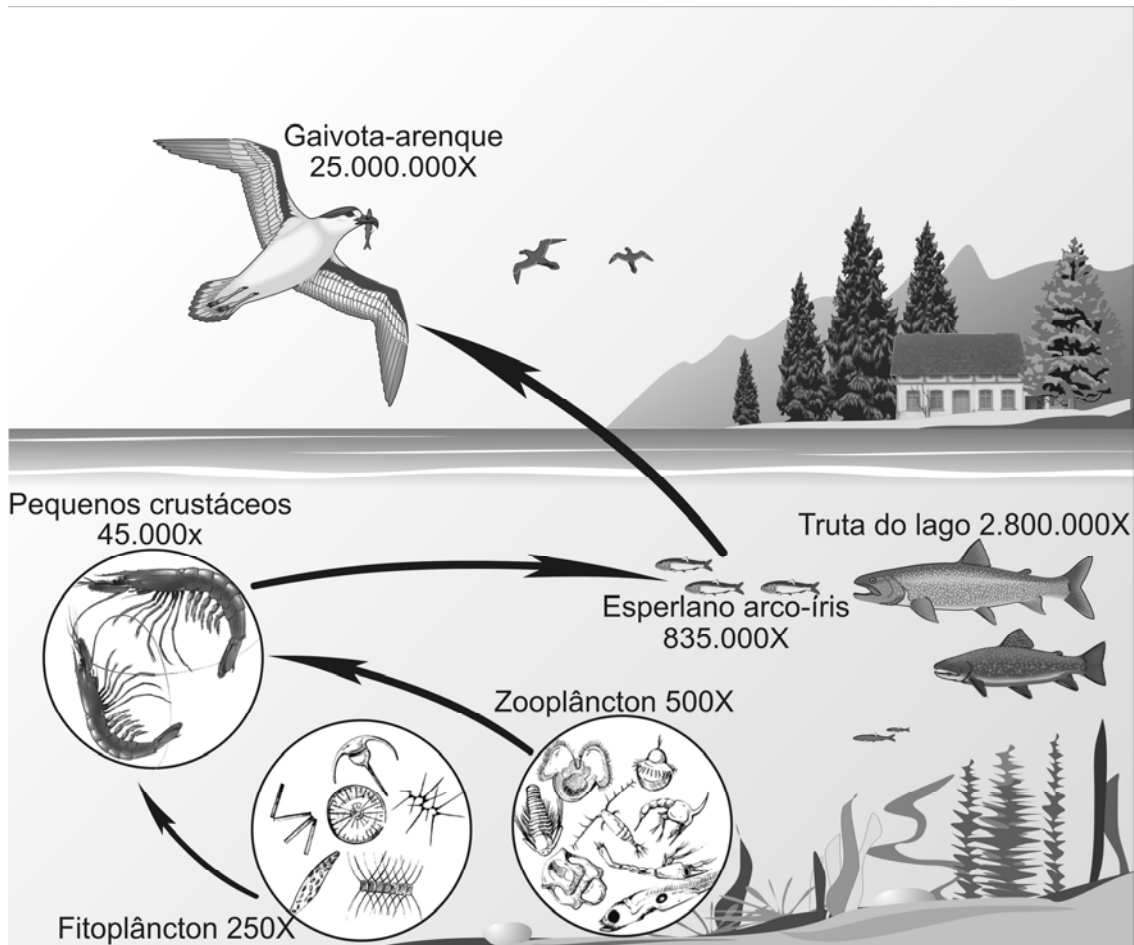


Figura 1. Bioacumulação e biomagnificação de PCBs na cadeia alimentar aquática dos Grandes Lagos, Canadá (2 ng L^{-1} de PCBs totais na água circundante). Fonte: Baird, 2002.

A formação de HPAs nas fontes pirogênicas é muito complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura. O mecanismo aceito para esta reação (Figura 2) consiste da re-polimerização de fragmentos de hidrocarbonetos resultantes da decomposição térmica das moléculas de combustível de cadeias carbônicas de maior extensão. Logo após a ocorrência da combustão parcial e do craqueamento, fragmentos contendo dois átomos de carbono (C_2), que são predominantes no meio, podem se combinar para formar um radical livre de cadeia C_4 , o qual pode adicionar um outro C_2 para formar um anel de seis membros. Tais reações acontecem rapidamente quando um dos fragmentos originais C_2 é um radical livre. A reação de re-polimerização ocorre especialmente sob condições deficitárias em oxigênio, sendo que, geralmente, a velocidade de formação de HPAs aumenta à medida que a razão oxigênio/combustível diminui. Os fragmentos perdem, com frequência, uma pequena quantidade de hidrogênio, que forma água

após combinar-se com oxigênio durante as etapas da reação. Assim, fragmentos ricos em carbono combinam-se para formar HPAs, que são moléculas mais estáveis com razão carbono/hidrogênio elevada. Como o próprio benzeno, a maioria dos HPAs possui geometria planar e alta estabilidade físico-química (Baird, 2002).

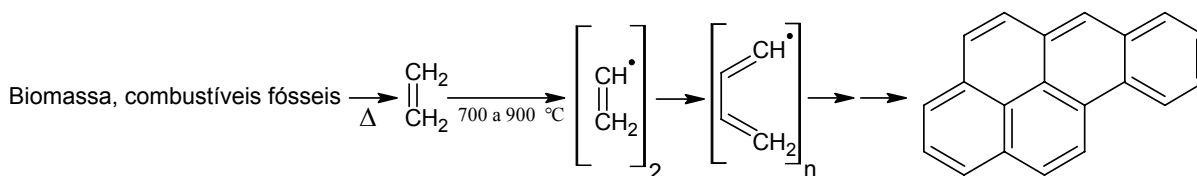


Figura 2. Esquema de mecanismo provável para a formação de HPAs através da pirólise (neste caso, mostrando a formação do benzo[*a*]pireno). Adaptado de Lopes e Andrade, 1996.

Os HPAs constituem compostos ubíquos nos compartimentos ambientais, sendo que suas vias de emissão são tanto endógenas quanto antrópicas. As emissões biogênicas são compreendidas principalmente por incêndios florestais naturais, afloramentos de petróleo, erupções vulcânicas e sínteses biológicas. No entanto, as emissões antrópicas constituem as formas mais significativas de aporte no ambiente, incluindo descartes de origem doméstica e industrial, subprodutos da incineração de resíduos industriais e lixo urbano, derramamentos de petróleo e derivados e, principalmente, a combustão de biomassa e de combustíveis fósseis. Dentre as atividades que envolvem combustão de material orgânico, a exaustão de motores movidos a combustíveis fósseis, especialmente a diesel, e as plantas de incineração de rejeitos são as fontes de aporte de HPAs de maior impacto ambiental, apesar de que os processos industriais, tais como metalurgia e a gaseificação do coque, também têm contribuição significativa (Baird, 2002; WHO, 1998). Nos Países em desenvolvimento, como o Brasil, as queimadas de vegetação, originárias tanto de florestas como as realizadas nas práticas agrícolas, constituem em uma significativa fonte de emissão de HPAs para o ambiente (Godoi *et al.*, 2004).

As agências americanas ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e U.S.EPA (*United States Environment Protection Agency*) mantêm uma lista de poluentes de interesse prioritário, elaborada a partir de critérios de frequência da ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana (U.S. HHS, 2005). Esta lista inclui 16 HPAs, frequentemente designados como poluentes

prioritários, que são atualmente estudados com maior frequência nas avaliações de efeitos ambientais e na saúde (Poster *et al.*, 2006). A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural, fórmula molecular e massa molar destes HPAs.

Com exceção do naftaleno, os HPAs não são fabricados com finalidades comerciais já que não apresentam aplicações (com exceção daqueles produzidos e comercializados com finalidades técnico/científicas), apesar da ocorrência de algumas destas substâncias em derivados comerciais do petróleo (Baird, 2002). O primeiro registro envolvendo HPAs ocorreu em 1775, relatado pelo cirurgião inglês Sir Percival Pott a respeito da correlação observada entre exposição à fuligem e a ocorrência de câncer escrotal em limpadores de chaminés. Em 1915, pesquisadores japoneses induziram tumores na pele de coelhos com a aplicação de piche de

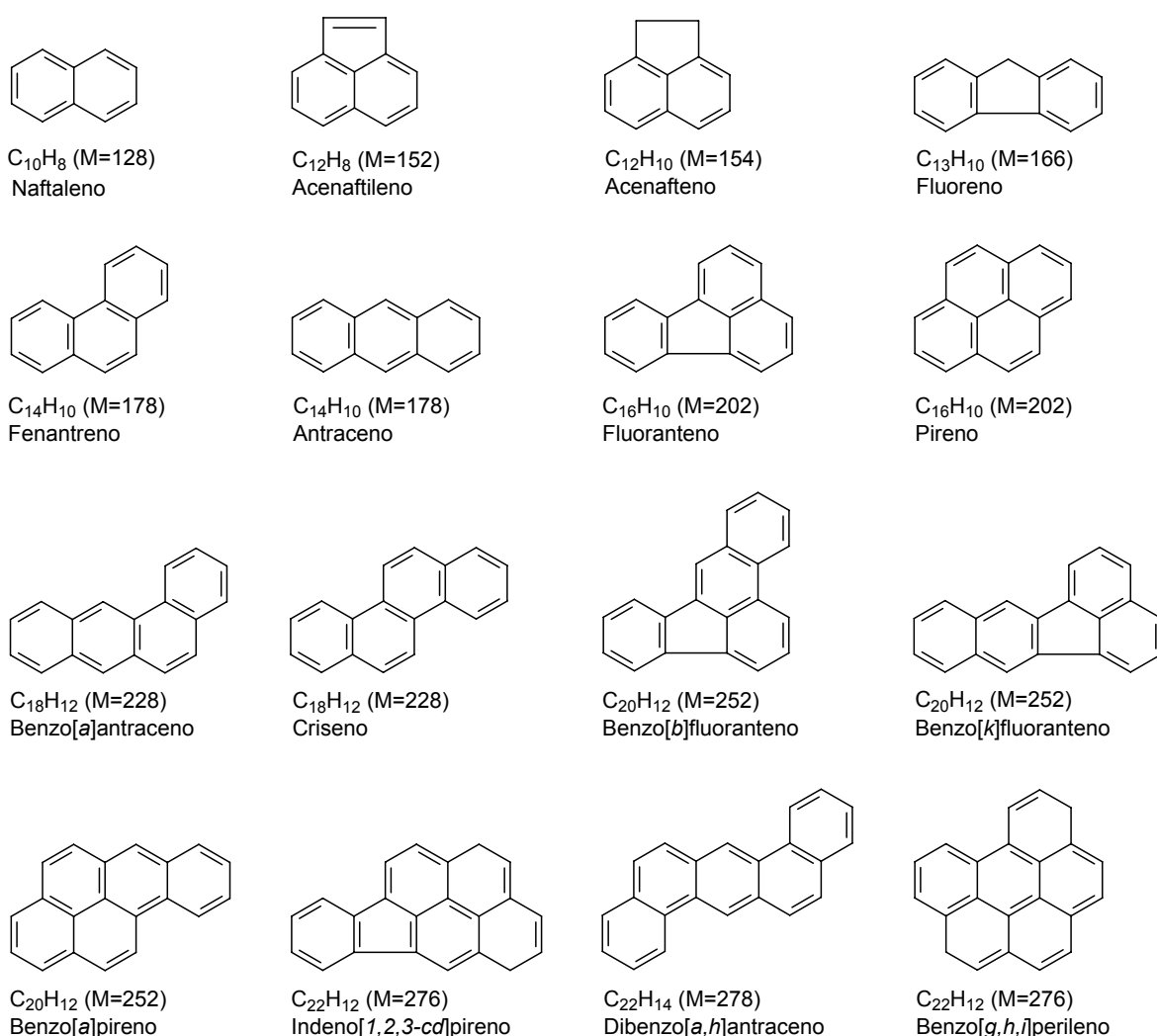


Figura 3. Fórmula estrutural, molecular e massa molar dos 16 HPAs estabelecidos como poluentes prioritários pela U.S. EPA

carvão (Boer e Law, 2003), mas somente em 1933 ocorreu o isolamento do primeiro HPA: benzo[a]pireno do piche de carvão (Philips, 1983). O benzo[a]pireno foi sintetizado e identificado como uma nova substância química neste mesmo ano, quando foi demonstrada a sua potente ação cancerígena em animais de laboratório (Filanyson-Pitts e Pitts, 1986).

A complexidade das misturas contendo HPAs e as limitações analíticas mantiveram o conhecimento acerca destas substâncias restrito até a década de 1960, quando o surgimento de técnicas cromatográficas modernas possibilitou uma grande expansão das informações, desde a identificação precisa das fontes e dos compostos, até o isolamento dos componentes individuais e a determinação dos mecanismos de formação e de ação toxicológica nos seres vivos (Boer e Law, 2003). Então, a partir deste período teve início a elaboração de normas e regulamentos para a redução das emissões destes compostos e programas de monitoramento com as finalidades de segurança alimentar, ocupacional e proteção ambiental (Poster *et al.*, 2006).

Algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos representantes do grupo dos HPAs são mostradas na Tabela 1. Estas substâncias são hidrofóbicas e, em geral, sua solubilidade em água diminui com o aumento do número de anéis aromáticos. Os HPAs apresentam também $\log K_{OW}$ maior que 1, demonstrando grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos na molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, HPAs de massas molares menores são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os mais pesados. Como conseqüência destas propriedades, estas substâncias podem ser encontradas na atmosfera tanto em fase gasosa como adsorvidas no material particulado em suspensão. No solo, os HPAs encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores (Pereira Netto *et al.*, 2000). Nos corpos de água superficiais, estes compostos são geralmente adsorvidos pelas partículas em suspensão e rapidamente conduzidos para o sedimento de fundo (Manahan, 1994). A Tabela 2 apresenta alguns dados da literatura para a concentração total de HPAs em sedimentos de diversas regiões.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs

Substância	M	Sol _{água} (mg L ⁻¹), 25 °C	Log K _{OW}	Pressão de vapor (Pa), 25 °C
Naftaleno	128	31,7	3,37	10,4
Acenaftileno	152	16,1	4,07	0,89
Acenafteno	154	3,93	3,92	0,29
Fluoreno	166	1,98	4,18	9,0 x 10 ⁻²
Fenantreno	178	1,29	4,57	1,6 x 10 ⁻²
Antraceno	178	0,073	4,54	8,0 x 10 ⁻⁴
Fluoranteno	202	0,26	5,22	1,2 x 10 ⁻³
Pireno	202	0,135	5,18	6,0 x 10 ⁻⁴
Benzo[a]antraceno	228	0,014	5,61	2,8 x 10 ⁻⁵
Criseno	228	0,0020	5,91	8,4 x 10 ⁻⁵ *
Benzo[b]fluoranteno	255	0,0012 *	6,12	6,7 x 10 ⁻⁵ *
Benzo[k]fluoranteno	252	0,00076	6,84	1,3 x 10 ⁻⁸ *
Benzo[a]pireno	252	0,0038	6,50	7,3 x 10 ⁻⁷
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	0,062	6,58	1,3 x 10 ⁻⁸ *
Dibenzo[a,h]antraceno	278	0,00026	6,50	1,3 x 10 ⁻⁸ *
Benzo[g,h,i]perileno	276	0,00026	7,10	1,4 x 10 ⁻⁸

Legenda: M - massa molar; K_{OW} - coeficiente de partição octanol/água; Sol_{água} - solubilidade em água.

* Dados obtidos a 20 °C.

Fontes: Pereira Netto, *et al.*, 2000; WHO, 1998.

1.1.1. Ocorrência e Toxicidade de HPAs no Ambiente

Os HPAs são poluentes atmosféricos que estão fortemente implicados na degradação da saúde humana em algumas cidades, pois o ar exterior das regiões urbanizadas possui comumente a faixa de 1 a 500 ng m⁻³ dos mesmos, embora possa atingir valores até dez vezes maiores em ambientes muito poluídos. Usualmente, após passar algumas horas ou até dias em suspensão, podem ser precipitados por deposição seca ou úmida (Baird, 2002; WHO, 1998). Por exemplo, para uma partícula de fuligem com diâmetro de 1 µm em suspensão a uma altura de 20 m, com uma velocidade do vento de 14 km h⁻¹, o tempo de deposição seca é de

Tabela 2. Concentrações totais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de diversas regiões (base seca)

Região	Σ HPAs, ng g ⁻¹ ^a	Fonte
Brasil, BA - Baía de Todos os Santos	8 - 4163 (23)	Venturini e Tommasi, 2004
Brasil, PR - rios Barigui e Iguaçu	13 - 1593 (16)	Meniconi <i>et al.</i> , 2002
Brasil, RJ - Bacia Paraíba do Sul	5113 - 40773 (12)	Torres <i>et al.</i> , 2002
Brasil, RJ - Baía de Guanabara	91 - 8035 (16)	Meniconi <i>et al.</i> , 2002
Brasil, RJ - Baía de Guanabara	77 - 7751 (16)	Silva <i>et al.</i> , 2007
Brasil, RJ - rios Paraíba do Sul/Guandu	1 - 275 (16)	Brito <i>et al.</i> , 2005
Brasil, SP - Estuário Santos/São Vicente	0,01 - 5000 (16)	UNEP, 2002
Brasil, SP - reservatórios do Rio Tietê	299 - 4143 (16)	Almeida, 2003
China - Costa Leste - Baía Daya	0,12 - 1,13 (16)	Zhou e Maskoui, 2003
China - delta do Rio Yangtze	133 - 7343 (10)	Chen <i>et al.</i> , 2004
Eslovênia - Golfo do Trieste, Mar Adriático	35 - 683 (22)	Notar <i>et al.</i> , 2001
Estados Unidos - Baía Galveston, Baía Tampa e delta do Rio Mississippi	54 - 6260 (24)	Santschi <i>et al.</i> , 2001
França - Estuário Gironde	18,5 - 4888 (17)	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
Índia, Estuário Hugli	25 - 1081 (19)	Guzzella <i>et al.</i> , 2005
Itália - Rio Pó	80 - 1800 (ni)	Viganò <i>et al.</i> , 2003
Nigéria - Delta do Rio Niger	3,2 - 144,9 (16)	Anyakora <i>et al.</i> , 2005
Polônia - Rio Odra	309 (16)	Wolska, 2002

^a O número entre parêntesis indica a quantidade de HPAs pesquisados.

Legenda: PR - Paraná; RJ - Rio de Janeiro; SP - São Paulo; na - não analisado; nd - não detectado; ni - não informado.

4 dias e corresponde a um transporte de 1400 km, considerando velocidade e direção do vento constantes (Lopes e Andrade, 1996). O coeficiente de remoção de HPAs da atmosfera está positivamente relacionado com a intensidade de chuva (Dickhut *et al.*, 2000). Benner *et al.* (1989) demonstraram que mais de 95% dos HPAs lançados na atmosfera na Inglaterra, estimados em 900 toneladas por ano, são transferidos para a superfície por meio de deposição seca ou úmida. Conseqüentemente, uma parcela significativa destes compostos atinge os corpos de água.

Os HPAs também possuem derivados nitrados e oxigenados, que podem ser produzidos tanto nas fontes de combustão, como podem ser resultantes da

degradação química, como por exemplo, através de reações fotoquímicas na atmosfera. Estes derivados geralmente são tóxicos potentes, porém, ocorrem em concentrações ambientais na faixa de 100 a 1000 vezes inferiores àquelas dos correspondentes HPAs (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Desde a descoberta de *Sir Percival Pott* em 1775, há muitos registros de casos em que a exposição prolongada em locais de trabalho com níveis muito elevados de alcatrão de hulha, cujo principal ingrediente tóxico é o benzo[*a*]pireno, tenha induzido câncer em seres humanos. Nos dias atuais, trabalhadores em fornos de coque e plantas de produção de gás sofrem igualmente níveis mais altos de câncer de pulmões e rins em relação ao restante da população, devido possivelmente à exposição aos HPAs. As evidências da indução ao câncer para o público em geral é menos nítida, devido ao nível de exposição aos HPAs de mais de uma ordem de grandeza menores em relação a das pessoas expostas em ambientes ocupacionais, e da impossibilidade de isolar os demais fatores de risco à carcinogênese, tais como hábito alimentar, estilo de vida, herança genética, entre outros. A causa principal do câncer de pulmões é a inalação da fumaça de cigarro, que contém HPAs, além de outros compostos carcinogênicos (Baird, 2002; WHO, 1998).

Enquanto a toxicidade aguda dos HPAs de baixa massa molar é moderada, com valores de LD₅₀ em ratos de 490 e 1800 µg g⁻¹ para o naftaleno e antraceno, respectivamente, o benzo[*a*]antraceno exibe valor de LD₅₀ em ratos de 10 µg g⁻¹ (Verschueren, 1983). O efeito crítico dos HPAs em mamíferos consiste em seu potencial carcinogênico, já que a ação metabólica destas substâncias produz intermediários que se combinam irreversivelmente com o DNA celular dos seres vivos (Lopes e Andrade, 1996).

1.2. BIFENILAS POLICLORADAS - PCBs

A reação de moléculas do grupo bifenila com cloro anidro, em presença de cloreto férrico, produz a substituição de alguns de seus átomos de hidrogênio, sendo que a extensão da cloração depende da concentração de cloro inicialmente presente e do tempo de reação. Os produtos resultantes são designados de bifenilas policloradas, ou PCBs, e tem fórmula molecular C₁₂H_{10-(x+y)}Cl_(x+y), sendo (x+y) igual ou menor a 10 e massa molar entre 189 e 499 uma (Baird, 2002; Penteadó e Vaz, 2001).

Conforme pode ser observado na estrutura molecular (Figura 4), as moléculas

de PCBs podem apresentar diversas substituições no que concerne à quantidade de átomos de cloro, havendo a possibilidade da formação de até 209 estruturas diferentes, denominadas congêneres, embora apenas 130 deles tenham sido produzidos em escala industrial (Penteado e Vaz, 2001).

Para a identificação individual de cada congêner de PCB, Ballschmiter e Zell (1980) propuseram a atribuição de um número de 1 a 209 (listados pela ordem de complexidade a partir do 2-clorobifenil) em relação à nomenclatura oficial da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Posteriormente, este sistema passou a ser recomendado pela própria IUPAC (WHO, 1992).

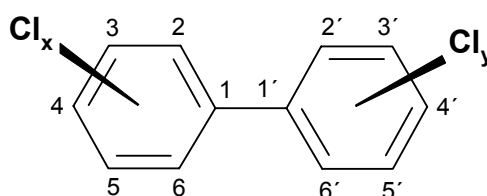


Figura 4. Fórmula estrutural das bifenilas policloradas (PCBs), onde $x+y \leq 10$.

Esta classe de compostos foi sintetizada inicialmente na Alemanha por volta de 1800, tendo sua produção em escala industrial sido iniciada a partir de 1922 (Baird, 2002). A partir da década de 1950, foram produzidos mais de 50 milhões de toneladas de PCBs em fábricas instaladas principalmente nos Estados Unidos. Compostos puros da família de PCBs não foram isolados com finalidades comerciais, mas formulados como misturas parcialmente separadas, com o teor médio de cloro geralmente variando na faixa de 21 a 68% em massa nos diferentes produtos. Estes materiais foram produzidos em vários países com diferentes denominações, tais como “Aroclor” (Estados Unidos), “Clophen” (Alemanha), “Fenclor” (Itália), “Kanechlor” (Japão) e “Phenoclor” (França). No Brasil, não houve produção de PCBs, sendo todo o produto importado principalmente dos Estados Unidos, sob o nome comercial “Arocloro” ou “Ascarel” (marcas registradas da empresa Monsanto), e da Alemanha, com os nomes de “Clophen” (Bayer) e “Kanechlor” (*Kanegafuchi Chemical*) (Penteado e Vaz, 2001; Verschueren, 1983).

Do ponto de vista industrial, estes compostos foram intensamente utilizados

devido as suas propriedades satisfatórias como alta estabilidade físico-química, baixa pressão de vapor e alta constante dielétrica, aliado ao relativo baixo custo de produção. Estas propriedades proporcionaram sua aplicação em uma grande variedade de formulações técnicas, principalmente na indústria eletroeletrônica e eletromecânica. Dentre estas formulações, destacam-se: fluidos isolantes elétricos e térmicos para transformadores e capacitores elétricos; fluidos hidráulicos; retardantes de chama em equipamentos elétricos e eletrônicos; plastificantes em adesivos, resinas e tecidos; óleos de corte em usinagens; agentes lubrificantes e aditivos de tintas (Baird, 2002; Pereira, 2004)

Apesar de sua origem industrial, as PCBs também são produzidas em processos de combustão, especialmente nos casos da queima de resíduos urbanos e industriais (Ballschmiter *et al.*, 1987; Tiernan *et al.*, 1983). Devido à constatação da toxicidade, persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação das PCBs, a partir de 1978 surgiram as primeiras leis nos Estados Unidos restringindo seu uso. Em 1983 foi publicada uma lei federal proibindo o uso de PCBs em todo o território americano a partir de 1988 (U.S. EPA, 1983), sendo que, nos dias atuais, a produção e utilização de PCBs estão proibidas ou restritas na maioria dos países desenvolvidos. No Brasil, a primeira regulamentação foi implementada através da Portaria Interministerial 19, de 02 de janeiro de 1981, que estabelece, entre outras determinações, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos de água, exposição de equipamentos contendo estas substâncias às intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos mesmos que ainda estejam em uso. Entretanto, permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs (Penteado e Vaz, 2001). Além dessa Portaria, há a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, de 10 de junho de 1983, que disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados. Há, também, a Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT/NBR 13741/1996 que estabelece as condições para destinação de PCBs e resíduos contaminados (Penteado e Vaz, 2001). As diretrizes para supervisão e manutenção do óleo mineral isolante de equipamentos elétricos estão estabelecidas na Norma ABNT/NBR 10576/2006, enquanto que as orientações para transformadores e capacitores

contendo Ascarel estão estabelecidas na Norma ABNT/NBR 8371/2005.

Os dados estatísticos apresentados por órgãos governamentais brasileiros, responsáveis pela entrada de PCBs no país, são conflitantes quando comparados com dados fornecidos pela iniciativa privada. Os Estados Unidos foram o maior fornecedor de PCBs para todo o parque industrial brasileiro, onde o setor elétrico-eletrônico foi o principal consumidor. Como as leis brasileiras não obrigam a substituição de equipamentos contendo Ascarel, estes se tornam fontes potenciais de contaminação. A Eletropaulo contabilizou, em 1997, um total de 562 toneladas de Ascarel, enquanto que Furnas também declarou possuir um total de 136 toneladas do mesmo produto. Entretanto, não existem inventários disponíveis sobre o montante de equipamentos contendo PCBs que ainda estejam em uso em outras empresas estatais ou na iniciativa privada (Penteado e Vaz, 2001).

O método mais eficaz para a eliminação de PCBs consiste na sua incineração em fornos de alto desempenho, uma vez que procedimentos inadequados de queima podem levar a sua transformação à substâncias mais perigosas, tais como dioxinas e furanos policlorados e a possibilidade de emissão para o ambiente. Devido o alto custo para destruí-los, grandes quantidades são mantidas armazenadas (Penteado e Vaz, 2001).

A Tabela 3 apresenta as principais propriedades físico-químicas de alguns congêneres de PCBs, bem como de algumas formulações comerciais denominadas de Aroclor.

1.2.1. Ocorrência e Toxicidade de PCBs no Ambiente

A partir da década de 1960 surgiram as primeiras evidências de que as propriedades que tornaram as PCBs materiais extremamente eficazes, associadas ao seu uso intenso, contribuíram para a sua difusão e acumulação nos diversos compartimentos ambientais, sendo agravadas pela comprovação de sua toxicidade, bem como de seu potencial impacto degenerativo sobre a saúde dos seres vivos (Baird, 2002; WHO, 1992). Neste período, foram iniciados estudos sobre os efeitos bioquímicos e toxicológicos das misturas e de congêneres individuais destas substâncias sobre diversos organismos, principalmente peixes, mamíferos e até mesmo na espécie humana (Baird, 2002; Colborn, 1997; Penteado e Vaz, 2001).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas de alguns congêneres de PCBs e de formulações comerciais Aroclor

Substância	M	Sol _{H₂O} (mg L ⁻¹), 25 °C	Log K _{OW}	P _{vapor} (Pa), 25 °C
Aroclor 1216 ^a	-	0,42	-	0,053
Aroclor 1221 ^a	-	0,59 (a 24 °C)	-	0,89
Aroclor 1232 ^a	-	0,45	-	0,55
Aroclor 1242 ^a	-	0,24	-	0,55
Aroclor 1248 ^a	-	0,054	-	0,065
Aroclor 1254 ^a	-	0,021	-	0,010
Aroclor 1260 ^a	-	0,0027	-	0,0053
2-diclorobifenila (PCB n. 1)	189	1,3	4,54	2,04
2,2',4,4'-tetraclorobifenila (n. 47)	292	0,068	5,90	0,020
2,2',4,4',6,6'-hexaclorobifenila (n. 155)	361	0,0007	7,00	0,0016

Legenda: Sol_{H₂O} - solubilidade em água; P_{vapor} - pressão de vapor.

^a Segundo a nomenclatura dos Aroclors, os dois primeiros dígitos representam o grupo de compostos (neste caso, bifenila) e os dois últimos, a concentração percentual em massa de cloro existente na mistura.

Fontes - Mackay, 1991; WHO, 1992.

Entre as primeiras evidências contundentes da toxicidade das PCBs, está o trágico incidente ocorrido em Yusho, Japão, em 1968, em que grande parte da população local consumiu óleo de arroz contaminado com Kanechlor por um período de vários meses (Kuratsune et al., 1972). Outro acidente similar ocorreu em 1979 em Yu-Cheng, Tailândia, que desta vez causou a contaminação de mais de 2000 pessoas. Em ambos os casos, o óleo comestível continha cerca de 1000 mg kg⁻¹ de PCBs totais e 5 mg kg⁻¹ de dibenzofuranos policlorados (DFPCs), sendo que os DFPCs consistiam em subprodutos da produção de Kanechlor. Apesar de os sintomas apresentados pelas vítimas terem sido considerados como resultantes do efeito combinado entre PCBs e DFPCs, muitos destes foram similares ao de trabalhadores expostos a PCBs em ambientes ocupacionais. Os principais efeitos agudos às vítimas foram acne de cloro, ulcerações na pele, pigmentação anormal nas mucosas e unhas, danos aos globos oculares, náuseas e vômito. Os principais efeitos crônicos constatados incluíram: comprometimento da capacidade pulmonar; disfunções no sistema endócrino; carcinogênese nos aparelhos digestivo e reprodutor, mama e próstata; queda na taxa de espermatozóides; deformidades dos órgãos reprodutivos; alterações relacionadas com o sistema neurológico e óbito prematuro, que foram registrados tanto nas vítimas diretas como em seus

descendentes, até 16 anos após o ocorrido em Yusho (WHO, 1992).

Um dos casos mais proeminentes de contaminação ambiental por PCBs já registrado ocorreu no Rio Hudson, localizado na costa Leste dos Estados Unidos. Esta contaminação foi resultado da descarga de efluentes provenientes de uma indústria de capacitores que operou de 1950 até 1976, mas descoberta somente em 1969, quando estas substâncias foram detectadas em várias espécies de peixes (Manahan, 1994). Em 1970, o sedimento à jusante do local da planta industrial apresentava níveis de até $1000 \mu\text{g g}^{-1}$, expressos em PCBs totais, mas após um extenso programa de recuperação daquele rio houve um decréscimo para a faixa de 0,08 a $1,41 \mu\text{g g}^{-1}$ em PCBs totais, constatados no ano de 1998 (Penteado e Vaz, 2001).

Apesar das iniciativas para o banimento das PCBs, seu legado ambiental ainda persiste em função de seu uso e disposição descontrolados. A principal fonte de PCBs no ambiente são as práticas negligentes de disposição final dos materiais e equipamentos que os contenham, cujos efeitos são agravados devido a sua persistência e aos altos níveis de acumulação na biota (Baird, 2002; Erickson, 1997; UNEP, 2002). As mais importantes e prováveis rotas de contaminação ambiental de PCBs são:

- a) Acidentes ou derramamentos durante o manuseio de PCBs e/ou fluidos que os contenham;
- b) Vaporização de componentes contaminados;
- c) Vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- d) Vazamento de fluidos hidráulicos;
- e) Armazenamento irregular de resíduos;
- f) Fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- g) Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos corpos de água.

O destino e comportamento dos congêneres de PCBs no ambiente são influenciados pelas suas propriedades físico-químicas, principalmente sua pressão de vapor, solubilidade em água e lipoficidade. Congêneres menos clorados possuem pressão de vapor e solubilidade em água maior do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças de propriedades exercem um grande efeito na estabilidade físico-química dos congêneres individuais, bem como nos seus coeficientes de partição entre os diferentes compartimentos ambientais (Baird, 2002; Penteado e Vaz, 2001). PCBs e outros poluentes orgânicos aportam em ambientes

aquáticos principalmente através de pontos de descarga industrial e urbana, atingindo rios, lagos e águas costeiras. Uma vez na coluna de água, estes compostos são geralmente absorvidos pelo material particulado em suspensão e sedimentados. Mesmo após agregados ao sedimento de fundo, estes compostos estão sujeitos à dispersão em função da mobilidade dos sedimentos, que depende da correnteza da coluna de água. Os principais fatores que afetam sua distribuição entre os compartimentos de um ambiente aquático são o caráter hidrofóbico de cada congênere, a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, a área de contato e os coeficientes de partição octanol-água (K_{OW}) (Penteado e Vaz, 2001).

O tempo de meia vida dos PCBs pode variar desde poucas semanas na atmosfera, até aproximadamente 10 anos em peixes adultos (UNEP, 2002). Uma das conseqüências da sua persistência no ambiente e da sua capacidade de bioacumulação consistiu na redução da população de algumas espécies, tais como aves, como os cormorões, e mamíferos, como focas e baleias, relacionadas a ecossistemas marinhos do Canadá (WHO, 1992).

Como as moléculas de PCBs podem apresentar conformação planar similar a das dioxinas, o seu efeito tóxico é quantificado através de um fator de equivalência de toxicidade (FET)² em relação à 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (estabelecida como FET = 1), sendo mais tóxico o congênere 3,3',4,4',5-pentaclorobifenila, com FET igual a 0,1. A toxicidade aguda das PCBs em mamíferos é geralmente baixa (Erickson, 1997), porém, atuam como interferentes endócrinos (Colborn, 1997). Os compostos da classe das PCBs compõem a relação de STPs do programa ambiental das Nações Unidas, estabelecida pela Convenção de Estocolmo em 2001, que define diretrizes para o banimento de tais substâncias (UNEP, 2002).

A Tabela 4 apresenta resultados de concentrações totais de bifenilas policloradas em sedimentos de diversas regiões, obtidos a partir de diferentes estudos.

² A alta toxicidade e a habilidade apresentada pelos compostos integrantes da família das dioxinas e furanos policlorados para produzirem efeitos deletérios nos seres vivos levou à criação de um fator de equivalência toxicológica (FET) para a previsão dos efeitos tóxicos, tanto destas como de substâncias correlacionadas. O FET foi proposto pela *North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society* (NATO / CCMS, 1988) e revisado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1992). A 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina foi adotada como base para o desenvolvimento do FET por consistir no mais potente agente carcinogênico, teratogênico e interferente endócrino dos animais já conhecido entre os poluentes de origem antrópica.

Tabela 4. Concentrações totais de bifenilas policloradas em sedimentos de diversas regiões ^a

Região	Σ PCBs, ng g ⁻¹ ^b	Referência
Antártica, Baía Admiralty, Ilha Rei George	0,85 - 2,47 (13)	Montone <i>et al.</i> , 2001
Brasil, RJ - Bacia Paraíba do Sul	1,0 - 67,5 (7)	Torres <i>et al.</i> , 2002
Brasil, RJ - rios Paraíba do Sul/Guandu	1,7 - 19,3 (7)	Brito <i>et al.</i> , 2005
Brasil, SP - Estuário Santos/São Vicente	14 - 42 (32)	UNEP, 2002
Brasil, SP - reservatórios do Rio Tietê	nd - 3730 (32)	Almeida, 2003
Coréia do Sul - Baía Masan	1,24 - 41,4 (24)	Hong <i>et al.</i> , 2003
Estados Unidos - Baía Galveston, Baía Tampa e Delta do Rio Mississippi	6,8 - 28 (18)	Santschi <i>et al.</i> , 2001
Índia, Estuário Hugli	0,18 - 2,33 (14)	Guzzella <i>et al.</i> , 2005
Itália - Rio Pó	10 - 126 (ni)	Viganò <i>et al.</i> , 2003
Noruega e Rússia, lagos na região ártica	0,2 - 35,4 (10)	Skotvold e Savinov, 2003
Polônia - Rio Odra	9,1 (7)	Wolska, 2002

Legenda: nd - não detectado; ni - não informado; RJ - Rio de Janeiro; SP - São Paulo.

^a Resultados expressos na base seca.

^b O número entre parêntesis indica a quantidade de congêneres pesquisados.

1.2.2. Biodegradação de PCBs

A degradação de PCBs no ambiente é geralmente dependente do grau de cloração da bifenila. Em geral, a persistência de um congênera aumenta com o número de cloro na molécula. Na atmosfera, as reações envolvendo PCBs em fase de vapor com radicais hidroxila, originários de reações fotoquímicas catalizadas pela luz solar, consistem nos processos dominantes de transformação, sendo que o tempo de meia vida desta reação é de aproximadamente 18 meses para os congêneres heptaclorados. Nos ambientes aquáticos, tanto as reações de hidrólise e oxidação como as fotolíticas são pouco significativas na degradação de PCBs (WHO, 1992).

Um estudo conduzido por Kás *et al.* (1997) demonstrou que as PCBs estão entre os contaminantes orgânicos mais persistentes no ambiente e que são susceptíveis à degradação apenas frente a um limitado número de espécies de microrganismos. Os congêneres mono, di e triclorados são rapidamente degradados no ambiente por microrganismos, enquanto que as bifenilas tetracloradas o são mais

lentamente. Já os congêneres hexaclorados e superiores são muito resistentes à bio-degradação (Bopp *et al.*, 1984; Brown *et al.*, 1987). Estes congêneres são preferencialmente biotransformados anaerobicamente, por meio de descloração redutiva seqüencial até uma forma tetraclorada ou inferior, quando são finalmente degradados via processos aeróbios (Manahan, 1994; WHO, 1992).

1.3. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NOS SEDIMENTOS

As práticas convencionais de disposição de efluentes e resíduos, combinadas com os diversos processos naturais de transporte, tais como precipitação atmosférica seca ou úmida, lixiviação e drenagem por águas de chuvas, contribuem para a convergência das STPs dispersas no ambiente para os corpos de água. Uma vez em suspensão na coluna de água, estas substâncias são adsorvidas pelo material particulado em suspensão, devido ao ser caráter predominantemente hidrofóbico, e são finalmente sedimentadas (Baird, 2002; Viganò *et al.*, 2003, Wolska *et al.*, 2003). Desta forma, os sedimentos de fundo compreendem o principal fator de bioacumulação de STPs entre todos os compartimentos ambientais (Adams *et al.*, 1992).

Os sedimentos de fundo de corpos aquáticos são constituídos tipicamente de partículas minerais e material orgânico. As partículas minerais apresentam tamanhos variados, sendo que geralmente são constituídas de argila (menor que 2 μm de diâmetro), seguido de silte (2 a 63 μm), areia (63 μm a 2 mm), bem como de fragmentos de rochas e seichos (diâmetro superior a 2 mm), enquanto que a matéria orgânica é frequentemente originária das atividades biogênicas que ocorrem na área de influência. O conteúdo de água do sedimento varia desde aproximadamente 95% na interface com a coluna de água, diminuindo até 50% em função da profundidade. Os compostos orgânicos de origem antropogênica ocorrem preferencialmente associados ao material orgânico e partículas inorgânicas contendo hidróxidos de ferro ou sulfetos (Almeida, 2003; Mackay, 1991).

O fato de compreender o compartimento preferencial de armazenamento e re-processamento de nutrientes e contaminantes faz com que o sedimento desempenhe um papel fundamental no comportamento e na disponibilidade biológica destas substâncias, razão pela qual a sua proteção é necessária para a manutenção da qualidade de ambientes aquáticos (QUALISED, 2003).

Até o momento, não existe no Brasil uma base de dados química e biológica para a caracterização da qualidade de sedimentos, sendo os critérios disponíveis na literatura internacional adotados com frequência para fins de comparação (Almeida, 2003). Ingersoll *et al.* (2001) e Macdonald *et al.* (2000) propuseram critérios de qualidade de sedimentos com relação à ocorrência de contaminantes metálicos, HPAs, PCBs e pesticidas clorados, baseados em dados pretéritos de ocorrências e efeitos toxicológicos destes no território dos Estados Unidos, com a finalidade de garantir a proteção dos organismos bentônicos. Estes critérios consistem na proposição de um limite inferior na concentração de um determinado contaminante, denominado TEC (*Threshold Effect Concentration*), abaixo do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados não deve apresentar potencial tóxico, e um limite superior denominado PEC (*Probable Effect Concentration*), acima do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados apresenta potencial tóxico. Os valores de TEC/PEC propostos para HPAs e PCBs totais foram de 1610 / 22800 ng g⁻¹ e 59,8 / 676 ng g⁻¹, respectivamente.

1.4. MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS NA DETERMINAÇÃO DE HPAs E PCBs EM SEDIMENTOS

1.4.1. Métodos de Preparo da Amostra

A determinação de poluentes orgânicos em matrizes ambientais por técnicas cromatográficas geralmente envolve a extração dos compostos de interesse, a pré-concentração dos mesmos e a remoção das espécies interferentes (Harris, 2005).

A extração por solvente via Soxhlet consiste em um método clássico consolidado (Martens *et al.*, 2002; U.S. EPA, 1996 a), que tem sido substituído por procedimentos de eficiência equivalente, porém mais rápidos e de baixo consumo de solventes. Alguns exemplos destas abordagens são: extração por agitação mecânica (Wolska, 2002); em fase sólida (Lanças, 2004); por fluido supercrítico (Saim *et al.*, 1997; Deuster *et al.*, 1997, Hawthorne *et al.*, 2000); por microondas (Letellier *et al.*, 1999; Pastor *et al.*, 1997; Shu *et al.*, 2000); por ultra-som (Chen *et al.*, 1997; Fernández *et al.*, 1999) e em leito fluidizado (Martens *et al.*, 2002).

Os extratos obtidos de matrizes ambientais, destinados à determinação de poluentes orgânicos, devem ser submetidos a uma limpeza química, ou fracionamento, para a remoção das espécies interferentes, pois os métodos de extração não são suficientemente seletivos. Este fracionamento é rotineiramente

realizado por extração em fase sólida, sendo que tanto a fase estacionária, como o solvente de limpeza e as demais características da técnica a ser empregada dependem das características físico-químicas dos compostos de interesse, da composição e complexidade da matriz da amostra e, principalmente, da técnica instrumental de determinação. Em geral, quanto menor a especificidade da técnica de determinação, maior a exigência de eficiência na remoção dos interferentes (Boer, 1999; Harris, 2005; Pino *et al.*, 2003).

Os cartuchos comerciais destinados à extração em fase sólida geralmente apresentam tanto dimensões, como composição e quantidade de fase estacionária inadequadas para a aplicação em sedimentos devido à natureza muito complexa desta matriz e da grande diluição dos compostos (Fernández *et al.*, 1996; Wolska, 2002). Por esta razão, o fracionamento é rotineiramente realizado com cromatografia de coluna aberta adequadamente dimensionada e empacotada no próprio laboratório de acordo com a aplicação. A sílica gel consiste em uma fase estacionária amplamente utilizada para a limpeza de matrizes de sedimento destinadas à determinação tanto de HPAs (Chen *et al.*, 2004; Willianson *et al.*, 2002; Yunker e Macdonald, 1995) como de PCBs (Skotvold e Savinov, 2003; U.S. EPA, 1996 a), quer isolada ou sequencialmente (Viganò *et al.*, 2007; Wolska, 2002).

1.4.2. Métodos Analíticos Instrumentais

A cromatografia a gás de alta resolução (CG) e a cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) estão entre as principais técnicas analíticas aplicadas na determinação de STPs em amostras de interesse ambiental por apresentarem versatilidade, eficiência e sensibilidade analítica adequadas, sendo que estas vantagens são ampliadas significativamente com o acoplamento da espectrometria de massas como método de detecção (Lopes e Andrade, 1996; Santos e Galceran, 2002). A cromatografia a gás de alta resolução com a detecção por espectrometria de massas (CG-EM) está aqui destacada por ser de interesse particular neste trabalho.

1.4.2.1. Determinação de HPAs

Atualmente, a cromatografia a gás com o uso de colunas capilares consiste na técnica mais utilizada para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos em matrizes ambientais (*Poster et al., 2006*) devido, principalmente, à combinação favorável das características de alta sensibilidade analítica e resolução cromatográfica, quando comparadas com aquelas obtidas por CLAE (Santos e Galceran, 2002).

A detecção por ionização em chama (DIC) é amplamente empregada em CG para a determinação de HPAs em matrizes ambientais (Hawthorne *et al.*, 2000; Saim *et al.*, 1997; Santos e Galceran, 2002; Zhou e Maskaoui, 2003) devido a vantagens tais como alta sensibilidade para hidrocarbonetos, baixo custo de aquisição e de manutenção e facilidade de operação. Porém, além das desvantagens comuns a um detector não específico, sua sensibilidade analítica está superada pela espectrometria de massas (EM). A CLAE com detector espectrofotométrico no ultravioleta ou de fluorescência também é bastante empregada para a determinação de HPAs em matrizes ambientais (Chen *et al.*, 2004; Santos e Galceran, 2002), devido, principalmente, à vantagens como alta sensibilidade e adequada especificidade. Entretanto, a determinação de concentrações traços em matrizes complexas como sedimentos é extremamente dependente de procedimentos rigorosos de limpeza, sob pena de comprometimento parcial ou total da detecção dos compostos de interesse devido às interferências causadas pelos componentes da matriz remanescentes no extrato (Lopes e Andrade, 1996).

Se comparada com a CG/DIC, a CG-EM apresenta maior precisão devido à natureza seletiva do espectrômetro de massas, que contribui para a eliminação ou redução drástica de interferências causadas tanto pela matriz como pelas inevitáveis sangrias resultantes da decomposição térmica da coluna cromatográfica, anilhas, septo e demais superfícies internas contendo materiais orgânicos sob aquecimento (*Poster et al., 2006*).

Os HPAs de massas molares até 300 possuem características físico-químicas favoráveis para suas determinações por CG-EM, resultando em resolução cromatográfica adequada, bem como na sua eficiente eluição e transferência para a fonte de ionização do EM. A fonte de ionização por impacto de elétrons do espectrômetro de massas produz predominantemente íons moleculares, uma vez

que a alta estabilidade química das moléculas de HPAs as mantém protegidas da fragmentação excessiva. Esta amplificação do íon molecular em detrimento ao baixo índice de fragmentação resulta no aumento da sensibilidade e da seletividade analítica, sobretudo para a determinação de concentrações traços de HPAs em matrizes complexas (Santos e Galceran, 2002; *Poster et al.*, 2006).

1.4.2.2. Determinação de PCBs

Entre as várias técnicas cromatográficas disponíveis, a CG com detecção por captura de elétrons (DCE) consiste na mais comumente empregada para a determinação de concentrações traços de compostos organoclorados, tais como PCBs (Santos e Galceran, 2002). A utilização da DCE como forma de detecção para a determinação de concentrações traço de PCBs apresenta diversas vantagens tais como especificidade e alta sensibilidade para compostos halogenados, baixo custo de aquisição e de manutenção e facilidade de operação. Entretanto, esta abordagem não permite diferenciar compostos co-eluentes, tais como entre PCBs e pesticidas organoclorados, uma vez que o DCE não gera informações adicionais a respeito dos compostos detectados além do tempo de retenção. Outras deficiências apresentadas pelo DCE são grandes variações na resposta para PCBs do mesmo grupo homólogo (Mandalakis *et al.*, 2001) e a exigência de procedimentos rigorosos de limpeza da amostra de matrizes complexas para a eliminação de interferentes químicos (Lopes e Andrade, 1996).

A espectrometria de massas com ionização por elétrons apresenta alta seletividade e amplia as possibilidades de identificação do composto de interesse, em conjunto com a informação do tempo de retenção obtido na cromatografia. Entretanto, a determinação de PCBs tanto por EM convencional quanto por monitoramento seletivo de íons possui sensibilidade analítica inferior a do DCE (Erickson, 1997). Uma alternativa para a determinação de concentrações traço de PCBs consiste na espectrometria de massas com ionização química negativa (Richardson, 2001). Nesta técnica, a energia dos elétrons da fonte de ionização é atenuada através da introdução de um reagente tamponante (metano, isobutano ou dióxido de carbono, entre outros) até o patamar de eletroafinidade específico para os compostos de interesse (0,5 a 1,3 eV para STPs, contra 70 eV para a fragmentação por impacto de elétrons), que, sob tais condições, são seletivamente convertidos a íons moleculares $M^{\cdot-}$ devido à captura de um elétron, enquanto que os componentes

da matriz são eliminados (Gross, 2004). Esta característica torna esta técnica altamente seletiva, com sensibilidade analítica superior à da EM com ionização por elétrons, porém, a complexidade do uso e o alto custo de aquisição e manutenção do instrumento constituem desvantagens que restringem sua utilização nas determinações rotineiras (Mandalakis *et al.*, 2001). O desenvolvimento recente da espectrometria de massas seqüencial, ou EM/EM (*MS/MS - tandem mass spectrometry*), em espectrômetros de massas de armadilhas de íons com quadropolos tri-dimensionais (Gross, 2004), tornou esta técnica competitiva para a determinação de dioxinas e furanos policlorados e PCBs (Richardson, 2001). Entretanto, para a obtenção da sensibilidade analítica adequada para matrizes ambientais, o instrumento deve ser submetido a um rigoroso procedimento de otimização (Mandalakis *et al.*, 2001).

1.4.3. Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas

O espectrômetro de massas com quadropolos tri-dimensionais do tipo armadilha de íons, conhecido como espectrômetro de massas *ion trap*, foi desenvolvido em 1953, porém, somente a partir da década de 1980 começaram a surgir as tecnologias que possibilitaram o aproveitamento total de seu potencial analítico. Primeiramente, as fontes de ionização por impacto de elétrons foram adaptadas para permitir seu acoplamento à cromatografia a gás. Em seguida, novas técnicas de ionização se tornaram disponíveis, tais como ionização química negativa e positiva, através da injeção de reagentes diretamente na cavidade da armadilha de íons (Gross, 2004). A versatilidade então demonstrada pelo CG-EM com armadilha de íons apresentava desempenho analítico comparável aos obtidos pelas técnicas CG-EM de quadropolos lineares e CLAE com detecção por fluorescência (Castello e Gerbino, 1993). Nos anos 1990, foram incorporados novos recursos aos instrumentos de armadilha de íons, como a capacidade de aquisição EM/EM e monitoramento seletivo de íons. A evolução verificada nesta técnica permite a obtenção da sensibilidade analítica necessária para a detecção de concentrações traço em matrizes complexas (Shu *et al.*, 2000), especialmente com aplicação das técnicas de monitoramento seletivo de íons (Almeida, 2003; Pyle *et al.*, 1997; Santos e Galceran, 2002) e EM/EM (Bustillos *et al.*, 2003; Leonards *et al.*, 1996; Mandalakis *et al.*, 2001).

A armadilha de íons do espectrômetro consiste fundamentalmente de dois

eletrodos de formato hiperbólico e um eletrodo de formato anelar, sendo este o substituto de dois dos eletrodos em forma de haste de um sistema convencional de quadrupolos lineares. Um dos eletrodos hiperbólicos possui um orifício central para permitir a passagem dos elétrons oriundos da fonte de ionização, enquanto que o segundo possui diversos orifícios na sua parte central para permitir que os íons alcancem o detector. Os três eletrodos são montados justapostos, com o eletrodo anelar na parte central. A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático de um espectrômetro de massas de armadilha de íons. Durante a operação da armadilha de íons, os eletrodos hiperbólicos são eletricamente carregados com corrente direta, geralmente na faixa de 2,5 a 4 V, para produzir um campo de modulação axial de aproximadamente 485 kHz, enquanto que o eletrodo anelar pode ser carregado tanto com um potencial de corrente alternada quanto com corrente contínua. Neste caso, o potencial de corrente alternada pode oscilar entre 0 a 7500 V, para produzir uma amplitude de aprisionamento de radio-frequência (RF) de aproximadamente 1,1 MHz, enquanto que o potencial de corrente contínua é aplicado no momento de provocar a ejeção dos íons aprisionados. Os potenciais dos eletrodos e da fonte de

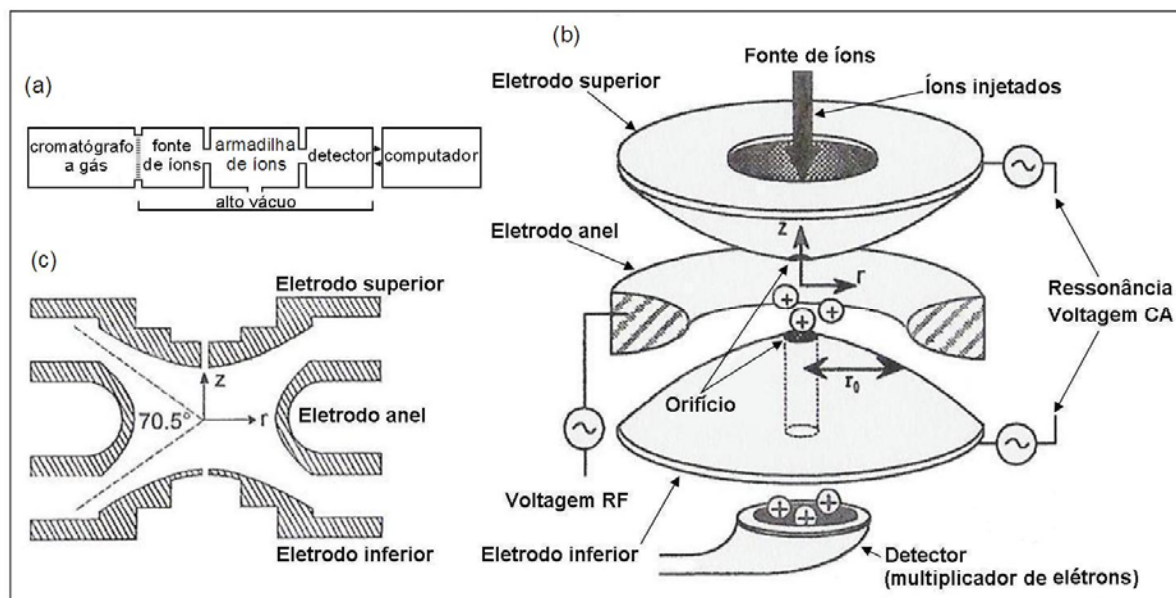


Figura 5. Diagrama esquemático de um CG-EM de armadilha de íons com fonte de íons externa: **a)** diagrama geral; **b)** analisador de massas de armadilha de íons e **c)** seção transversal da armadilha de íons no plano rz (adaptado de Gross, 2004).

elétrons são aplicados sob demanda, alternada ou simultaneamente, durante cada ciclo de aquisição (conhecido como varredura ou *scan*). Um ciclo de aquisição possui em média uma duração de 200 a 1000 ms que, em situações normais, resulta em 7 a 20 ciclos por pico cromatográfico (os diagramas de tempo apresentados nas Figuras 6, 7 e 8 ilustram adequadamente um ciclo de aquisição de varredura completa, EM/EM e MSI, respectivamente) (Bustillos *et al.*, 2003; Gross, 2004). O Anexo A.1 apresenta as definições simplificadas dos principais parâmetros instrumentais do espectrômetro de massas que são utilizadas neste trabalho.

A seguir, uma breve ilustração sobre a operação da armadilha de íons em um CG-EM com fonte de ionização interna: as moléculas da amostra eluem diretamente da coluna cromatográfica, na forma de gás, para o interior da armadilha de íons, onde são bombardeadas por elétrons energizados tipicamente a 70 eV, que foram emitidos na fonte de elétrons (um filamento aquecido resistivamente até a incandescência) e direcionadas para a região central da armadilha. O fluxo de gás hélio eluído da coluna cromatográfica passa através da armadilha de íons a uma pressão aproximada de 10^{-3} Torr. O tempo de duração da ionização por elétrons é suficiente para produzir um número de íons pré-selecionados, num processo conhecido como “controle automático de ganho” (CAG), que, geralmente, consiste em um intervalo de 100 μ s de pré-ionização. A resposta gerada pelos íons formados no CAG é usada como escala de tempo de ionização, de forma a produzir o número requerido de íons durante a ionização analítica. Os íons assim formados (predominantemente íons moleculares) sofrem influência imediata do potencial de aprisionamento no interior da armadilha, devido à voltagem de RF em uma frequência fixa no eletrodo anel, de tal forma que todos os íons, num dado intervalo de razão massa/carga (m/z), sejam aprisionados dentro do campo de quadrupolo imposto. Neste estágio, nenhum potencial de corrente direta é aplicado entre os eletrodos anel e hiperbólicos, de modo que o campo de confinamento é puramente oscilatório. Durante e após a ionização, os íons são sujeitos simultaneamente a cerca de 20000 colisões por segundo com os átomos de hélio, até sua fragmentação em íons característicos de razões m/z inferiores aos originais. Aqueles íons que não são perdidos são focalizados para a proximidade do centro da armadilha. A seguir, uma amplitude de RF é rampeada no eletrodo central, num período de 30 a 85 ms, durante o qual ocorre a ejeção seletiva das massas iônicas, fazendo com que os íons ejetados passem através dos orifícios dos eletrodos hiperbólicos, de tal forma

que metade deles atinjam o multiplicador de elétrons, que está localizado atrás de um dos eletrodos hiperbólicos. Os sinais iônicos detectados produzem o espectro de massas em ordem crescente de razão m/z , onde a intensidade do sinal registrado de cada m/z é diretamente proporcional a sua abundância (Bustillos *et al.*, 2003; Gross, 2004). A sucessão de eventos descrita acima está sucintamente expressa na Figura 6, que mostra um diagrama de tempo de todos os potenciais aplicados aos eletrodos durante um ciclo de uma aquisição normal (varredura completa).

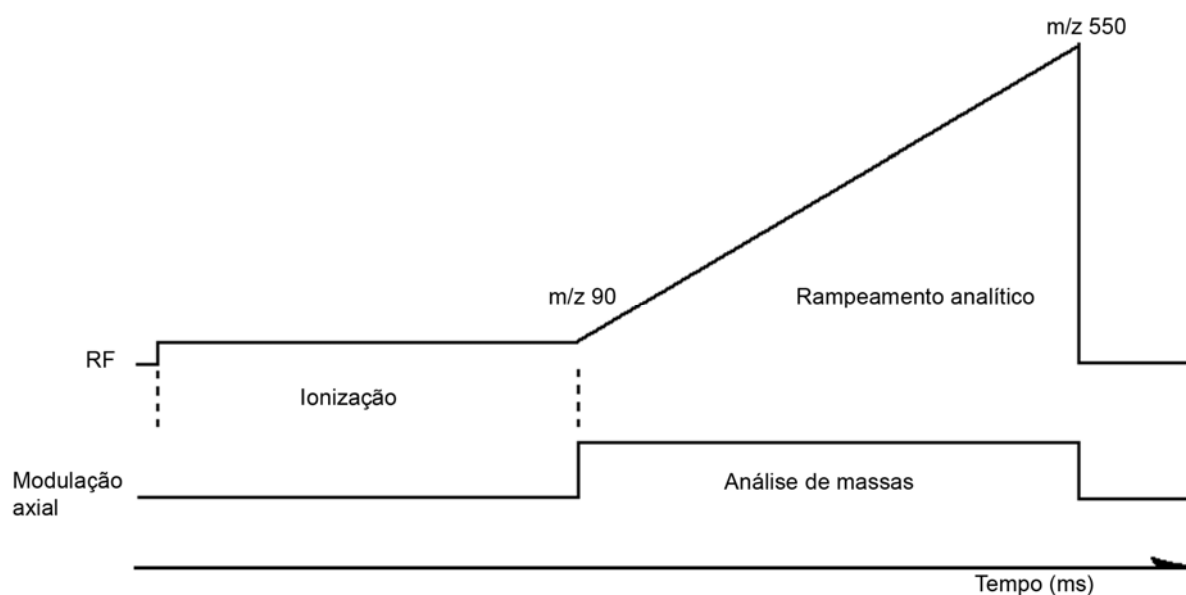


Figura 6. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante uma aquisição normal (varredura completa) e indicando, como exemplo, o rampeamento analítico de íons na faixa de m/z 90 a 550.

Na espectrometria de massas seqüencial (EM/EM) executada em um espectrômetro de massas de armadilha de íons, somente um íon pré-selecionado do composto de interesse (geralmente o íon molecular), produzido por impacto de elétrons ou ionização química, é aprisionado na armadilha iônica, enquanto que os demais são eliminados imediatamente após a sua formação. A seguir, o íon selecionado, denominado de íon precursor, é submetido a uma reação de fragmentação por meio de um processo denominado dissociação induzida por colisão (CID - *collision-induced dissociation*). Neste processo, o íon de interesse acumula energia cinética por meio da colisão com o gás hélio, que é gradualmente convertida para energia vibracional até a quantidade suficiente para a sua

fragmentação, dando formação aos íons produtos. Os íons produtos são finalmente desestabilizados do confinamento e sequencialmente direcionados para o detector, onde suas razões m/z são registradas. Os íons que não são selecionados durante a função EM/EM não interagem com o campo de RF, adquirem trajetórias instáveis e são removidos. A Figura 7 apresenta um diagrama de tempo dos potenciais envolvidos durante uma aquisição EM/EM. Os íons produtos desta reação geram espectros de massas com baixo ruído, contribuindo para ampliar a seletividade e a sensibilidade analítica da espectrometria de massas, notadamente na presença de potenciais interferentes geralmente presentes em matrizes complexas que não são facilmente isolados por métodos convencionais de preparo de amostras (Bustillos *et al.*, 2003; Gross, 2004).

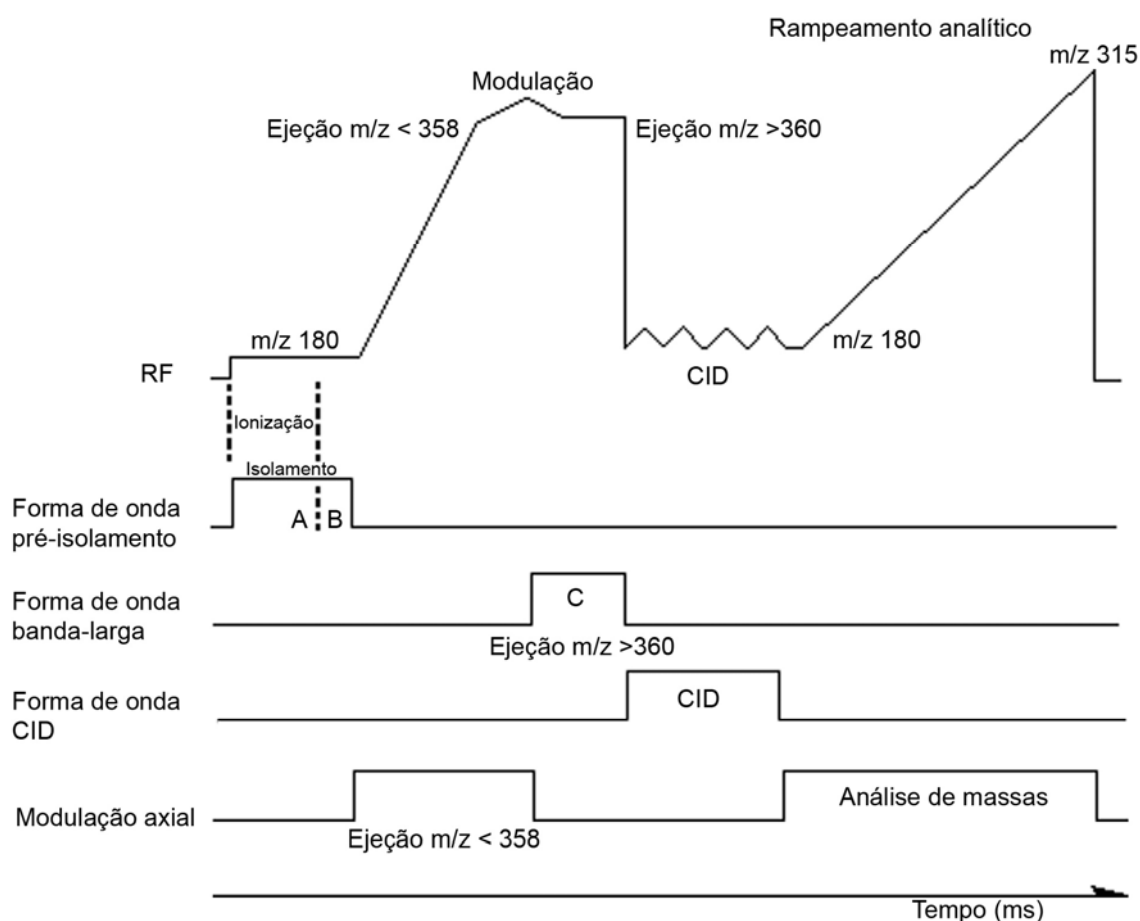


Figura 7. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante um ciclo de aquisição EM/EM e indicando, como exemplo, o aprisionamento das m/z 358 e 360 (íons precursores das hexaclorobifenilas) e rampeamento analítico das m/z na faixa 180 a 315 para a análise dos seus íons produtos m/z 288 e 290.

No modo de operação conhecido como monitoramento seletivo de íons (MSI), o espectrômetro de massas opera como um filtro eletromagnético dedicado a um ou mais íons pré-selecionados. O modo de operação MSI resulta na eliminação eficiente de compostos interferentes co-eluentes e na amplificação do sinal registrado no detector, sem comprometer a especificidade e seletividade da técnica de espectrometria de massas, sendo útil na medição de concentrações traço de compostos em matrizes complexas (Gross, 2004; Pyle *et al.*, 1997). A Figura 8 apresenta um diagrama de tempo dos potenciais envolvidos no EM durante uma aquisição MSI.

As técnicas de espectrometria de massas programadas no modo EM/EM para a determinação de PCBs e no modo MSI para HPAs foram aplicadas neste trabalho.

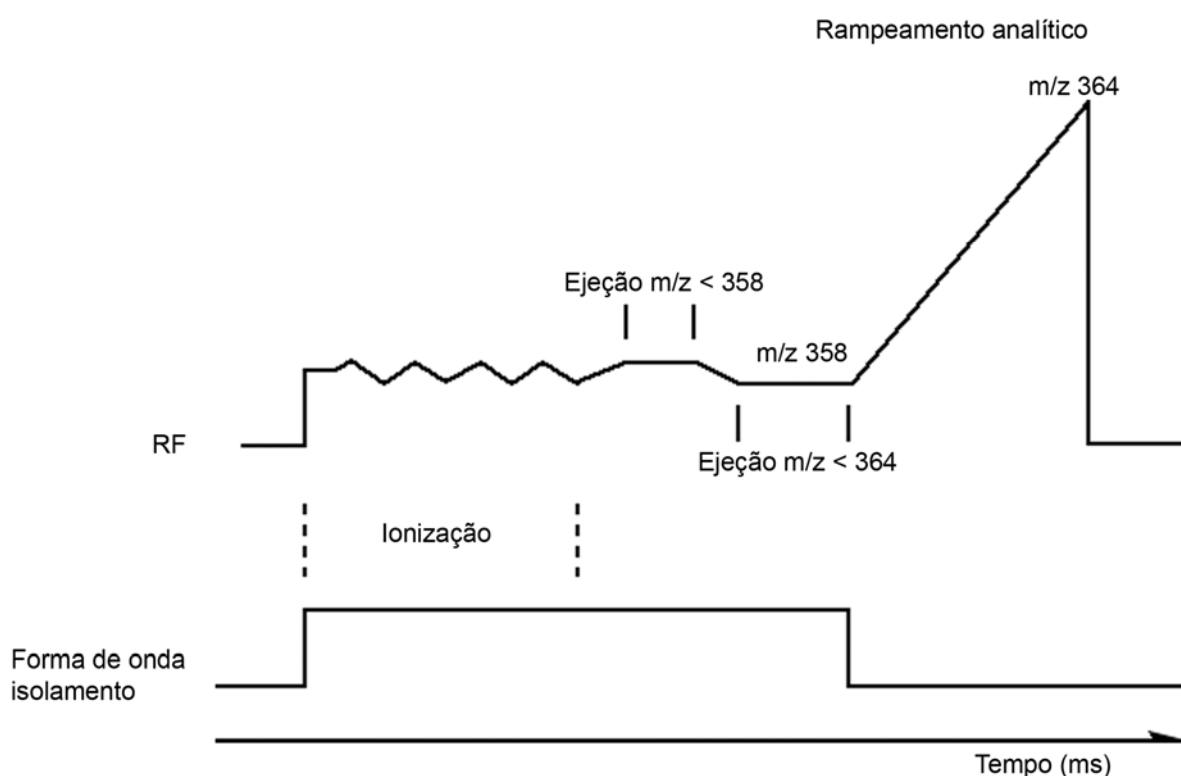


Figura 8. Diagrama de tempo mostrando os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha de íons durante uma aquisição MSI e indicando, como exemplo, o isolamento e rampeamento analítico das m/z na faixa 358 a 364, para a análise dos íons molecular e isotópicos das hexaclorobifenilas.

1.5. PLANEJAMENTO FATORIAL - FUNDAMENTOS

Um planejamento fatorial consiste na aplicação de métodos estatísticos que possibilitem estudar os efeitos provocados nas respostas de um experimento por dois ou mais fatores ou variáveis que são investigados simultaneamente, sendo cada um ajustado para dois ou mais níveis ou valores. A aplicação destes métodos torna possível a redução do número de experimentos, assim como a detecção de efeitos de interação entre os fatores, que constituem as principais vantagens sobre os sistemas univariados (Barros Neto *et al.*, 2003; Miller e Miller, 2000; Teófilo e Ferreira, 2006).

Diversos fatores ou variáveis podem influenciar a resposta desejada em um determinado sistema. Assim, um experimento para triagem pode ser executado com o interesse de se determinar as variáveis experimentais e as interações entre variáveis que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse. Após selecionar as variáveis que são passíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo, etc.). As variáveis que não forem selecionadas são fixadas durante todo o experimento. Em uma etapa seguinte, deve-se escolher qual planejamento deve ser utilizado para estimar a influência (o efeito) das diferentes variáveis no resultado. No estudo de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais) de primeira e de segunda ordem são obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários. Uma vez detectadas as variáveis significativas, as mesmas podem ser ajustadas com a aplicação de planejamentos compostos centrais e de Doehlert, que se baseiam na metodologia de superfície de respostas (Teófilo e Ferreira, 2006).

A seguir, os fundamentos das técnicas de planejamento fatorial completo, fracionário e de compostos centrais são sucintamente apresentados, com o objetivo de contribuir para um melhor entendimento das aplicações discutidas no Capítulo 4.

1.5.1. Planejamento Fatorial Completo

Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Este caso é denominado de planejamento fatorial completo, pois permite testar todas as combinações possíveis da matriz experimental para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de

interação dos fatores investigados e, assim, identificar as melhores condições experimentais do processo sob investigação.

Para ilustrar um planejamento fatorial completo, considere-se um sistema hipotético com 2 fatores (A e B), sendo cada um testado em 2 níveis quantitativos, chamados de inferior (–) e superior (+). Assim, a matriz para o planejamento fatorial 2^2 resulta em 4 experimentos. A partir deste planejamento, os experimentos são executados e as respostas y_i obtidas são utilizadas para o cálculo dos efeitos de cada fator. A matriz de um planejamento fatorial completo 2^2 com a representação das respostas obtidas está mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 e representação das respostas obtidas

Experimento	Fatores ^a		Interações ^b	Respostas (duplicata e média)			Variância, s_i^2
	A	B	AB	R_1	R_2	$R_{m\acute{e}dia}$	
1	–	–	+	$y_{1,1}$	$y_{2,1}$	\bar{y}_1	s_1^2
2	+	–	–	$y_{1,2}$	$y_{2,2}$	\bar{y}_2	s_2^2
3	–	+	–	$y_{1,3}$	$y_{2,3}$	\bar{y}_3	s_3^2
4	+	+	+	$y_{1,4}$	$y_{2,4}$	\bar{y}_4	s_4^2

^a Entradas codificadas como (–) e (+) representam, respectivamente, o valor inferior e superior de cada fator quantitativo.

^b Para os efeitos de interação, os sinais algébricos (–) e (+) representam o produto da multiplicação dos respectivos sinais de A por B .

A seguir, são calculados os efeitos principais de cada fator, bem como o efeito resultante da interação entre os mesmos. O efeito principal de cada fator é definido como a média dos efeitos entre seus dois níveis do planejamento fatorial. Usando E para representar este efeito, e sendo \bar{y}_i a resposta média observada no i -ésimo ensaio, tem-se:

$$E = \bar{y}_{i+} - \bar{y}_{i-} \quad (I)$$

Assim, o efeito principal E_A consiste na diferença entre a resposta média no nível superior (+) e a resposta média no nível inferior (–) do fator A . Como \bar{y}_2 e \bar{y}_4 pertencem ao nível (+) e \bar{y}_1 e \bar{y}_3 ao nível (–), a equação (I) é re-escrita como:

$$E_A = \left(\frac{\bar{y}_2 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left(\frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_3}{2} \right) \quad (\text{II})$$

Tal como no caso anterior, o efeito principal do fator B é definido como a média dos efeitos entre seus dois níveis do planejamento fatorial:

$$E_B = \left(\frac{\bar{y}_3 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left(\frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}{2} \right) \quad (\text{III})$$

Para calcular o efeito resultante da interação entre os fatores, os sinais algébricos dos níveis da coluna do fator A são multiplicados com os respectivos sinais da coluna do fator B , sendo que o sinal resultante está mostrado na coluna de interações AB da Tabela 5. Então, o efeito de interação E_{AB} é definido como a diferença entre a média do nível superior (+) e a média no nível inferior (-) da interação entre A e B :

$$E_{AB} = \left(\frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left(\frac{\bar{y}_2 + \bar{y}_3}{2} \right) \quad (\text{IV})$$

Os valores obtidos de E_A , E_B e E_{AB} indicam que a alteração do nível inferior (-) para o superior (+) do fator causa uma ampliação na resposta, no caso da obtenção de um valor de E maior do que zero (efeito positivo), ou uma redução na mesma, no caso da obtenção de um valor menor do que zero (efeito negativo).

Uma vez obtido o valor de todos os efeitos, a próxima etapa consiste em estimar o erro experimental. Como os experimentos do exemplo hipotético foram realizados em duplicatas, tem-se uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade (Barros Neto *et al.*, 2003):

$$s^2 = \frac{(v_1 \times s_1^2 + v_2 \times s_2^2 + \dots + v_n \times s_n^2)}{(v_1 + v_2 + \dots + v_n)} \quad (\text{V})$$

onde s^2 representa a estimativa conjunta da variância experimental, e $v_i = n_i - 1$ graus

de liberdade de s_i^2 , a estimativa da variância do i -ésimo experimento. A raiz quadrada de s^2 representa a estimativa do desvio padrão, com quatro graus de liberdade, associado ao erro experimental característico. A partir de s , é obtido o erro padrão de um efeito, s_E :

$$s_E = \sqrt{\frac{s}{2}} \quad (\text{VI})$$

Finalmente, um efeito é considerado como significativo, com 95% de confiança, se o seu valor absoluto for superior a $2,776 \times s_E$, onde 2,776 representa o valor de t de *Student* para 4 graus de liberdade (Barros Neto *et al.*, 2003).

1.5.2. Planejamento Fatorial Fracionário

A principal desvantagem do planejamento fatorial completo consiste no grande número de experimentos que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo. Considerando que os efeitos de interações entre 3 ou mais fatores ($k \geq 3$) são quase sempre não significativos, a realização de ensaios para estimar tais efeitos de interação pode ser irrelevante. Desta maneira, com um número menor de experimentos é possível obter informações daqueles efeitos mais importantes e retirar, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários. Nestes planejamentos, k fatores com dois níveis cada um resultam em $2^{(k-p)}$ experimentos, sendo p igual a 1 para uma meia fração de um planejamento, ou igual a 2 para $\frac{1}{4}$ de uma fração.

Normalmente, para a construção do planejamento fatorial fracionário desejado, utiliza-se um planejamento fatorial completo. Para exemplificar, considere-se um planejamento 2^{3-1} construído a partir de um planejamento fatorial completo com duas variáveis A e B , tal como no exemplo mostrado na Tabela 5 acima, onde foram necessários quatro experimentos para a execução do planejamento 2^2 . Nesta Tabela, as colunas de A , B e AB da matriz do planejamento fatorial completo equivalem à configuração de um planejamento fatorial fracionário com três fatores, utilizando apenas os quatro experimentos citados, em que AB representa o terceiro fator do planejamento.

A Tabela 6 mostra a matriz de um planejamento fatorial completo com todas as

combinações possíveis entre os níveis, definindo a configuração de um planejamento fatorial fracionário com três fatores. Os quatro experimentos destacados em negrito constituem a configuração do planejamento fatorial fracionário, em que *A*, *B* e *AB* do caso anterior foram substituídos pelas variáveis independentes x_1 , x_2 e x_3 . Como o número de experimentos é a metade do planejamento fatorial completo, tem-se uma meia fração de um planejamento fatorial 2^3 ($1/2 \cdot 2^3 = 2^{-1}2^3 = 2^{3-1}$).

As intensidades dos efeitos e significâncias dos planejamentos fatoriais completo e fracionário são facilmente representados e interpretados graficamente, geralmente na forma de gráficos de efeitos principais, de efeitos de interação e de Pareto (Barros Neto *et al.*, 2003; Miller e Miller, 2000; Teófilo e Ferreira, 2006).

Tabela 6. Matriz das combinações dos níveis de um planejamento fatorial completo 2^3 ^a

Experimento	x_1	x_2	x_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	+	+
7	-	+	+
8	+	+	+

^a Os quatro experimentos destacados e em negrito definem a configuração de um planejamento fatorial fracionário com três fatores, 2^{3-1} .

Fonte: Teófilo e Ferreira, 2006.

1.5.3. Planejamento Composto Central

Após a realização dos experimentos de triagem, como demonstrado acima, os fatores significativos podem ser submetidos a uma metodologia de análise de superfícies de respostas para encontrar os valores que irão produzir a melhor resposta, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores. A metodologia de superfície de respostas baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dar condições

de explorar o sistema até seu ajuste.

Os planejamentos compostos centrais estão entre os mais utilizados para ajustar modelos quadráticos (Equação VII), que se baseiam na metodologia de superfície de respostas (Teófilo e Ferreira, 2006). Uma superfície de respostas é definida pela equação quadrática:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{VII})$$

sendo que $b_0, b_i, b_j, \dots, b_n$, representam os coeficientes do polinômio; x_i, x_j, \dots, x_n são os fatores experimentais e ε representa o erro experimental.

Os planejamentos compostos centrais com fatores quantitativos consistem de 2^k (fatorial completo) ou $2^{(k-p)}$ (fatorial fracionário) experimentos, acrescentados de mais $2k$ pontos axiais e n_c pontos centrais. Geometricamente, os pontos axiais são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância $\pm\alpha$ da origem, sendo que α equivale a $(2^k)^{1/4}$ e forma a parte estrela do planejamento, conforme mostrado na Figura 9. Esta figura ilustra os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelo eixo x_i para um planejamento composto central a partir de um planejamento fatorial completo 2^2 .

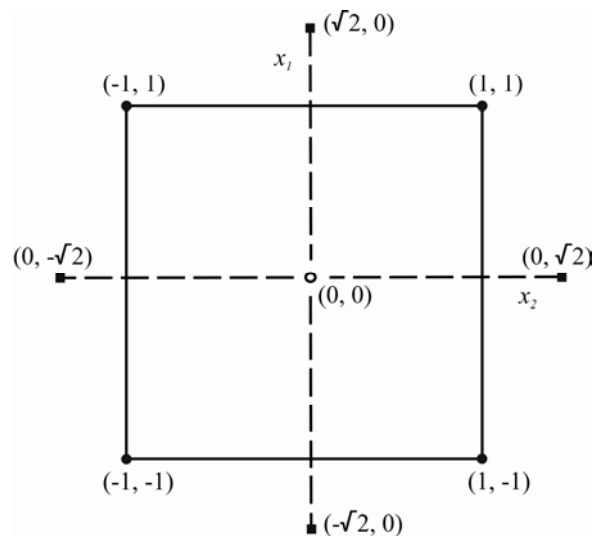


Figura 9. Planejamento composto central para $k = 2$ e $\alpha = \sqrt{2}$; (●) planejamento fatorial; (■) pontos axiais; (○) ponto central (Fonte: Teófilo e Ferreira, 2006).

A Tabela 7 mostra a matriz de um planejamento composto central com dois fatores. Os planejamentos compostos centrais apresentam diversas vantagens para a estimativa de superfície de respostas, tais como: exigência de poucos experimentos, devido à entrada de somente dois níveis de cada fator; rotabilidade e blocagem ortogonal, que possibilita expandir as direções para a estimativa dos coeficientes da superfície; e experimentos no ponto central, que contribuem para verificar a relação não linear entre os intervalos, bem como obter uma boa estimativa do erro experimental (Teófilo e Ferreira, 2006).

Tabela 7. Planejamento composto central com dois fatores

x_1	x_2	
-1	-1	} Planejamento fatorial
1	-1	
-1	1	
1	1	
0	0	} Ponto central
$-\sqrt{2}$	0	} Pontos axiais
$\sqrt{2}$	0	
0	$-\sqrt{2}$	
0	$\sqrt{2}$	

1.6. BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO IGUAÇU

Para a realização deste trabalho, foram empregados sedimentos de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) como compartimento ambiental para a avaliação da ocorrência de HPAs e PCBs.

A Bacia Hidrográfica do Iguaçu é o maior complexo hídrico do estado do Paraná, ocupando uma área de 55024 km². Suas nascentes localizam-se na frente meridional da Serra do Mar, nas proximidades de Curitiba e o rio se estende por 1275 km até a sua foz, no rio Paraná. A população de toda a bacia é estimada em mais de 3,2 milhões de pessoas, sendo que cerca de 2,1 milhões vivem na RMC. A região denominada Alto Iguaçu compreende o complexo hídrico situado na RMC. Esta região possui a maior densidade populacional do Estado e extensas atividades industriais, comerciais e de serviços. Na Bacia do Alto Iguaçu, o Rio Iguaçu recebe como principais afluentes os rios Iraí, Atuba, Belém, Barigui e Passaúna

(SUDERHSA, 1997), sendo que as águas dos rios Atuba, Belém e Barigui estão comprometidas com elevadas cargas de poluição (Andreoli *et al.*, 1999; Camargo, 1994).

A Bacia Hidrográfica denominada de Altíssimo Iguaçu compreende a região das principais nascentes e afluentes que dão formação ao Rio Iguaçu, situada entre os paralelos 25°25' e 25°15' Sul e os meridianos 49°10' e 48°50' Oeste de Greenwich, que abrange parte dos municípios de Colombo, Pinhais, Piraquara, Quatro Barras e Campina Grande do Sul, a nordeste da RMC, em áreas marcadas, predominantemente, pelas baixas altitudes, exceção à porção leste, cujas cotas máximas atingem 1.420 metros sobre o nível do mar. Com uma área aproximada de 115 km² e sendo parte integrante do Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu e do Sistema Integrado de Proteção dos Mananciais da Região Metropolitana de Curitiba (Lei Estadual 12.248/98), esta área foi transformada em unidade de conservação através do Decreto Estadual n.º 1753 de 06/05/1993, que estabelece a criação da Área de Proteção Ambiental Iraí (APA Iraí), e tem por principal meta garantir a potabilidade da água de abastecimento público de parte da RMC (COMEC, 1999).

A APA Iraí apresenta três configurações físicas principais, representadas pela Serra do Mar, por grande parte dos mananciais hídricos metropolitanos e pelas várzeas dos tributários do Rio Iguaçu. Os principais mananciais que constituem a APA Iraí são os rios Canguiri ($q = \text{vazão} = 0,30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), Cerrado ($q = 0,17 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), Curralinho ($q = 0,55 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), Iraí ($q = 0,23 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e Timbú ($q = 0,43 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). À jusante destes cursos de água está a barragem do Rio Iraí (Reservatório Iraí), situada na região central da APA (COMEC, 1999). Este sistema hídrico abriga as estações de captação denominadas Iguaçu e Iraí, que produzem no seu conjunto até 5.600 L s⁻¹, responsáveis pela produção de até 75% da demanda por água tratada da RMC (Andreoli *et al.*, 1999; Camargo, 1994).

O Reservatório Iraí tem uma profundidade média de apenas 6 metros e um tempo de residência de 2 anos. Estas características contribuem para agravar as ameaças de poluição no reservatório, como os riscos de eutrofização, devido principalmente a deficiências no sistema de coleta de esgoto e lixo doméstico para os 12 mil domicílios instalados no interior da APA, que abrigam uma população estimada em 35 mil pessoas. Existem atividades de mineração na cabeceira do Rio Curralinho, um dos formadores do Iraí e também são observadas atividades

industriais na Bacia do Rio Capivari, próxima da bacia dos afluentes do Reservatório Iraí. A exploração agrícola de maior expressão na bacia está situada na Colônia Faria, que por tradição não tem uso intensivo de pesticidas (Andreoli *et al.*, 1999; Camargo, 1994; Jornal Gazeta do Povo, 2002).

A expansão da urbanização verificada na RMC, a partir da década de 1970, tem provocado uma acentuada intensificação de atividades antrópicas na região de influência da APA Iraí, tais como a ampliação continuada de núcleos urbanos e o surgimento de empreendimentos industriais. A falta de uma política clara de direcionamento do crescimento urbano metropolitano da RMC e a priorização do território para a expansão da ocupação humana tem levado os empreendedores a buscarem as áreas dos mananciais do Leste para a implantação de loteamentos e habitações. A implantação do parque industrial automotivo no setor Leste metropolitano tem provocado deslocamento de significativa porção do interesse locacional de indústrias do Oeste metropolitano, com intensiva procura de implantação de empreendimentos voltados à indústria e habitação nessas áreas.

A recente construção do contorno Leste da rodovia BR-116, cujo trajeto corta transversalmente a bacia hidrográfica à montante do Reservatório Iraí no sentido Norte-Sul, é um dos principais fatores de risco a esta área devido principalmente ao aumento da pressão pela ocupação desordenada, aos constantes riscos de acidentes rodoviários com cargas perigosas (COMEC, 1999) e às emissões de poluentes normalmente relacionadas ao tráfego intenso de veículos automotores (Blanchard *et al.*, 2004; Dickhut *et al.*, 2000; Lopes e Andrade, 1996; WHO, 1998).

Ecossistemas hídricos constituem fontes de preocupação há várias décadas e são alvo de incontáveis projetos de pesquisa em alguns países (Notar *et al.*, 2001; Ockenden *et al.*, 2003; Wolska *et al.*, 2003; Yunker *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2001), porém poucos ecossistemas brasileiros foram estudados até o momento com relação a ocorrência de poluentes orgânicos persistentes POPs (QUALISED, 2003). As pesquisas mais relevantes sobre o tema ocorreram no estado de São Paulo, através do projeto QUALISED, para avaliação da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê (QUALISED, 2003) e o programa de controle de poluição no sistema estuarino de Santos e São Vicente, realizado pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) (UNEP, 2002). No Rio de Janeiro, Brito *et al.* (2005) e Torres *et al.* (2002) avaliaram a qualidade de sedimentos fluviais da bacia hidrográfica dos rios Paraíba do Sul e Guandu, com relação à ocorrência

de HPAs, PCBs e pesticidas organoclorados. No Paraná, Meniconi *et al.* (2002), avaliaram o efeito de derramamento de petróleo nas bacias dos rios Barigui e Iguaçu com relação aos HPAs e hidrocarbonetos alifáticos, porém, somente na área sob influência da refinaria Getúlio Vargas da Petrobrás, no município de Araucária.

Diversos estudos de relevância ambiental têm sido realizados na RMC (Grassi *et al.*, 2007; Sodré e Grassi, 2007 a; Sodré e Grassi, 2007 b; Sodré *et al.*, 2005; Tonietto, 2006), porém, não há disponível qualquer registro sobre a ocorrência de HPAs e PCBs na região de estudo proposta neste projeto.

A acentuada intensificação de atividades antrópicas na RMC, particularmente as observadas na APA Iraí e áreas de influência, podem estar contribuindo significativamente para o aporte de poluentes orgânicos neste ecossistema, a ponto de comprometer a integridade do seu reservatório hídrico como manancial de abastecimento público. Porém, como na maioria dos mananciais brasileiros, não há registros disponíveis sobre a ocorrência e distribuição de tais substâncias. Desta forma, o presente trabalho busca gerar informações relacionadas à ocorrência e distribuição de HPAs e PCBs nos sedimentos dos rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, incluindo o Reservatório Iraí, e nos rios Barigui e Iguaçu. Para tanto, foi implantado um método analítico para a extração simultânea e fracionamento seqüencial das famílias de compostos de interesse, bem como a determinação de HPAs por CG-EM (MSI) e de PCBs por CG-EM/EM.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu em determinar a ocorrência, composição e distribuição de HPAs e PCBs, bem como realizar uma investigação das fontes predominantes de HPAs nos sedimentos dos principais rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na RMC, incluindo o Reservatório Iraí e seus tributários na APA Iraí, de modo a contribuir para gerar informações a respeito dos efeitos dos processos de urbanização. Este objetivo principal está vinculado aos objetivos específicos apresentados a seguir:

- i. Desenvolvimento de um protocolo analítico capaz de integrar métodos voltados para a determinação de concentrações traço de HPAs e PCBs em sedimentos, empregando a técnica de cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas;
- ii. Determinação das ocorrências e concentrações de HPAs e PCBs nos sedimentos dos principais rios da Região Metropolitana de Curitiba;
- iii. Avaliação da composição e distribuição de HPAs e PCBs nestes sedimentos;
- iv. Comparação dos níveis de HPAs e PCBs com os valores numéricos de critérios de qualidade de sedimentos da literatura;
- v. Avaliação preliminar das principais fontes de aporte de HPAs nos ambientes estudados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi executada no Laboratório de Química Ambiental, Divisão de Análises e Ensaios Tecnológicos do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

3.1. INSTRUMENTOS

As coletas de sedimento foram realizadas com um aparelho especialmente desenvolvido no laboratório para a execução do trabalho (Figura 10a). O aparelho consiste basicamente de um tubo de PVC aberto (tubo coletor), com 50 mm de diâmetro interno, com um êmbolo de borracha justamente encaixado na sua base interna. O êmbolo foi montado em um eixo interno que se prolonga até a extremidade superior do tubo coletor, a partir do qual o mesmo é operado. O deslocamento ascendente do êmbolo produz pressão negativa na base do coletor, que permite a coleta de testemunhos de sedimento praticamente não-perturbados com até cerca de 40 cm de comprimento em locais com até aproximadamente 1,2 m de altura da coluna de água. Uma vez coletado, o deslocamento descendente do êmbolo produz a extrusão do sedimento para um recipiente adequado. A Figura 10 mostra uma seqüência de detalhes de fotografias de uma campanha de coleta no rio Barigui utilizando o aparelho coletor.

A determinação das coordenadas geográficas dos pontos de amostragem foram realizadas com um medidor de posicionamento global (*GPS - global positioning system*) *Garmin Etrek 12 Channel* (Olathe, Estados Unidos).

As pesagens foram realizadas em balança digital Sartorius LA230S (Gottingen, Alemanha). A extração dos compostos orgânicos nas amostras de sedimento foi realizada em uma mesa agitadora orbital Nova Ética 109 (São Paulo, Brasil). O extrato orgânico obtido da amostra foi concentrado em evaporador rotativo Heidolph Laborota 4003 (Schwabach, Alemanha).

As determinações cromatográficas foram efetuadas em cromatógrafo a gás Varian CP-3800, equipado com amostrador automático CP-8400, injetor do tipo universal 1177 e espectrômetro de massas de armadilha de íons com quadrupolos tri-dimensionais (CG-EM) *Varian Saturn 2000* (Walnut Creek, Estados Unidos). As separações cromatográficas foram obtidas com uma coluna capilar



Figura 10. Aparelho em PVC desenvolvido para a coleta de amostras de sedimento: (a) partes integrantes; (b) montado com tubo coletor de 50 mm de diâmetro, (c) e (d) em uso na campanha de coleta no rio Barigui, em Araucária.

fenil 5% / dimetilpolisiloxano 95% (Chrompack CP-Sil8) de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x diâmetro interno x espessura do filme).

3.2. MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de pureza adequada para determinações de concentrações traço de compostos orgânicos. Os solventes acetona, ciclohexano, diclorometano (DCM) e *n*-hexano foram adquiridos da Mallinckrodt (Paris, KY - Estados Unidos), enquanto que o ácido clorídrico foi adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha). A água utilizada nos procedimentos de limpeza e preparo de soluções foi purificada por osmose reversa e troca iônica em sistema Elix / Milli-Q Millipore (Bedford, Estados Unidos). Gás hélio com 99,9999% de pureza, adquirido da White Martins (São Paulo, Brasil), foi utilizado como gás de arraste no CG-EM.

Sílica gel de granulometria 0,063 a 0,200 mm, adquirida da Merck, foi empregada para o fracionamento dos compostos orgânicos de interesse por cromatografia em coluna aberta. A sílica gel foi submetida a um procedimento de purificação através da passagem de DCM no material acondicionado em uma coluna de vidro (25 x 600 mm). Após a purificação, o excesso de solvente foi retirado através da passagem de um fluxo ascendente de gás nitrogênio 99,5% (White Martins) e o material foi transferido para frasco de vidro. Antes do uso, a sílica gel foi ativada sob aquecimento em estufa a 135 °C por 16 horas. Parte da sílica gel foi tratada com ácido sulfúrico conforme procedimento descrito no Anexo A-2.

Cobre eletrolítico em pó, adquirido da Merck, foi utilizado para a remoção de enxofre eventualmente presente nos extratos das amostras. O cobre foi submetido a um procedimento de ativação, através da sua agitação vigorosa em solução de ácido clorídrico a 1% v/v, lavagem com água até pH neutro, lavagem com acetona, remoção do solvente residual sob fluxo de nitrogênio. O cobre ativado foi mantido em frasco de vidro com fechamento hermético até o momento do uso.

Sulfato de sódio, adquirido da Merck, utilizado para remoção de água das amostras e extratos orgânicos, foi ativado imediatamente antes do uso através do aquecimento à 400 °C por 4 horas.

As soluções analíticas para HPAs foram preparadas a partir da diluição da solução-padrão adquirida da Ultra Scientific (North Kingstown, Estados Unidos) contendo os 16 compostos prioritários (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno,

benzo[*k*]fluoranteno, criseno, dibenzo[*a,h*]antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[*1,2,3-c,d*]pireno, naftaleno e pireno) na concentração individual de 2,0 mg mL⁻¹ em benzeno : DCM 1+1 (v/v). A solução dos padrões internos para HPAs foi obtida a partir da diluição de solução-padrão adquirida da Ultra Scientific contendo 5 HPAs deuterados (acenafteno-²H₁₀, criseno-²H₁₂, fenantreno-²H₁₀, naftaleno-²H₈ e perileno-²H₁₂) na concentração individual de 4,0 mg mL⁻¹ em benzeno : DCM 1+1 (v/v).

As soluções analíticas contendo PCBs foram obtidas a partir da diluição de um conjunto de soluções-padrão adquiridas da Accustandard (New Haven, Estados Unidos), distribuídas em 5 frascos contendo 32 congêneres na concentração individual de 10,0 µg mL⁻¹ em iso-octano. Os congêneres de PCBs, componentes dos padrões analíticos, estão listados na Tabela 8. A solução de decaclorobifenila (PCB 209), utilizada como padrão interno no ensaio de PCBs, foi preparada a partir da diluição da solução-padrão adquirida da Ultra Scientific, na concentração de 200 µg mL⁻¹ em acetona. Uma solução-padrão contendo os congêneres de PCBs IUPAC n.º. 29, 47, 98, 154, 171 e 201 (congêneres tri, tetra, penta, hexa, hepta e octaclorado, respectivamente), na concentração individual de 100,0 µg mL⁻¹, foi adquirida da Ultra Scientific e utilizada para a implantação e otimização do método analítico.

Tabela 8. Congêneres de bifenilas policloradas em estudo, com os respectivos números de identificação ^a

PCB n.º	Congêneres ^b	PCB n.º	Congêneres
18	2,2',5'-triCB	138	2,2',3,4,4',5'-hexaCB
44	2,2',3,5'-tetraCB	151	2,2',3,5,5',6'-hexaCB
49	2,2',4,5'-tetraCB	153	2,2',4,4',5,5'-hexaCB
52	2,2',5,5'-tetraCB	156	2,3,3',4,4',5'-hexaCB
70	2,3',4',5'-tetraCB	157	2,3,3',4,4',5'-hexaCB
74	2,4,4',5'-tetraCB	158	2,3,3',4,4',6'-hexaCB
77	3,3',4,4'-tetraCB	167	2,3',4,4',5,5'-hexaCB
81	3,4,4',5'-tetraCB	168	2,3',4,4',5',6'-hexaCB
87	2,2',3,4,5'-pentaCB	170	2,2',3,3',4,4',5'-heptaCB
99	2,2',4,4',5'-pentaCB	177	2,2',3,3',4',5,6'-heptaCB
101	2,2',4,5,5'-pentaCB	180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB
105	2,3,3',4,4'-pentaCB	183	2,2',3,4,4',5',6'-heptaCB
118	2,3',4,4',5'-pentaCB	187	2,2',3,4',5,5',6'-heptaCB
119	2,3',4,4',6'-pentaCB	189	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB
123	2',3,4,4',5'-pentaCB	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octaCB
128	2,2',3,3',4,4'-hexaCB	201	2,2',3,3',4,5,5',6'-octaCB

^a Congêneres identificados conforme Ballschmiter e Zell, 1980

^b CB - clorobifenila

O material de referência certificado adquirido do *National Water Research Institute - Environment Canada* (Burlington, Canadá), que consiste em sedimento do Lago Ontário identificado como NWRI/EC-3, foi utilizado para a determinação da exatidão e precisão do método analítico.

3.3. PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO

Todos os materiais utilizados nas determinações analíticas, tanto durante as campanhas de coleta como no laboratório, que poderiam consistir em potenciais fontes de contaminação, foram previamente submetidos a um procedimento de descontaminação. Os frascos utilizados para o acondicionamento das amostras de sedimento, bem como os demais frascos e vidrarias, foram lavados com água, detergente, água purificada, acetona e permaneceram por 16 horas em estufa ventilada a 135 °C. O coletor de sedimento foi previamente lavado com água, detergente, água, álcool comercial e água purificada (U.S. EPA, 1996 b).

3.4. COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Para a realização do trabalho foram selecionados os pontos de amostragem nos rios da Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu na RMC que estão indicados na Figura 11. As coletas foram realizadas no período de março/2005 a setembro/2005, nos rios Canguiri, Cercado, Curralinho, Timbú e Reservatório Iraí, no município de Quatro Barras (área predominantemente urbana / sub-urbana), Rio Iraí, no município de Pinhais (área urbana), Rio Iguaçu, no município de São José dos Pinhais (área urbana) e rios Barigui e Iguaçu, no município de Araucária (área industrial / urbana), sendo que em cada local foi realizado uma amostragem de aproximadamente 2 kg de sedimento. A Tabela 9 apresenta a identificação dos pontos de amostragem de sedimentos e demais dados de campo.

Tabela 9. Identificação dos pontos de coleta de amostras de sedimento em rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba

Corpo d'água	Código	Coordenada geográfica ^a	Identificação	Data da coleta	Parâmetros de campo
Rio Barigui	BAR	-25° 33' 22,6" -49° 20' 32,6"	Margem esquerda, aproximadamente 10 m a jusante da ponte da rodovia do Xisto (BR 476) - Araucária/PR	26/07/05	C48; Ta 12°C; Tw 7°C; h 0 m
Rio Canguiri	CNG	-25° 22' 39,5" -49° 07' 11,7"	Interior do leito, aproximadamente 20 m a jusante da ponte da estrada antiga da Graciosa - Quatro Barras/PR	23/06/05	Ta 11°C; Tw 9°C; h 0,2 m
Rio Cercado	CRC	-25° 23' 3,6" -49° 04' 1,6"	Margem esquerda, aproximadamente 15 m a jusante da tubulação de drenagem sob a estrada antiga da Graciosa, km 19 - Quatro Barras/PR	23/06/05	Ta 10°C; Tw 7°C; h 0,5 m
Rio Curralinho	CUR	-25° 23' 45,1" -49° 03' 17,5"	Margem direita, aproximadamente 10 m a jusante da ponte da rodovia Pref. Antonio Alceu Zielonka (sob o portal de Quatro Barras), próximo do contorno Sul da rodovia BR 116 - Quatro Barras/PR	23/06/05	Ta 13°C; Tw 9°C; h 0,3 m
Rio Iguaçu - Araucária	IGA	-25° 35' 46,3" -49° 24' 58,1"	Margem direita, sob a ponte da rodovia do Xisto (BR 476) - Araucária /PR	26/07/05	C48; Ta 8°C; Tw 8°C; h 0,3 m
Rio Iguaçu - S. J. Pinhais	IGS	-25° 32' 16,5" -49° 13' 32,5"	Margem esquerda, aproximadamente 2000 m a jusante da ponte sobre a Av. Mal Floriano Peixoto, Parque Iguaçu, área do zoológico - São José dos Pinhais/PR	06/09/05	Ta 18,2°C; Tw 16,3°C; h 0,3 m
Rio Iraí	IRA	-25° 26' 39,9" -49° 08' 34,2"	Margem direita, aproximadamente 50 m a jusante da ponte da rodovia João L. Jacomel (PR 415) - Pinhais/PR	06/09/05	Ta 17,6°C; Tw 15,3°C; h 0,3 m
Reservatório Iraí	RRI	-25° 23' 5,0" -49° 5' 1,7"	Face norte, aproximadamente 1300 m da estrada antiga da Graciosa (acesso pela Fazenda Vale do Iraí) - Quatro Barras/PR	06/09/05	C24; C48; Ta 15,3°C; Tw 18,2°C; h 0,5 m
Rio Timbú	TIM	-25° 22' 15,9" -49° 05' 8,4"	Margem direita, aproximadamente 5 m a jusante da ponte da estrada antiga da Graciosa - Quatro Barras/PR	06/09/05	C24; C48; Ta 16,8°C; Tw 16,4°C; h 0,1 m

Legenda: C24 e C48 - ocorrência de chuvas nas últimas 24 e 48 horas precedentes à coleta, respectivamente; h - altura da coluna de água; Ta - temperatura ambiente; Tw - temperatura da água.

^a Posição geográfica de referência segundo o Sistema Cartográfico Nacional: Datum planimétrico horizontal = Córrego Alegre (SAD69).

Os procedimentos de coleta, manipulação e preparo de sedimentos foram executados de forma a preservar a integridade das amostras. Imediatamente após a coleta, cada amostra foi transferida diretamente para um frasco de vidro limpo e seco, sendo o frasco fechado com tampa metálica rosqueável e mantido em caixa de isopor até a chegada no laboratório. Imediatamente após a coleta e durante todos os procedimentos subsequentes de manipulação das amostras e extratos, as mesmas foram mantidas protegidas de fontes diretas de luz devido a fotosensibilidade dos HPAs (U.S. EPA 1996 b).

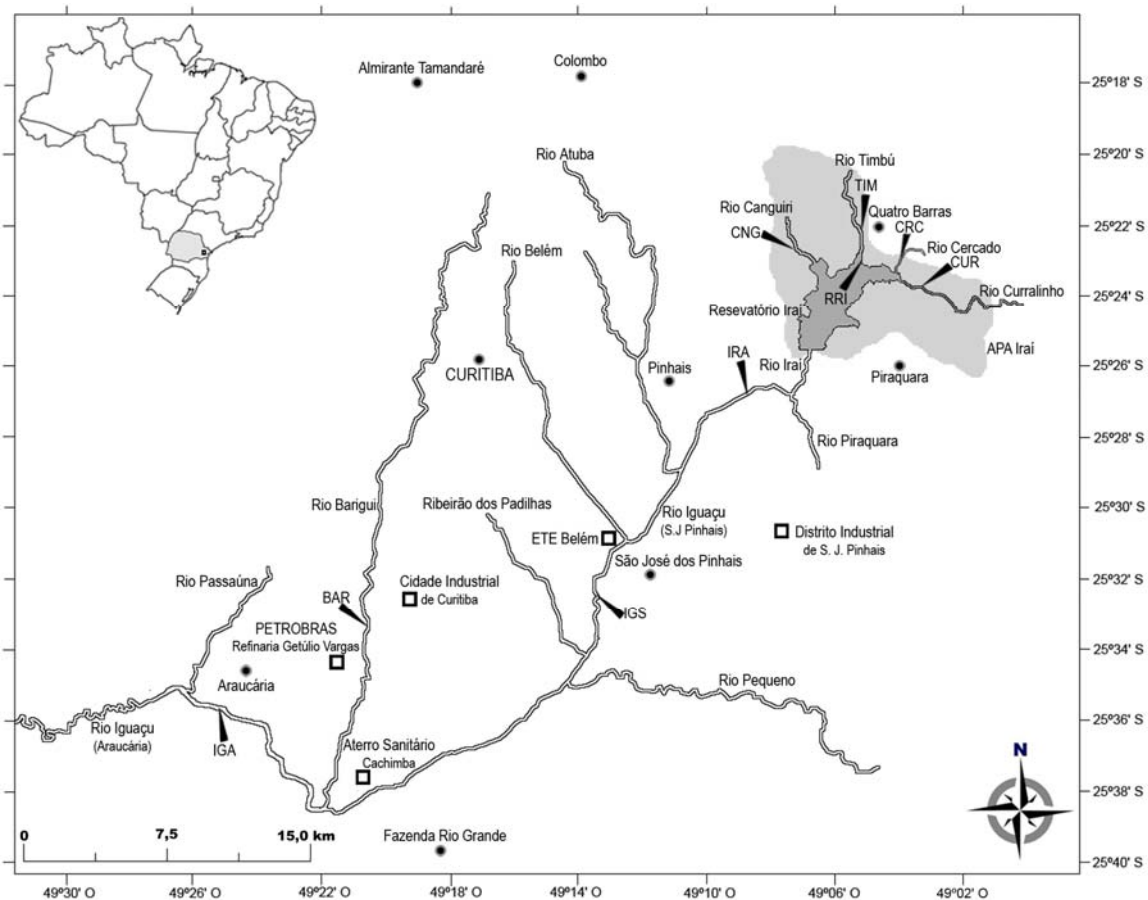


Figura 11. Principais mananciais da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba; as setas (✓) indicam os locais aproximados de amostragem de sedimentos nos rios Barigui - BAR, Canguiri - CNG, Cercado - CRC, Curralinho - CUR, Iguaçu em Araucária - IGA, e em São José dos Pinhais - IGS, Iraí - IRA, Timbú - TIM e no Reservatório Iraí - RRI (informações adicionais na Tabela 9 e no texto).

No laboratório, cada amostra de sedimento foi transferida para uma bandeja de vidro, coberta com uma folha de papel alumínio, que recebeu previamente diversos furos com uma pipeta de Pasteur e foi mantida à temperatura ambiente dentro de uma capela sob exaustão, com homogeneizações ocasionais, por aproximadamente 5 dias, até a secagem. Após a retirada de materiais estranhos, tais como folhas, gravetos e rochas, a amostra foi submetida à moagem em almofariz e peneiramento (peneira ABNT 0,149 mm). Em seguida, a amostra foi homogeneizada, transferida para um frasco de vidro fechado com tampa rosqueável e armazenada em dessecador, à temperatura ambiente e abrigada de fontes de luz direta, até o momento da extração (Williamsom *et al.*, 2002).

3.5. EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi implantado um procedimento analítico em escala reduzida, baseado em Wolska (2002), para a extração simultânea e fracionamento seqüencial de HPAs e PCBs em sedimento. O procedimento de extração, fracionamento e concentração das amostras de sedimento está detalhado no Anexo A-2. Resumidamente, este procedimento consistiu nas seguintes etapas: aproximadamente 10,000 g de sedimento previamente seco foi homogeneizado em almofariz com quantidade igual de sulfato de sódio previamente calcinado, para retirar a umidade remanescente da amostra. A mistura assim obtida foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 125 mL, seguida da adição de 25 mL de acetona e mantido em repouso por 15 min, para as partículas da amostra absorverem o solvente, de forma a solubilizar qualquer quantidade de água remanescente. Em seguida, foi adicionado o equivalente a 10,0 µg de cada HPA deuterado (250 µL de uma solução 40,0 µg mL⁻¹ em DCM) e 40 ng de decaclorobifenila (10 µL de uma solução 4,0 µg mL⁻¹ em acetona), que foram utilizados como padrões internos. Após a adição de 25 mL de n-hexano, o frasco foi fechado com tampa rosqueável e deixado sob agitação por 16 h a 120 rpm em mesa agitadora. O extrato orgânico assim obtido foi transferido quantitativamente para frasco de evaporação de um evaporador rotativo e seu volume foi reduzido para aproximadamente 4 mL (condições de operação do evaporador rotativo: 80 rpm; 30 °C; 500 mbar). A seguir, o extrato foi eluído em coluna de vidro (300 x 10 mm) que foi previamente empacotada com 10 g de sílica gel ativada, 0,3 g de cobre ativado e 2 g de sulfato de sódio calcinado (U.S. EPA, 1996 a). Os interferentes em potencial da matriz, tais como hidrocarbonetos alifáticos e demais compostos apolares, foram eluídos com n-hexano e desprezados. Os compostos de interesse foram eluídos com 50 mL de solução DCM : n-hexano 2+3 (v/v). O extrato foi concentrado até 1 mL, primeiramente em evaporador rotativo e, em seguida, sob vazão de gás nitrogênio a 1 mL min⁻¹, e submetido à determinação de HPAs por CG-EM (MSI).

Após a determinação de HPAs, o extrato remanescente foi submetido a um novo fracionamento com o objetivo de purificá-lo para a determinação de PCBs. O solvente do extrato foi concentrado para aproximadamente 0,2 mL e eluído através de uma coluna de vidro (120 x 5 mm) empacotada com 0,5 g de sílica ácida. Os

HPAs e demais compostos de polaridade similar eventualmente presentes na matriz permaneceram retidos na sílica, enquanto que as PCBs foram eluídas com 7 mL de *n*-hexano. O solvente do eluato foi então concentrado para aproximadamente 0,1 mL, sob vazão de nitrogênio (1 mL min^{-1}). O volume do extrato foi determinado com uma microseringa e submetido à determinação de PCBs por CG-EM/EM. A Figura 12 apresenta um fluxograma do procedimento adotado para a extração simultânea e fracionamento seqüencial de HPAs e PCBs em sedimento.

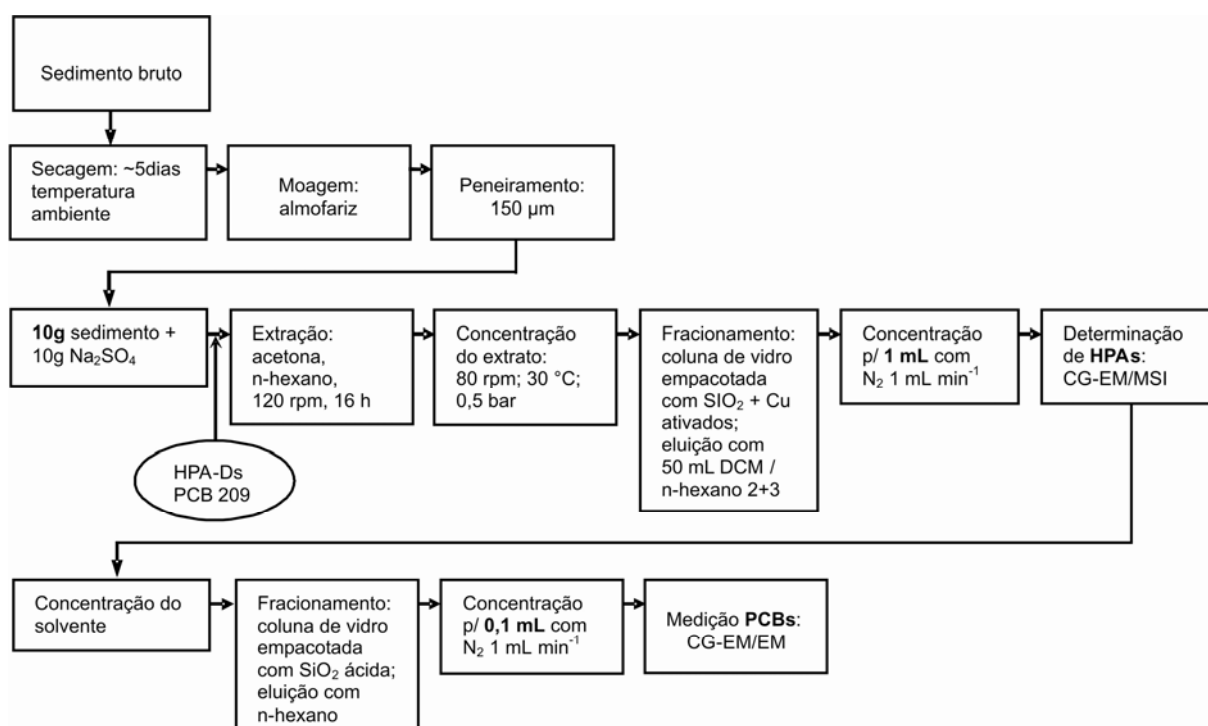


Figura 12. Fluxograma do procedimento para a determinação de HPAs e PCBs em sedimentos.

3.6. DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

3.6.1. Configuração do CG-EM para a Determinação de HPAs

A determinação de HPAs foi realizada por CG-EM (MSI), baseado em Bowers e Borts (1997), Gross (2004), Wells e Huston (1995), bem como nas orientações do fabricante do CG-EM (Varian, 2000). As injeções dos extratos de amostras e soluções analíticas ($1 \mu\text{L}$) foram realizadas com amostrador automático. O injetor foi operado a $280 \text{ }^\circ\text{C}$, com vazão de hélio a 30 mL min^{-1} , com o divisor de fluxo fechado por 0,75 min e aberto após este período até o final da aquisição, na razão de 1:50.

O forno da coluna foi programado para iniciar a 80 °C por 3 min, 20 °C min⁻¹ até 230 °C, 10 °C min⁻¹ até 300 °C e mantido neste patamar por 6,5 min, com um tempo total de programação de 24 min. Sob estas condições, foi possível distinguir qualitativamente os compostos benzo[a]antraceno e criseno, que consiste em um par de isômeros que comumente co-eluem na cromatografia a gás.

O espectrômetro de massas foi inicialmente operado no modo de varredura completa, com as temperaturas da armadilha de íons e da linha de transferência CG-EM a 170 e 200 °C, respectivamente. Estas aquisições foram realizadas com ionização por elétrons a 70 eV, fonte de ionização com corrente de emissão a 10 µA, contagem total de íons a 20000 counts, tempo de pré-ionização a 100 µs, potencial de modulação axial a 4,1 V e multiplicador de elétrons a -1950 V. A faixa de aquisição de massas foi de m/z 90 a 300 a uma taxa de 1 varredura s⁻¹. Após o estabelecimento destas condições, foi injetado uma solução padrão contendo os 16 HPAs de interesse e 5 HPAs deuterados para a determinação do tempo de retenção cromatográfico e a identificação de cada composto de interesse, através da comparação de seu espectro de massas com a biblioteca de espectros do *National Institute of Standard Technology* - NIST (NIST, 2005).

A seguir, o íon proeminente do espectro de massas obtido por varredura completa de cada composto de interesse foi selecionado para a elaboração do método de aquisição MSI. Para a obtenção das melhores condições individuais de aquisição MSI, o método de aquisição foi dividido em 8 segmentos de aquisição, contendo as condições particulares dos compostos ou conjunto de compostos que ocorrem em cada segmento. Os experimentos iniciais para o desenvolvimento do método de aquisição MSI foram realizados com o parâmetro amplitude de onda do EM no modo automático e com todas as demais condições previamente descritas para a operação no modo de varredura completa. Finalmente, os fatores relacionados ao espectrômetro de massas que demonstraram afetar de modo mais significativo a eficiência de aquisição de HPAs por CG-EM (MSI) foram submetidos a uma otimização multivariada com a aplicação de técnicas de planejamento fatorial. Os fatores estudados foram: contagem total de íons, amplitude de onda, temperatura da interface CG-EM e temperatura da cavidade de isolamento de íons.

3.6.2. Configuração do CG-EM para a Determinação de PCBs

A determinação de PCBs foi realizada por CG-EM/EM, baseado em Brochu e Moore (2003) e Mandalakis *et al.* (2001), bem como nas orientações do fabricante do CG-EM (Varian, 2000).

As injeções dos extratos de amostras e soluções de calibração (2 μL) foram realizadas com amostrador automático. O injetor foi operado a 280 $^{\circ}\text{C}$, com vazão de hélio a 34 mL min^{-1} , com o divisor de fluxo fechado por 0,75 min e aberto após este período até o final da aquisição, na razão de 1:50. O forno da coluna foi programado para iniciar a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 160 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 270 $^{\circ}\text{C}$ e mantido neste patamar por 3,5 min, com um tempo total de programação de 32,5 min. Com o uso destas condições, foi possível obter resolução cromatográfica adequada para 32 dos congêneres disponíveis nas soluções padrão de calibração. As PCBs 153 (2,2',4,4',5,5'-hexaCB) e 168 (2,3',4,4',5',6-hexaCB) permaneceram co-eluídas e foram determinadas como um único composto.

O espectrômetro de massas foi inicialmente operado no modo de varredura completa, com as temperaturas da armadilha e da linha de transferência CG-EM a 170 e 200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estas aquisições foram realizadas com ionização por elétrons a 70 eV, fonte de ionização com corrente de emissão de 10 μA , contagem total de íons a m/z 20000, tempo de pré-ionização de 100 μs , potencial da modulação axial de 4,1 V e multiplicador de elétrons a -1950 V. A faixa de aquisição de massas foi de m/z 50 a 550 a uma taxa de 1 varredura s^{-1} . Após o estabelecimento destas condições, foi injetada uma solução padrão contendo os congêneres de interesse e a decaclorobifenila para a determinação do tempo de retenção cromatográfico. A identificação de cada congêneres foi realizada através da comparação de seus espectros de massas com a biblioteca de espectros do NIST (NIST, 2005).

A próxima etapa do desenvolvimento do método de aquisição EM/EM consistiu em selecionar o íon precursor adequado para cada congêneres de PCBs. Uma solução analítica contendo um de cada congêneres tri, tetra, penta, hexa, hepta e octaclorado dos grupos homólogos de PCBs (congêneres n $^{\circ}$. 29, 47, 98, 154, 171 e 201), além do padrão interno (decaclorobifenila, n $^{\circ}$. 209), foi injetada no CG-EM com o espectrômetro de massas operando no modo de varredura completa e com aquisição de massas na faixa de m/z 50 a 550. O íon mais abundante obtido do

espectro de massas de varredura completa de cada congênere foi selecionado como precursor para a aquisição EM/EM.

Em seguida, a aquisição EM/EM foi realizada utilizando os valores automáticos dos parâmetros do instrumento. Estes valores foram: 170 °C para a temperatura da cavidade de íons e 200 °C para a linha de transferência CG-EM, 10 µA para a corrente de emissão, m/z 5000 para a contagem total de íons, m/z 3,0 para a janela de isolamento de íons, 2,0 V para a amplitude de excitação, 0 (zero) Hz para a frequência de dissociação, 3000 µs ciclo⁻¹ para a taxa de modulação axial, 20 ms para o tempo de excitação, 5 ms para o tempo de isolamento, 20 V para a amplitude de ejeção e -1950 V para o potencial do multiplicador de elétrons, mantendo a faixa de aquisição de massas entre m/z 50 a 550.

Finalmente, os fatores relacionados ao espectrômetro de massas que demonstraram afetar de modo mais significativo a eficiência de aquisição de PCBs por CG-EM/EM foram submetidos a uma otimização multivariada com a aplicação de técnicas de planejamento fatorial. Os fatores estudados foram: temperatura da cavidade de íons, temperatura da interface CG-EM, contagem total de íons, amplitude de onda, frequência de dissociação, taxa de modulação axial, tempo de excitação, tempo de isolamento e amplitude de ejeção.

3.7. PLANEJAMENTO FATORIAL

Os planejamentos fatoriais foram realizados utilizando o programa estatístico *Statgraphics 5.0* (*Statistical Graphics Corp.*, Estados Unidos, 2000).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS HPAs E PCBs EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO

4.1.1. Procedimento de Concentração do Extrato Orgânico

Os extratos brutos de sedimento foram concentrados por evaporador rotativo, devido às vantagens de facilidade de uso, rapidez e possibilidade de recuperação do solvente, entre outras, em substituição ao uso do concentrador de Kuderna-Danish, sugerido pela EPA (U.S. EPA, 1996 c). Para a avaliação da eficiência desta técnica, foi realizado um teste de recuperação dos compostos de interesse, com a adição de 10 µg de cada um dos 16 HPAs e 0,20 µg de cada um dos 6 congêneres de PCBs em estudo em frasco de evaporação contendo 50 mL de DCM/n-hexano 1+1 e submissão desta solução à redução de volume em evaporador rotativo. O volume final de aproximadamente 2 mL de extrato obtido na evaporação foi concentrado até 1 mL, sob fluxo de gás nitrogênio, e submetido a determinação de HPAs. O comportamento das PCBs nesta técnica foi avaliado com a adição de 0,20 µg de cada um dos 6 congêneres em estudo em frasco de evaporação contendo 50 mL de DCM/n-hexano 1+1, seguido de tratamento de modo similar ao adotado para os HPAs. A recuperação foi calculada por comparação com uma solução padrão contendo 10 µg mL⁻¹ de HPAs e outra contendo 0,2 µg mL⁻¹ de PCBs, sendo ambas as determinações realizadas por CG-EM com o espectrômetro de massas operado no modo de varredura completa na faixa de m/z 45 a 550.

O percentual médio de recuperação da concentração do extrato orgânico por evaporação rotativa foi de 95% para os HPAs, variando de 75% para o naftaleno a 125% para o par de isômeros benzo[a]antraceno/criseno, e de 90% para as PCBs, variando de 82 a 100% para os congêneres avaliados, estando dentro dos limites previstos por Constable *et al.* (1984) e pela EPA (U.S. EPA, 1996 c). A recuperação de 75% para o naftaleno foi inferior a dos demais compostos devido a maior volatilidade do mesmo (Almeida, 2003). As recuperações superiores a 100% constituem erros positivos devido provavelmente ao efeito de íons interferentes originários da matriz e do ruído do sistema cromatográfico (Bowers e Borts, 1997), uma vez que estas determinações foram realizadas com o EM operando no modo de varredura completa.

A Tabela 10 apresenta os resultados para a recuperação de HPAs e PCBs obtidos no teste de concentração do extrato orgânico, expressos em termos percentuais.

Tabela 10. Recuperação de HPAs e PCBs na etapa de concentração do extrato orgânico (n = 3) ^a

Compostos	Quantidade média recuperada, µg	Recuperação (DP) ^b , %
HPAs		
Acenafteno	8,1	81 (3)
Acenaftileno	7,6	76 (3)
Antraceno	10,2	102 (4)
Benzo[a]antraceno + criseno ^c	25,0	125 (4)
Benzo[a]pireno	11,1	111 (4)
Benzo[g,h,i]perileno	8,3	83 (5)
Benzo[b/k]fluorantenos ^c	24,5	123 (3)
Dibenzo[a,h]antraceno	10,3	103 (4)
Fenantreno	8,4	84 (0)
Fluoranteno	9,7	97 (2)
Fluoreno	7,7	77 (3)
Indeno[1,2,3-cd]pireno	10,2	102 (5)
Naftaleno	7,5	75 (3)
Pireno	9,7	97 (2)
PCBs		
2,4,5-triclorobifenila (nº. 29)	0,19	82 (4)
2,2',4,4'-tetraclorobifenila (47)	0,19	86 (4)
2,2',3',4,6-pentaclorobifenila (98)	0,18	90 (3)
2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenila (154)	0,20	100 (5)
2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenila (171)	0,18	90 (4)
2,2',3,3',4,5',6'-octaclorobifenila (201)	0,19	95 (5)

^a Testes de recuperação para a concentração de 50 mL de DCM / n-hexano 1+1 (v/v) contendo 10,0 µg de cada HPA e 0,20 µg de cada congêneres de PCB, com redução para 2 mL no evaporador rotativo seguido da redução para 1 mL sob fluxo de gás nitrogênio e submetido a medição quantitativa por CG-EM por varredura completa (testes de HPAs e PCBs realizados separadamente).

^b DP - Desvio padrão da recuperação percentual média, entre parêntesis.

^c Pares de isômeros co-eluentes determinados como um único composto.

4.1.2. Procedimento de Fracionamento dos Componentes no Extrato Orgânico

Para a avaliação da eficiência do método de fracionamento, o extrato bruto de n-hexano, obtido da amostra de sedimento do Rio Iguaçu na etapa de concentração, foi enriquecido com o equivalente a 10 µg de cada HPA (16 HPAs e 5 HPAs deuterados) e de 0,1 µg de cada PCB (7 congêneres, incluindo a decaclorobifenila). O extrato enriquecido foi submetido ao procedimento de fracionamento em coluna aberta empacotada com sílica gel/cobre eletrolítico ativados, conforme descrito no item 3.5 (p. 47), utilizando-se 50 mL de n-hexano para limpeza da matriz e 100 mL de DCM : n-hexano 2+3, para a eluição dos compostos. A fase de n-hexano do eluato foi coletada em frações de 5 mL, enquanto que a fase DCM/n-hexano foi coletada em frações de 25 mL. Após concentração para 1 mL sob fluxo de nitrogênio, cada uma das frações foi submetida à determinação cromatográfica, com o CG-EM operando no modo de varredura completa na faixa de m/z 50 a 550.

O perfil de separação obtido, apresentado na Figura 13, demonstra que os compostos de interesse foram isolados da maioria dos demais compostos eluentes, tornando possível a obtenção de extratos relativamente purificados.

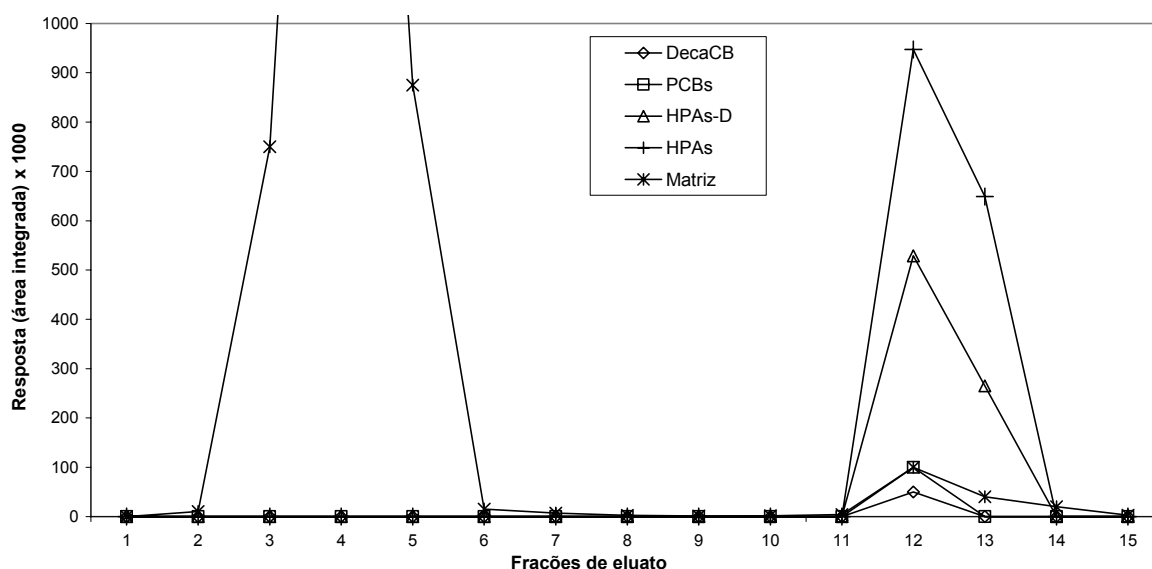


Figura 13. Perfil de fracionamento obtido do extrato de sedimento do Rio Iguaçu enriquecido com HPAs, HPA-Ds e PCBs (7 congêneres, incluindo a decaclorobifenila - decaCB). Frações de eluato - 1 a 10: 5 mL cada de n-hexano; 11 a 15: 25 mL cada de DCM : n-hexano 2+3. Resposta - somatório das áreas cromatográficas de todos os compostos considerados, medidos por CG-EM no modo de varredura completa. Matriz - representada predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos e ftalatos.

4.2. AJUSTE DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS

4.2.1. Determinação de HPAs

Os principais fatores relacionados ao espectrômetro de massas que podem afetar de modo mais significativo a eficiência de aquisição de HPAs por CG-EM (MSI) foram identificados por meio de um experimento de triagem. Partindo das condições do CG-EM operando no modo MSI já estabelecidas (item 3.6.1, p. 48), esta triagem baseou-se na realização de uma série de pares de determinações de um extrato de sedimento do Rio Canguiri enriquecido com as soluções-padrão de HPAs e HPAs deuterados na concentração individual de $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo que cada um destes pares consistiu em variar cada fator em dois níveis, mantendo todos os demais constantes. Estas aquisições foram realizadas em um único segmento de tempo, na faixa de m/z 50 a 350. A fonte de ionização e o detector foram mantidos constantes a $10 \mu\text{A}$ e -1950 V , respectivamente.

Desta forma, foi possível identificar quatro fatores potencialmente significativos para a sensibilidade analítica na determinação de concentrações traço de HPAs: amplitude de onda, contagem total de íons e temperaturas da cavidade de íons e da interface CG-EM na coluna cromatográfica, que foram selecionados para a realização de um ajuste multifatorial.

Primeiramente, estes fatores foram submetidos a um planejamento fatorial completo 2^4 . A Tabela 11 apresenta os valores inferior, superior e ponto central para cada um dos 4 fatores avaliados no planejamento fatorial. Os componentes do padrão interno (HPAs deuterados) foram incluídos no planejamento devido a sua co-eluição com os HPAs de interesse. A matriz de 16 experimentos do planejamento fatorial completo 2^4 está mostrada na Tabela 12, enquanto que as respostas obtidas nos experimentos do planejamento estão apresentadas no Anexo A-3.1.

Tabela 11. Fatores instrumentais submetidos aos planejamentos fatoriais do tipo 2^4 completo e composto central rotacional e ortogonal, na medição de HPAs por CG-EM

Parâmetro	Fator	Inferior (-)	Superior (+)	Ponto central (0)
Contagem total de íons (m/z)	A	6000	34000	20000
Amplitude de onda (V)	B	8	46	27
Temperatura da cavidade de íons (°C)	C	170	220	195
Temperatura da interface CG-EM (°C)	D	200	325	263

Tabela 12. Planejamento do delineamento fatorial completo 2^4 para a medição de HPAs por CG-EM (MSI)

Experimento	Fatores experimentais			
	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Fatores: A - contagem total de íons, m/z; B - amplitude de onda, V; C - temperatura da cavidade de íons, °C; D - temperatura da interface CG-EM, °C. Níveis: inferior (-); superior (+).

A Figura 14 apresenta os gráficos de Pareto padronizados, com 95% de confiança, dos efeitos principais e das interações entre dois fatores obtidos do planejamento fatorial completo 2^4 para todos os compostos HPAs e HPAs deuterados sob avaliação. O valor absoluto dos efeitos estimados é proporcional à extensão da barra horizontal mostrada em cada gráfico, onde a significância relativa dos efeitos pode ser facilmente visualizada. O produto s_{Et} obtido da multiplicação da constante t de *Student* pelo erro padrão s_E foi de 2,45, apresentado graficamente como uma linha vertical em cada gráfico. Os efeitos principais e de interações foram considerados significativos nos casos em que seu valor absoluto foi maior ou igual a s_{Et} (Barros Neto *et al.*, 2003; Miller e Miller, 2000). Neste caso, os fatores amplitude de onda (B) e temperatura da cavidade de íons (C) se mostraram como os mais significativos, sendo o primeiro para os compostos de massas molares menores (HPAs de dois e três anéis benzênicos) e o segundo para os demais.

Para o fator contagem total de íons (identificado como A na Fig. 14), avaliado nos níveis de m/z 6000 e 34000, a resposta do espectrômetro de massas não foi afetada para os compostos em estudo, exceto para o benzo[a]pireno, o qual apresentou um efeito padronizado igual a s_{Et} e negativo. A insignificância deste fator para a maioria dos compostos pode ser atribuída à baixa concentração de componentes na matriz da amostra investigada, que resultou em baixa densidade iônica na cavidade de íons do espectrômetro de massas, sendo insuficiente para perturbar o fator investigado. Esta hipótese é corroborada através da baixa concentração de HPAs adotada no experimento, pelo baixo efeito de matriz da amostra de sedimento e pela eficiência do procedimento de fracionamento do extrato. A Fig. 14-o apresenta o gráfico de Pareto padronizado ($p = 95\%$) dos efeitos principais e de interação obtidos do planejamento fatorial para o benzo[a]pireno. Apesar do comportamento não significativo apresentado pelos demais compostos, o fator contagem total de íons foi selecionado para a próxima etapa do planejamento experimental devido a provável significância apresentada na resposta do benzo[a]pireno.

Conforme pode ser verificado nos gráficos de Pareto, o resultado do planejamento fatorial completo 2^4 demonstrou que o fator amplitude de onda (Fig. 14, identificado como B), avaliado nos níveis 8 e 46 V, foi o mais importante entre os efeitos principais, o qual foi estatisticamente significativo, com efeito negativo, para todos os HPAs, exceto para o antraceno. O antraceno foi o único composto que não demonstrou efeito significativo para este fator.

Os gráficos de Pareto também demonstraram que o fator temperatura da cavidade de íons, avaliado nos patamares 170 e 220 °C (identificado como C na Fig. 14), foi importante para os HPAs de quatro, cinco e seis anéis benzênicos, sendo que os compostos benzo[b/k]fluorantenos, benzo[a]pireno, perileno- $^2H_{12}$, indeno[1,2,3-c,d]pireno e dibenzo[a,h]antraceno foram significativamente afetados por um sinal positivo (Figuras 14-n; o; p; q; e r, respectivamente). Devido à dependência direta da eficiência do espectrômetro de massas na temperatura da cavidade de íons para a os compostos de menor volatilidade, esta foi fixada em 220°C.

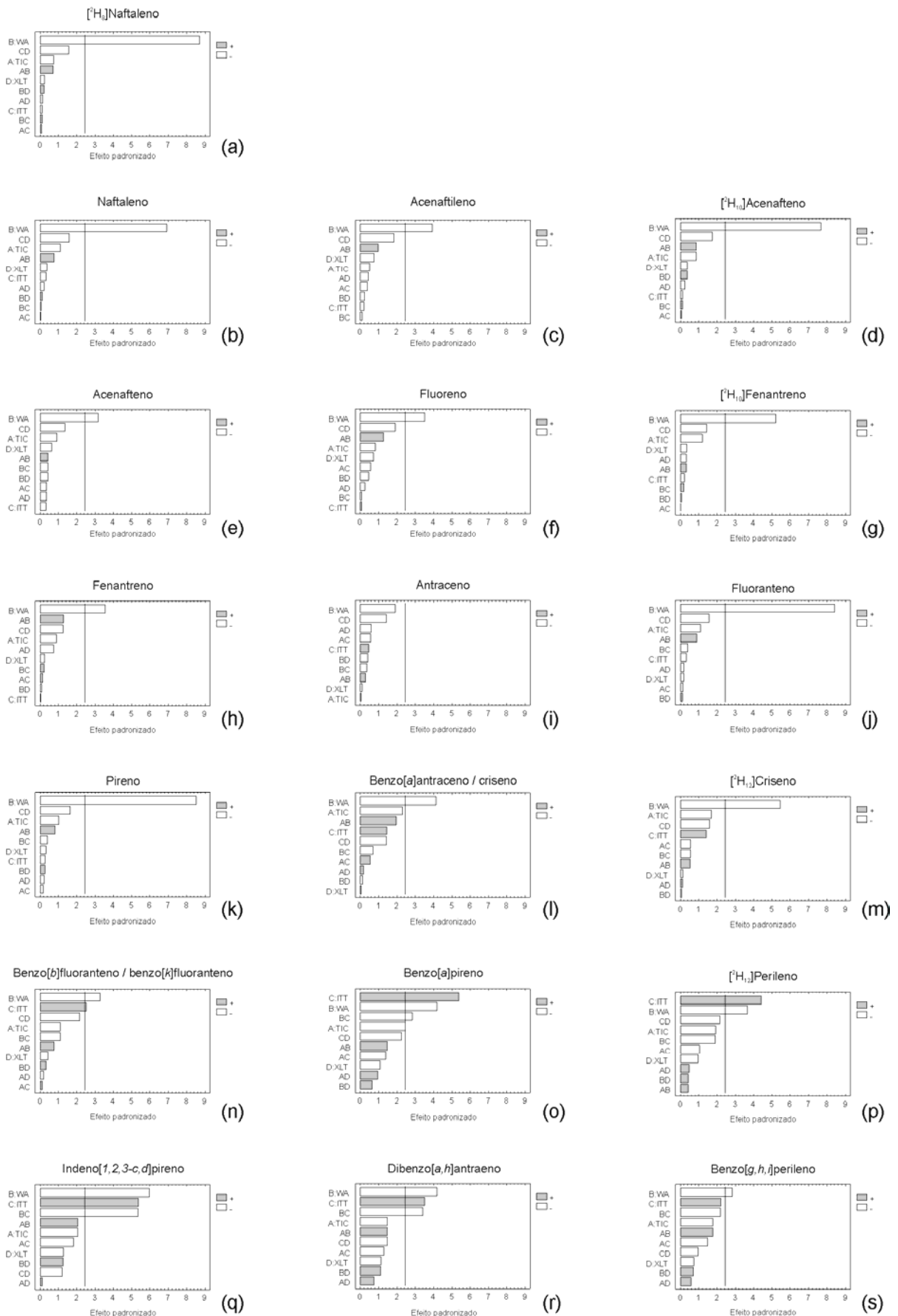


Figura 14. Gráficos de Pareto padronizados (p = 95%) para os efeitos principais e de interação obtidos para os compostos HPAs e HPAs deuterados no planejamento fatorial completo 2⁴ para os fatores: A - contagem total de íons (TIC); B - amplitude de onda (WA); C - temperatura da cavidade de íons (ITT) e D - temperatura da interface CG-EM (XLT).

O efeito de interação entre os fatores amplitude de onda e temperatura da cavidade de íons (respectivamente identificados como B e C na Fig. 14), para os compostos benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno (Figuras 14-o; q; e r, respectivamente), não foi levado em consideração devido a definição do fator C, que foi fixado em 220 °C para a continuidade do experimento.

A temperatura da interface CG-EM, avaliada nos patamares 200 e 325 °C, não produziu efeito significativo na resposta do espectrômetro de massas para os compostos avaliados (fator identificado como D na Fig. 14). A insignificância deste fator pode ser atribuída à elevada estabilidade térmica dos HPAs na interface CG-EM nas temperaturas estudadas. Devido à baixa significância demonstrada por este fator, a temperatura do forno da interface CG-EM foi fixada em 280 °C, que consiste na temperatura da programação da coluna cromatográfica no tempo de retenção do benzo[g,h,i]perileno, o composto de menor volatilidade e o último eluído na coluna cromatográfica dentre os avaliados.

Uma vez definidos os valores dos fatores temperatura da cavidade de íons e temperatura da interface CG-EM, a próxima etapa consistiu em submeter os fatores principais ao ajuste, através de um planejamento composto central rotacional e ortogonal. Os fatores ajustados nesta etapa foram contagem total de íons (A) e amplitude de onda (B). A Tabela 13 apresenta a matriz deste planejamento, mostrando os respectivos pontos axiais e ponto central. As respostas obtidas nos experimentos do planejamento composto central estão apresentadas no Anexo A-3.2.

Tabela 13. Planejamento composto central 2^2 com os respectivos pontos axiais e ponto central, para o ajuste dos fatores principais na determinação de HPAs por CG-EM (MSI)

Experimento	Fatores	
	A	B
1	6000 (-1)	8,0 (-1)
2	34000 (+1)	8,0 (-1)
3	6000 (-1)	46,0 (+1)
4	34000 (+1)	46,0 (+1)
5	20000 (0)	27,0 (0)
6	201 ($-\sqrt{2}$)	27,0 (0)
7	39800 ($+\sqrt{2}$)	27,0 (0)
8	20000 (0)	0,1 ($-\sqrt{2}$)
9	20000 (0)	53,9 ($+\sqrt{2}$)

Fatores: A (TIC - contagem total de íons), m/z; B (amplitude de onda), V.

As estimativas de superfícies de respostas obtidas para os compostos sob avaliação estão mostradas na Figura 15. A maior parte das superfícies de respostas obtidas são não planas e com pontos de máximo, que permitem identificar o valor ótimo para cada fator em estudo através da extrapolação nos respectivos eixos, demonstrando que o objetivo do ajuste foi atingido (Barros Neto *et al.*, 2003; Teófilo e Ferreira, 2006).

De acordo com as estimativas de superfícies de resposta obtidas, os valores ótimos do ajuste diferiram significativamente daqueles sugeridos pela configuração padrão do instrumento. Por exemplo, o ponto de máximo nas superfícies de respostas dos compostos antraceno, benzo[*b/k*]fluorantenos e dibenzo[*a,h*]antraceno estão situados em aproximadamente 18,5; 14,6 e 18,1 V para o fator amplitude de onda, e 20.100, 21.300 e 17.200 contagens para o fator contagem total de íons, respectivamente, enquanto que os valores pré-definidos pelo programa do instrumento são 10,0 V e 20.000 contagens, respectivamente. Certamente, os valores sugeridos pelo fabricante constituem as melhores aproximações para uma determinada *m/z*, mas não possuem condições de prever as propriedades particulares de moléculas ou íons distintos, que devem influenciar seu comportamento frente ao sistema CG-EM. Este fato, por si só, demonstra a importância do procedimento de ajuste instrumental realizado, corroborado pelas recomendações de diversos autores, tais como Bustillos *et al.* (2003) e Mandalakis *et al.* (2001), para a necessidade de ajustar rigorosamente o espectrômetro de massas de armadilha iônica de forma a obter as melhores condições de determinação de concentrações traço, sobretudo em matrizes ambientais.

O método ajustado de aquisição de HPAs por EM (MSI) foi dividido em 8 segmentos de tempo, contendo em cada um as condições particulares dos compostos ou conjunto de compostos que ocorrem no mesmo. Os HPAs em estudo, bem como os compostos deuterados do padrão interno, com os respectivos íons principais, tempo de retenção e segmento de aquisição por CG-EM (MSI), estão apresentados na Tabela 14. Para cada segmento de tempo, foi selecionado o composto de interesse que apresentou o maior valor para os fatores amplitude de onda e contagens total de íons. Os HPAs deuterados, integrantes do padrão interno, não foram considerados nesta seleção, uma vez que sua abundância nas amostras, onde foram artificialmente adicionados, não acarreta falta de sensibilidade analítica.

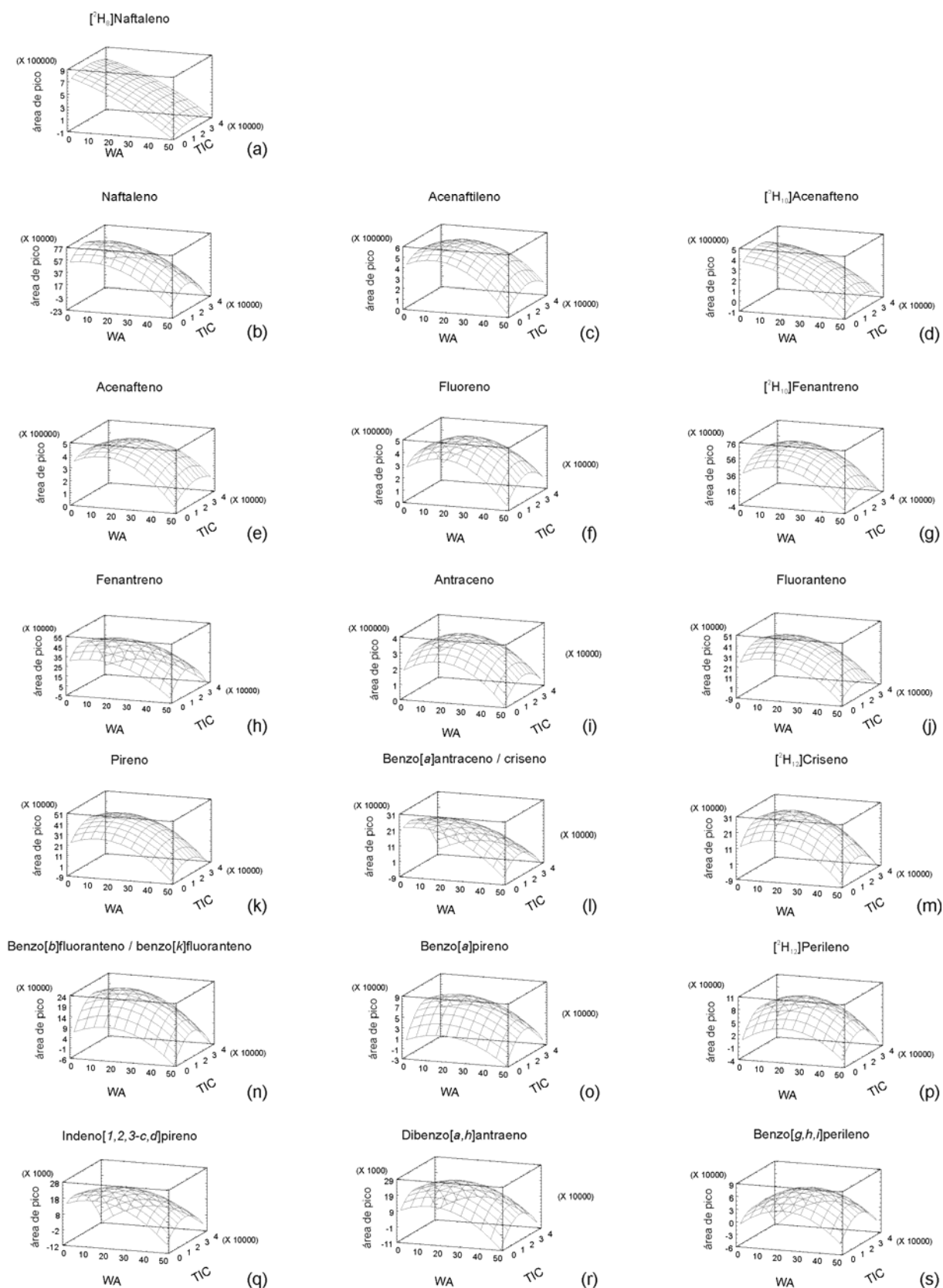


Figura 15. Estimativas de superfícies de respostas em função dos fatores amplitude de onda (WA) e contagens total de íons (TIC) obtidas a partir do planejamento composto central para os HPAs e HPAs deuterados

Tabela 14. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em estudo e compostos deuterados do padrão interno, com os respectivos íons principais, tempo de retenção e segmento de aquisição por CG-EM (MSI)

Compostos ^a	Fórmula molecular	Massa molar	Íons, m/z ^b	T _R , min ^c	Segmento ^d
Naftaleno- ² H ₈ ^e	C ₁₀ ² H ₈	136	136 , 68	6,6	2
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128	128 , 129, 127	6,7	2
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152	152 , 151 , 153	8,7	3
Acenafteno- ² H ₁₀ ^e	C ₁₂ ² H ₁₀	164	162 , 160	8,9	3
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154	153 , 154 , 152	9,0	3
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166	165 , 166 , 167	9,6	4
Fenantreno- ² H ₁₀ ^e	C ₁₄ ² H ₁₀	188	188 , 94, 80	10,7	5
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	178 , 179 , 176	10,7	5
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	178 , 176 , 179	10,9	5
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	202 , 101, 203	12,6	6
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	202 , 200 , 203	13,0	6
Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228	228 , 229 , 226	15,2	7
Criseno- ² H ₁₂ ^e	C ₁₈ ² H ₁₂	240	240 , 120, 236	15,2	7
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228	228 , 226 , 229	15,2	7
Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	252 , 253 , 125	17,4	8
Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	252 , 253 , 125	17,4	8
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	252 , 253 , 125	18,0	8
Perileno- ² H ₁₂ ^e	C ₂₀ ² H ₁₂	264	264 , 260, 265	18,2	8
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276	276 , 138, 277	20,7	9
Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278	278 , 139, 279	21,0	9
Benzo[g,h,i]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276	276 , 138, 277	21,5	9

^a Compostos apresentados na ordem de eluição cromatográfica.

^b Íon molecular (pico base) e íons secundários do espectro de massas de ionização por elétrons, apresentados na ordem decrescente de abundância; em negrito, os íons selecionados para a programação MSI (exceto para acenafteno-²H₁₀, acenafteno e fluoreno, que possuem os íons [M-2]⁺, [M-1]⁺ e [M-1]⁺, respectivamente, como pico base).

^c T_R - tempo de retenção aproximado.

^d Segmento de tempo de aquisição MSI (o segmento 1, que não está mostrado, refere-se ao intervalo de tempo com o filamento e a multiplicadora de elétrons desativados).

^e Compostos deuterados integrantes do padrão interno.

As melhores condições de aquisição de HPAs por CG-EM (MSI) obtidas do ajuste multifatorial, bem como os demais parâmetros instrumentais, estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros instrumentais ajustados para a determinação de HPAs em sedimentos por CG-EM (MSI)

Cromatógrafo a gás - CG		
Programa de aquecimento da coluna ^a	T = 80 °C por 3 min; 20 °C min ⁻¹ até 230 °C, 10°C min ⁻¹ até 300 °C, 300 °C por 6,5 min.	
Volume de injeção	1 µL	
Gás de arraste	Hélio a 30 mL min ⁻¹	
Temperaturas	Injetor: 280 °C; Interface CG-EM: 280 °C	
Modo de injeção	Injeção com amostrador automático; divisor de fluxo fechado por 0,75 min (<i>splitless</i>) e aberto na razão de 1:50 até o final	
Espectrômetro de massas – EM		
Modo de aquisição	Monitoramento seletivo de íons - MSI	
Temperatura da cavidade de íons	220 °C	
Faixa de aquisição	m/z 50 a 300	
Taxa de aquisição	1 varredura s ⁻¹	
Energia de ionização	70 eV	
Corrente de emissão	10 µA (ionização por elétrons)	
Segmentos MSI ^b	Amplitude de onda, V	Contagem total de íons, contagens
2 (5,0 a 7,0 min)	9,5	15.700
3 (7,0 a 9,5 min)	16,5	17.400
4 (9,5 a 10,0 min)	19,8	17.800
5 (10,0 a 11,5 min)	18,5	20.100
6 (11,5 a 13,5 min)	13,1	19.400
7 (13,5 a 16,0 min)	10,6	9.800
8 (16,0 a 19,0 min)	14,6	21.300
9 (19,0 a 23,0 min)	18,1	17.200

^a Coluna capilar fenil 5% metilsiloxano 95% - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x diâmetro interno x espessura do filme).

^b Segmentos de aquisição MSI: 1 - intervalo de tempo com o filamento e a multiplicadora de elétrons desativados (não mostrado); 2 - naftaleno e naftaleno-²H₈; 3 - acenaftileno, acenafteno-²H₁₀ e acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno-²H₁₀, fenantreno e antraceno; 6 - fluoranteno e pireno; 7 - criseno-²H₁₂, benzo[a]antraceno e criseno; 8 - benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno e perileno-²H₁₂ e 9 - indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno.

4.2.2. Determinação de PCBs

A determinação de PCBs em sedimentos de rios da RMC foi realizada por extração e fracionamento conforme o item 3.5 (p. 47) e medição por CG-EM, com o espectrômetro de massas operando no modo EM/EM. A primeira etapa do desenvolvimento do método de aquisição EM/EM consistiu em selecionar o íon precursor adequado para cada congêneres de PCBs. A solução-padrão contendo um de cada congêneres tri, tetra, penta, hexa, hepta e octaclorados dos grupos homólogos de PCBs (congêneres n°. 29, 47, 98, 154, 171 e 201), além do padrão interno (decaclorobifenila, n°. 209), foi injetada no CG-EM com o espectrômetro de massas operando no modo de varredura completa, com aquisição de massas na faixa de m/z 90 a 550. O íon mais abundante obtido do espectro de massas de varredura completa de cada congêneres foi selecionado como precursor para a aquisição EM/EM, que consistiu predominantemente no íon molecular isotópico $[M + 2]^+$ ou $[M + 4]^+$, onde M representa a massa molar, e que estava em concordância com as sugestões da biblioteca de espectros de massas do NIST (NIST, 2005). Em seguida, uma primeira aquisição EM/EM foi realizada utilizando os valores automáticos dos parâmetros do instrumento. Estes valores foram: 170 °C para a temperatura da cavidade de íons e 200 °C para a interface CG-EM na coluna cromatográfica, 10 μ A para a corrente de emissão, m/z 5000 para a contagem total de íons, m/z 3,0 para a janela de isolamento de íons, 2,0 V para a amplitude de excitação, 0 (zero) Hz para a frequência de dissociação, 3000 μ s ciclo⁻¹ para a taxa de modulação axial, 20 ms para o tempo de excitação, 5 ms para o tempo de isolamento, 20 V para a amplitude de ejeção e -1950 V para o potencial da multiplicadora de elétrons. Nesta etapa do experimento, a faixa de aquisição de massas foi m/z 50 a 550, de modo a registrar todos os íons significativos. Após a fragmentação do íon precursor de cada representante dos grupos homólogos, foram obtidos espectros de massas formados predominantemente por íons produtos de m/z $[M_p - 2Cl]^+$, onde M_p representa o íon precursor, demonstrando que a dissociação do íon precursor produziu predominantemente a perda de dois átomos de cloro, conforme os resultados obtidos por Brochu e Moore (2003) e Mandalakis *et al.* (2001). A Tabela 16 apresenta os íons precursores e íons produtos proeminentes para cada grupo homólogo de PCBs, obtidos com o espectrômetro de massas operando no modo EM/EM, que foram selecionados para o procedimento de ajuste instrumental.

Tabela 16. Íon precursor e íons produtos proeminentes para cada grupo homólogo de PCBs obtidos da aquisição por CG-EM/EM

Grupos homólogos de PCBs ^a	íons precursores, m/z	íons produtos, m/z ^b
Tri-clorobifenilas	258, [M + 2] ⁺	186 + 188
Tetra-clorobifenilas	292, [M + 2] ⁺	222 + 220
Penta-clorobifenilas	326, [M + 2] ⁺	256 + 254
Hexa-clorobifenilas	360, [M + 2] ⁺	290 + 288
Hepta-clorobifenilas	396, [M + 4] ⁺	324 + 326
Octa-clorobifenilas	430, [M + 4] ⁺	358 + 360
Deca-clorobifenila ^c	498, [M + 4] ⁺	-

^a Congêneres empregados: 2,4,5-triclorobifenila (nº. 29); 2,2',4,4'-tetraclorobifenila (47); 2,2',3',4,6-pentaclorobifenila (98); 2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenila (154); 2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenila (171) e 2,2',3,3',4,5',6,6'-octaclorobifenila (201).

^b Íons produtos selecionados para a quantificação de PCBs, apresentados na ordem decrescente de abundância.

^c 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaclorobifenila (padrão interno): aquisição no modo MSI, para o conjunto de íons moleculares isotópicos de m/z 492 a 504 (M⁺ = 494).

Em seguida, um experimento para triagem foi executado com o interesse em verificar a influência dos principais fatores instrumentais na resposta do espectrômetro de massas em aquisição EM/EM. Os seguintes fatores instrumentais foram investigados em série: 170, 195 e 220 °C para a temperatura da cavidade de íons e 200, 250 e 290 °C para a da interface CG-EM; 2.000, 5.000 e 20.000 contagens para a contagem total de íons; 0,2 a 3,0 V para a amplitude de onda, variando em intervalos de 0,4 V; 0 a 3000 Hz para a frequência de dissociação, variando em intervalos de 400 Hz; 30 a 5600 ciclos s⁻¹ para a taxa de modulação axial, variando em intervalos de aproximadamente 700 µs ciclo⁻¹; 2, 4, 8, 12, 15 e 20 ms para o tempo de excitação e para o tempo de isolamento e 2, 10, 20, 30, 40 e 50 V para a amplitude de ejeção, mantendo a aquisição de massas na faixa de m/z 50 a 550 durante toda esta etapa. A fonte de elétrons e o detector foram mantidos constantes a 10 µA e -1950 V, respectivamente. A janela de isolamento de íons foi ampliada para m/z 8,0, de forma a incluir o conjunto de íons precursores isotópicos de cada congênere sob investigação.

Os resultados obtidos demonstraram que o aumento da temperatura da cavidade de íons está diretamente relacionado com o aumento da resposta do espectrômetro de massas, de forma que este parâmetro foi fixado em 220 °C, que

consiste no limite operacional do instrumento, conforme a orientação do fabricante (Varian, 2000). Porém, o instrumento não apresentou variações significativas de sensibilidade analítica para o aumento da temperatura da interface CG-EM, sendo que a mesma foi fixada em 280 °C, 10 °C abaixo da temperatura máxima da programação de aquecimento da coluna cromatográfica.

O aumento dos valores dos parâmetros contagem total de íons e amplitude de ejeção provocaram degradação no espectro de massas EM/EM, na forma de uma grande redução ou até de extinção dos íons produtos $[M_p - 2Cl]^+$, enquanto que tanto os íons precursores quanto os íons produtos $[M_p - Cl]^+$ foram registrados com maior intensidade. A qualidade dos espectros foi restaurada com os parâmetros fixados nos valores sugeridos pelo fabricante, que são m/z 2000 e 20 V, respectivamente.

A investigação serial demonstrou que a resposta do espectrômetro de massas foi afetada com maior intensidade com a variação dos parâmetros amplitude de excitação, frequência da amplitude de excitação, taxa de modulação axial, tempo de excitação e tempo de isolamento. Desta forma, estes parâmetros foram selecionados para serem ajustados através de um planejamento fatorial fracionário para cada grupo homólogo tri, tetra, penta, hexa, hepta e octaclorobifenilas. Os valores dos parâmetros submetidos a este ajuste foram escolhidos em função das respostas observadas na avaliação serial. A Tabela 17 apresenta a matriz de 12 experimentos do planejamento fatorial fracionário $2^5 \times 3/8$, bem como os valores médios obtidos das determinações dos 6 congêneres de PCBs no extrato do rio Canguiri enriquecido com a solução-padrão destes compostos na concentração de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, expressos como área integrada do pico cromatográfico.

A Figura 16 apresenta os gráficos de efeitos principais obtidos do planejamento fatorial fracionário para cada representante dos grupos homólogos de PCBs avaliados. Cada gráfico mostra um conjunto de segmentos de reta que representa a tendência da variação provocada na resposta do espectrômetro de massas (eixo das ordenadas) em função dos fatores estudados (eixo das abscissas), sendo que a significância de cada fator está diretamente relacionada com o coeficiente angular do segmento de reta, enquanto que os efeitos positivo/negativo são evidenciados pela inclinação crescente/decrescente dos segmentos de reta. Desta forma, as indicações destes gráficos permitiram obter os valores ótimos dos fatores investigados para cada grupo homólogo de PCBs, tendo sido adotado o valor

superior para os parâmetros que apresentaram efeitos positivos e o valor inferior para os parâmetros que apresentaram efeitos negativos.

As indicações dos gráficos de efeitos principais demonstraram que não houve correlação direta entre os efeitos dos parâmetros instrumentais e o número de átomos de cloro nos congêneres avaliados, exceto para tempo de excitação, tempo de isolamento e taxa de modulação axial. Os parâmetros tempo de excitação e tempo de isolamento apresentaram efeitos negativos para os congêneres tri, tetra,

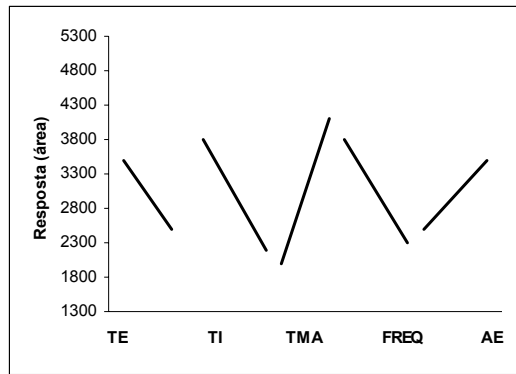
Tabela 17. Planejamento fatorial fracionário $2^5 \times 3/8$ para o ajuste dos fatores principais na determinação de PCBs por CG-EM/EM e respostas obtidas ^a

Exp	Fatores experimentais ^b					Congêneres de PCBs, área do pico ^c					
	TE	TI	TMA	Freq	AE	29	47	98	154	171	201
1	-	-	-	-	-	298	1595	1488	1449	777	1236
2	+	-	+	+	-	4902	2585	2694	2308	865	2253
3	-	+	+	-	-	2317	2184	1387	1682	1123	1602
4	+	+	-	-	-	2869	816	963	1692	437	1746
5	-	-	-	+	-	5516	3118	2063	2636	615	1763
6	+	+	+	+	-	908	1083	1318	1481	1675	379
7	-	-	+	-	+	3418	2917	2488	2781	3963	1927
8	+	-	-	+	+	1812	1147	1535	1004	558	701
9	-	+	-	+	+	1215	1102	955	1166	1069	651
10	+	+	-	-	+	5722	3036	1443	2244	1906	2735
11	-	+	+	+	+	3906	1619	1168	1832	599	1837
12	+	-	+	-	+	1616	2033	1345	1425	1100	999

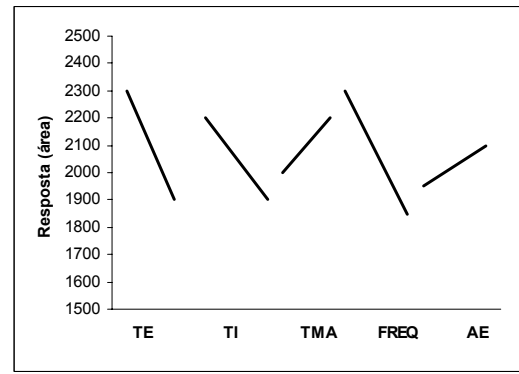
^a Determinações realizadas com extrato do rio Canguiri contendo $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada um dos congêneres n.º. 29 (triclorobifenila), 47 (tetraclorobifenila), 98 (pentaclorobifenila), 154 (hexaclorobifenila), 171 (heptaclorobifenila) e 201 (octaclorobifenila).

^b Fatores experimentais: TE - tempo de excitação (ms); TI - tempo de isolamento (ms); TMA - taxa de modulação axial ($\mu\text{s ciclo}^{-1}$); Freq - frequência de excitação (Hz); AE - amplitude de excitação (V); Níveis: inferior (-); superior (+); Valores - TE: 2 (-) e 20 (+); TI: 2 (-) e 10 (+); TMA: 30 (-) e 5600 (+); Freq: 200 (-) e 1000 (+); AE: 1,6 (-) e 2,4 (+).

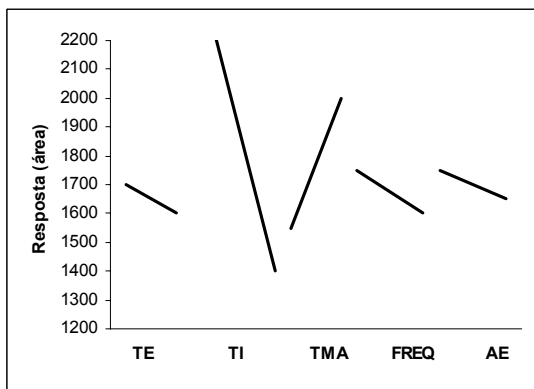
^c Média de três determinações.



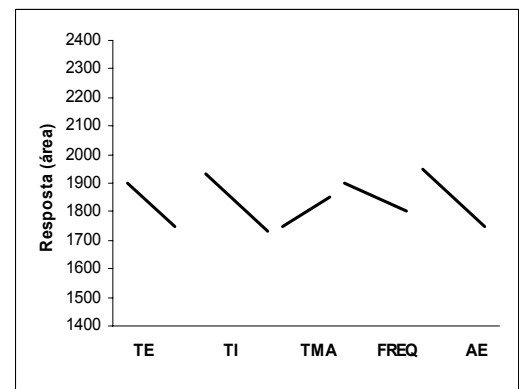
Triclorobifenilas



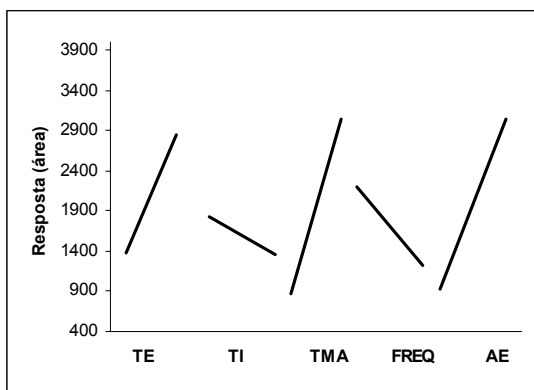
Tetraclorobifenilas



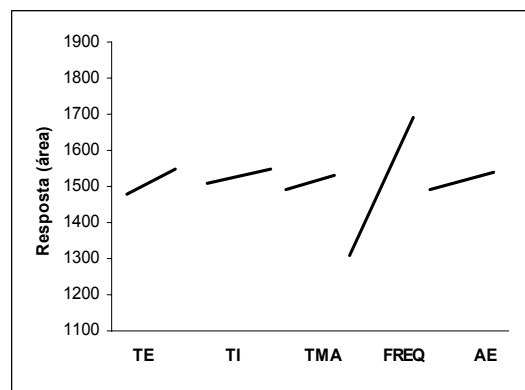
Pentaclorobifenilas



Hexaclorobifenilas



Heptaclorobifenilas



Octaclorobifenilas

Figura 16. Gráficos dos efeitos principais obtidos do planejamento fatorial fracionário para cada representante dos 6 grupos homólogos de PCBs. TE - tempo de excitação; TI - tempo de isolamento; TMA - taxa de modulação axial; Freq - frequência; AE - amplitude de excitação

penta e hexaclorados, e positivos para os congêneres hepta e octaclorados, exceto para o tempo de isolamento do congênere heptaclorado, que apresentou efeito negativo. A taxa de modulação axial apresentou efeito positivo para todos os congêneres. Entretanto, para estes parâmetros, não foi observado qualquer tendência na intensidade do efeito. Apesar da maior intensidade observada nas

respostas obtidas para os íons produtos $[M_p - 2Cl]^+$, os espectros de massas EM/EM apresentaram alguma degradação qualitativa nos valores inferiores dos parâmetros tempo de excitação e tempo de isolamento (2 ms), e no valor superior da taxa de modulação axial ($5600 \mu\text{s ciclo}^{-1}$), conforme efeito comentado acima. A ampliação do tempo de excitação para 5 ms e do tempo de isolamento para 3 ou 4 ms, no caso dos congêneres que apresentaram efeito negativo, e o ajuste em $2800 \mu\text{s ciclo}^{-1}$ para a taxa de modulação axial, foram adequados no sentido de corrigir esta degradação sem causar variação significativa na sensibilidade analítica.

As respostas obtidas no experimento do planejamento fatorial variaram de 277% (1004 a 2781 ua - unidades de área do sinal cromatográfico) para o congêneres das hexaclorobifenilas a 1920% (298 a 5722 ua) para as triclorobifenilas, conforme pode ser observado na Tabela 17, demonstrando que os parâmetros instrumentais avaliados no planejamento fatorial possuem um efeito substancial na sensibilidade analítica do espectrômetro de massas para a medição de PCBs. Estas variações nas respostas obtidas evidenciam a necessidade do ajuste instrumental, conforme previsto por Mandalakis *et al.* (2001), bem como a importância do planejamento multifatorial para a identificação de variáveis significativas, conforme preconizado por Barros Neto *et al.* (2003).

Apesar de diversos autores relatarem a determinação de PCBs por CG-EM/EM em matrizes ambientais tais como águas (Brochu e Moore, 2003; Mandalakis e Stephanou, 2004), aerossol atmosférico (Mandalakis *et al.*, 2001), ar de interiores (Barro *et al.*, 2005) e sedimento (Fernández *et al.*, 1996), não existe na literatura qualquer estudo de ajuste multivariado para os parâmetros instrumentais do espectrômetro de massas, exceto um ajuste uni-variado em série realizado por Mandalakis *et al.* (2001).

As melhores condições de aquisição de PCBs por CG-EM/EM obtidas do ajuste fatorial, bem como os demais parâmetros instrumentais, estão mostradas na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros instrumentais ajustados para a determinação de PCBs em sedimentos por CG-EM/EM

Cromatógrafo a gás - CG					
Programa de aquecimento da coluna ^a	100 °C por 2 min; 15 °C min ⁻¹ até 160 °C; 5 °C min ⁻¹ até 270 °C; 270 °C por 3,5 min.				
Volume de injeção	2 µL				
Gás de arraste	Hélio a 34 mL min ⁻¹				
Temperaturas	Injetor: 280 °C; Interface CG-EM: 280 °C				
Modo de injeção	Injeção com amostrador automático; divisor de fluxo fechado por 0,75 min (<i>splitless</i>) e aberto de 0,76 até 2,00 min na razão de 1:50; pressão pulsada a 45 psi de 0 a 1,6 min				
Espectrômetro de massas - EM					
Modo de aquisição	EM/EM				
Faixa de aquisição	m/z 150 a 550				
Taxa de aquisição	3 varreduras s ⁻¹				
Energia de ionização	70 eV				
Corrente de emissão	10 µA (ionização por elétrons)				
Modo de excitação	ressonante				
Temperatura da cavidade de íons	220 °C				
Contagem total de íons	m/z 2000				
Janela de isolamento de íons	m/z 8,0				
Amplitude de ejeção	20 V				
Potencial da multiplicadora de elétrons	-1950 V				
Grupos homólogos	AE, V	Freq, Hz	TMA, µs ciclo⁻¹	TE, ms	TI, ms
tri-CBs	2,0	200	5600	5	3
tetra-CBs	2,0	200	5600	5	3
penta-CBs	1,6	400	2800	5	3
hexa-CBs	1,6	400	2800	5	4
hepta-CBs	2,4	400	2800	10	5
octa-CBs	2,4	1000	5600	20	5

^a Coluna capilar com fase estacionária fenil 5% metilsiloxano 95% - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x diâmetro interno x espessura do filme da fase estacionária).

Legenda: AE - amplitude de excitação; Freq - frequência; TMA - taxa de modulação axial; TE - tempo de excitação; TI - tempo de isolamento.

Após a conclusão do ajuste instrumental utilizando os seis congêneres representativos dos grupos homólogos (PCBs n.^{os} 29, 47, 98, 154, 171 e 201), a etapa seguinte do desenvolvimento analítico consistiu na determinação do tempo de retenção de cada um dos 32 congêneres de PCBs que compõem as cinco soluções de calibração. Cada uma das soluções de calibração foi analisada em separado, através da determinação com o EM operado no modo de varredura completa, com aquisição de massas na faixa de m/z 90 a 550, para fins de registro do tempo de retenção de cada congênere. Os tempos de retenção obtidos, bem como o tempo de

retenção dos congêneres de interesse em relação ao octacloronaftaleno estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Congêneres de bifenilas policloradas em estudo, com respectivos números de identificação, tempo de retenção, tempo de retenção relativo e segmento de aquisição EM/EM ^a

PCB n.º ^b	Congêneres	T _R , min ^c	TR _{NCN} ^d	Segmento CG-EM ^e
18	2,2',5-triCB	12,6	0,3774	2
52	2,2',5,5'-tetraCB	15,3	0,4789	3
49	2,2',4,5'-tetraCB	15,4	0,4865	3
44	2,2',3,5'-tetraCB	15,9	0,4985	3
74	2,4,4',5-tetraCB	17,2	0,5601	4
70	2,3',4',5-tetraCB	17,3	0,5614	4
101	2,2',4,5,5'-pentaCB	18,2	0,5910	5
99	2,2',4,4',5-pentaCB	18,4	0,5990	5
119	2,3',4,4',6-pentaCB	18,6	0,6055	5
87	2,2',3,4,5'-pentaCB	19,1	0,6140	5
81	3,4,4',5-tetraCB	19,2	0,6351	6
77	3,3',4,4'-tetraCB	19,6	0,6461	6
151	2,2',3,5,5',6-hexaCB	19,8	0,6384	7
123	2',3,4,4',5-pentaCB	20,3	0,6701	8
118	2,3',4,4',5-pentaCB	20,4	0,6746	8
153	2,2',4,4',5,5'-hexaCB	20,9	0,6988	9
168	2,3',4,4',5',6-hexaCB	21,2	0,6981	9
105	2,3,3',4,4'-pentaCB	21,3	0,7009	10
138	2,2',3,4,4',5'-hexaCB	22,1	0,7236	11
158	2,3,3',4,4',6-hexaCB	22,2	0,7302	11
187	2,2',3,4',5,5',6-heptaCB	22,6	0,7393	12
183	2,2',3,4,4',5',6-heptaCB	22,8	0,7479	12
128	2,2',3,3',4,4'-hexaCB	23,0	0,7496	13
167	2,3',4,4',5,5'-hexaCB	23,1	0,7717	13
177	2,2',3,3',4',5,6-heptaCB	23,6	0,7661	14
156	2,3,3',4,4',5-hexaCB	23,9	0,7953	15
157	2,3,3',4,4',5'-hexaCB	24,0	0,7978	15
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB	24,4	0,8092	16
170	2,2',3,3',4,4',5-heptaCB	25,4	0,8348	16
201	2,2',3,3',4,5,5',6'-octaCB	25,6	0,8386	17
189	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB	26,4	0,8849	18
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octaCB	27,5	0,9139	19
209	decaCB (padrão interno)	29,9	0,9691	20

^a Congêneres apresentados na ordem de eluição.

^b Identificação numérica segundo a recomendação da IUPAC (Ballschmiter e Zell, 1980).

^c T_R - tempo de retenção aproximado (minutos).

^d TR_{NCN} - tempo de retenção em relação ao nonacloronaftaleno (Bolgar *et al.*, 1995).

^e Segmentos de aquisição EM/EM (o segmento 1, que não está mostrado, compreende o intervalo de tempo com o filamento e a multiplicadora de elétrons desativados).

Segundo Bolgar *et al.* (1995), dentro de cada grupo homólogo de PCBs determinados por cromatografia a gás com colunas capilares de fases estacionárias de baixa polaridade, os congêneres *orto*-substituídos (cloro nas posições 2, 2', 6 e 6' da bifenila) eluem primeiro, seguidos dos congêneres *orto-meta*-substituídos (posições *orto*, 3, 3', 5 e 5') e, finalmente, pelos congêneres substituídos nas posições *para* (posições 4 e 4'). Desta forma, apesar de o tempo de retenção das PCBs aumentar com o nível de cloração, alguns congêneres apresentam tempo de retenção inferior em relação a outros de nível de cloração imediatamente menor. Os dois anéis benzênicos de uma molécula de PCB *meta* e *para* substituída assumem configurações espaciais preferencialmente co-planares, que contribui para aumentar a afinidade com a fase estacionária da coluna cromatográfica, resultando no atraso da eluição em relação aos congêneres *orto*-substituídos, de modo a ocorrer a inversão da previsão de tempo de retenção entre alguns congêneres de grupos homólogos distintos. Por exemplo, neste trabalho, a 2,2',3,5,5',6-hexaclorobifenila (PCB 151) eluiu em 19,8 min e antes da 2',3,4,4',5-pentaclorobifenila (PCB 123), que eluiu somente em 20,3 min. Utilizando coluna cromatográfica capilar com fase estacionária fenil 5% / dimetilpolisiloxano 95% e octacloronaftaleno como padrão interno, Bolgar *et al.* (1995) determinaram o tempo de retenção relativo de cada congêneres de PCBs em função do octacloronaftaleno, que é definido como a razão do sinal obtido de uma determinada substância em relação ao sinal da substância de referência, se as substâncias de interesse e de referência são determinadas na mesma análise cromatográfica. A ordem de eluição dos congêneres de PCBs em estudo obtida neste trabalho, com coluna cromatográfica com fase estacionária similar à utilizada por Bolgar *et al.* (1995), está consistente com os resultados publicados por estes autores.

Uma vez obtidos os tempos de retenção e com os valores ajustados dos parâmetros instrumentais, foi elaborado um método de aquisição por CG-EM/EM, de forma a agrupar os congêneres similares no mesmo segmento de aquisição. Desta forma, foi possível a obtenção de um método contendo 18 segmentos de aquisição por CG-EM/EM para os 32 congêneres de PCBs avaliados, mais um segmento MSI para a aquisição do padrão interno (Tabela 19). Conforme o esperado, os congêneres contendo o mesmo nível de cloração apresentaram espectros de massas similares, obtidos tanto no modo de varredura completa como no modo EM/EM. Esta similaridade de fragmentação consiste em uma característica dos

grupos homólogos de PCBs, conforme demonstrado por Cochran (1997) e Mandalakis *et al.* (2001).

4.3. PARÂMETROS DE MÉRITO

4.3.1. Parâmetros de Mérito para HPAs

As curvas analíticas para a quantificação de HPAs foram construídas a partir da diluição sucessiva da solução-padrão contendo 16 HPAs, com a obtenção de 8 soluções de concentrações 0,050; 0,100; 0,200; 0,500; 1,000; 2,000; 3,000 e 5,000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Cada solução da curva analítica recebeu uma alíquota da solução de padrão interno (HPAs deuterados), na concentração de 10,000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os HPAs deuterados são amplamente utilizados para a padronização interna nas determinações de HPAs por espectrometria de massas (Almeida, 2003; Gfrerer *et al.*; 2002; Notar *et al.*, 2001; Wolska, 2002; Yuan *et al.*, 2001; Yunker e Macdonald, 1995), estando inclusive consolidados pelos protocolos analíticos da EPA (U.S. EPA, 1996 a).

A regressão linear das curvas analíticas foi obtida com a plotagem da razão entre a área do pico do composto (A_A) pela área do pico do padrão interno (A_{PI}), em relação à concentração do composto (C_A), executada diretamente no programa do CG-EM. Sob estas condições, as curvas analíticas obtidas apresentaram coeficientes de correlação linear na faixa de 0,993 a 0,999 para todos os compostos analisados, as quais atendem satisfatoriamente os critérios de linearidade (Eurachem, 2000).

Os LD e LQ para os HPAs em estudo foram calculados a partir de $3C_A/RSR$ e $10C_A/RSR$, respectivamente, onde C_A representa a menor concentração das soluções-padrão da curva analítica e RSR, a razão sinal/ruído de cada respectivo pico cromatográfico. Assim, os valores de LD e LQ obtidos representam a extrapolação da concentração para RSR igual a 3 e 10, respectivamente (Brochu e Moore, 2003; Eppe *et al.*, 2004).

O LQ de cada composto na matriz de sedimento (LQ_M) foi obtido considerando a razão entre a massa de sedimento e o volume final de extrato da amostra (10 g mL^{-1}). A Tabela 20 apresenta os dados da calibração analítica, razões RSR, LD e LQ_M obtidos dos HPAs em estudo para o método de ensaio proposto.

Tabela 20. Dados da calibração analítica, razões sinal/ruído, limites de detecção e limites de quantificação obtidos para a determinação de HPAs em sedimento por CG-EM (MSI) ^a

Compostos	Faixa analítica, $\mu\text{g mL}^{-1}$	r	RSR para 50 ng mL^{-1}	Aumento da RSR, % ^b	LD, ng mL^{-1}	LQ _M , ng g^{-1}
Naftaleno ^c	0,050 - 2,000	0,999	225	303	0,7	0,2
Acenaftileno ^c	0,050 - 2,000	0,999	402	111	0,4	0,1
Acenafteno ^d	0,050 - 2,000	0,995	419	112	0,4	0,1
Fluoreno ^d	0,050 - 2,000	0,998	162	120	0,3	0,1
Fenantreno ^e	0,050 - 2,000	0,998	288	166	0,5	0,2
Antraceno ^e	0,050 - 2,000	0,998	278	165	0,5	0,2
Fluoranteno ^e	0,050 - 2,000	0,999	127	191	1,0	0,3
Pireno ^e	0,050 - 2,000	0,998	94	151	1,6	0,5
Benzo[a]antraceno ^f	0,500 - 5,000	0,993	52	487	3,0	1,0
Criseno ^f	0,500 - 5,000	0,993	34	619	4,4	1,5
Benzo[b/k]fluorantenos ^{f,g}	0,500 - 5,000	0,996	27	328	5,6	1,9
Benzo[a]pireno ^f	0,050 - 2,000	0,995	22	760	6,8	2,3
Indeno[1,2,3-c,d]pireno ^h	0,500 - 5,000	0,999	6	433	25,0	8,3
Dibenzo[a,h]antraceno ^h	0,500 - 5,000	0,996	6	433	25,0	8,3
Benzo[g,h,i]perileno ^h	0,500 - 5,000	0,999	6	367	25,0	8,3

Legenda: r - coeficiente de correlação linear; RSR - razão sinal/ruído; LD - limite de detecção; LQ_M - limite de quantificação na matriz de sedimento (10 g de sedimento concentrado para 1 mL).

^a Compostos apresentados na ordem de eluição.

^b Aumento da RSR - aumento percentual de RSR do método MSI ajustado em relação ao método não ajustado.

^c Padrão interno: [²H₈]naftaleno.

^d Padrão interno: [²H₁₀]acenafteno

^e Padrão interno: [²H₁₀]fenantreno.

^f Padrão interno: [²H₁₂]criseno.

^g Benzo[b/k]fluorantenos: isômeros co-eluentes medidos como um único composto.

^h Padrão interno: [²H₁₂]perileno.

Os LD obtidos ficaram na faixa de 0,3 a 6,8 ng mL^{-1} e os LQ_M, na faixa de 0,1 a 2,3 ng g^{-1} , exceto para os compostos benzo[g,h,i]perileno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno, que apresentaram 25,0 ng mL^{-1} para LD e 8,3 ng g^{-1} para LQ_M. A menor sensibilidade analítica apresentada por estes compostos ocorre devido a menor volatilidade apresentada pelos mesmos, que colabora para o comprometimento da eficiência de sua determinação por cromatografia a gás (Pyle, 1997), sendo este fenômeno agravado pelo efeito de matriz, conforme pode ser observado no cromatograma apresentado na Figura 17. Na determinação por CG-EM (MSI) do mesmo grupo de HPAs em amostras de sedimentos ou solos, Almeida (2003) obteve LD na faixa de 9,0 a 15,0 ng mL^{-1} e LQ de 50,0 ng g^{-1} , enquanto que Gfrerer *et al.* (2002) obtiveram LD entre 0,23 a

2,47 ng mL⁻¹. Yuan *et al.* (2001), também trabalhando com CG-EM, obtiveram LQ na faixa entre 3 a 5 ng g⁻¹, enquanto que Pyle *et al.* (1997), trabalhando com CG-EM/EM de armadilha de íons, obtiveram LD na faixa entre 1,53 e 9,37 ng mL⁻¹. Os dados da literatura demonstram que a sensibilidade analítica obtida neste trabalho foi superior para os compostos mais voláteis (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b/k]fluorantenos, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno e pireno), sendo suficiente para a determinação dos mesmos nas amostras avaliadas, porém, foi inferior para os demais compostos, conforme mencionado anteriormente.

A Figura 17 apresenta a sobreposição de cromatogramas da reconstituição de íons obtida da solução-padrão de HPAs na concentração de 3 µg mL⁻¹, mostrando uma comparação entre os modos de aquisição por CG-EM de varredura completa, MSI não ajustado e MSI ajustado. A quantidade total de íons que são seletivamente armazenados na cavidade iônica do EM é normalmente menor em comparação com o modo de varredura completa, em função da eliminação prévia dos íons interferentes originários da matriz e do ruído do sistema cromatográfico. Uma vez que a preparação de íons depende da eficiência dos diversos eventos envolvidos no EM, parte dos íons de interesse acabam sendo também eliminados da armadilha iônica (Bustillos *et al.*, 2003), de modo que as intensidades dos picos cromatográficos para a aquisição seletiva de íons são menores (Fig. 17-b e c) quando comparadas ao modo de varredura completa (Fig. 17-a). O ajuste dos parâmetros instrumentais envolvidos no monitoramento seletivo de íons contribuiu para aumentar sensivelmente a quantidade de íons de interesse armazenados e detectados, conforme pode ser verificado na Figura 17-c, em comparação com o método não ajustado (Fig. 17-b).

Os valores de RSR obtidos da determinação dos HPAs de interesse em uma solução padrão na concentração de 50 ng mL⁻¹, através do método MSI ajustado, foi de 225, 402, 419 e 162, respectivamente, para naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno, que representam os quatro primeiros compostos na ordem de eluição (Tabela 20). Para os demais HPAs, foram obtidos RSR decrescentes na ordem de eluição, de 288 para o fenantreno até 6 para os três últimos compostos eluídos (indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno). Esta queda do desempenho cromatográfico, verificada na ordem de eluição, é típica entre as determinações de HPAs por cromatografia a gás, sendo atribuída principalmente à

menor volatilidade destes compostos, o que contribui para reduzir tanto as suas compatibilidades com o sistema cromatográfico como a eficiência da transferência destes da coluna cromatográfica para a armadilha iônica (Crozier *et al.*, 2001). Além deste fato, o ruído obtido foi crescente com a ordem de eluição dos HPAs, provavelmente devido ao aumento da intensidade dos componentes voláteis resultantes da decomposição térmica da coluna cromatográfica e das demais partes internas susceptíveis à esta decomposição (Bowers e Borts, 1997). Para fins de comparação, a mesma solução de HPAs $50 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ foi submetida à determinação

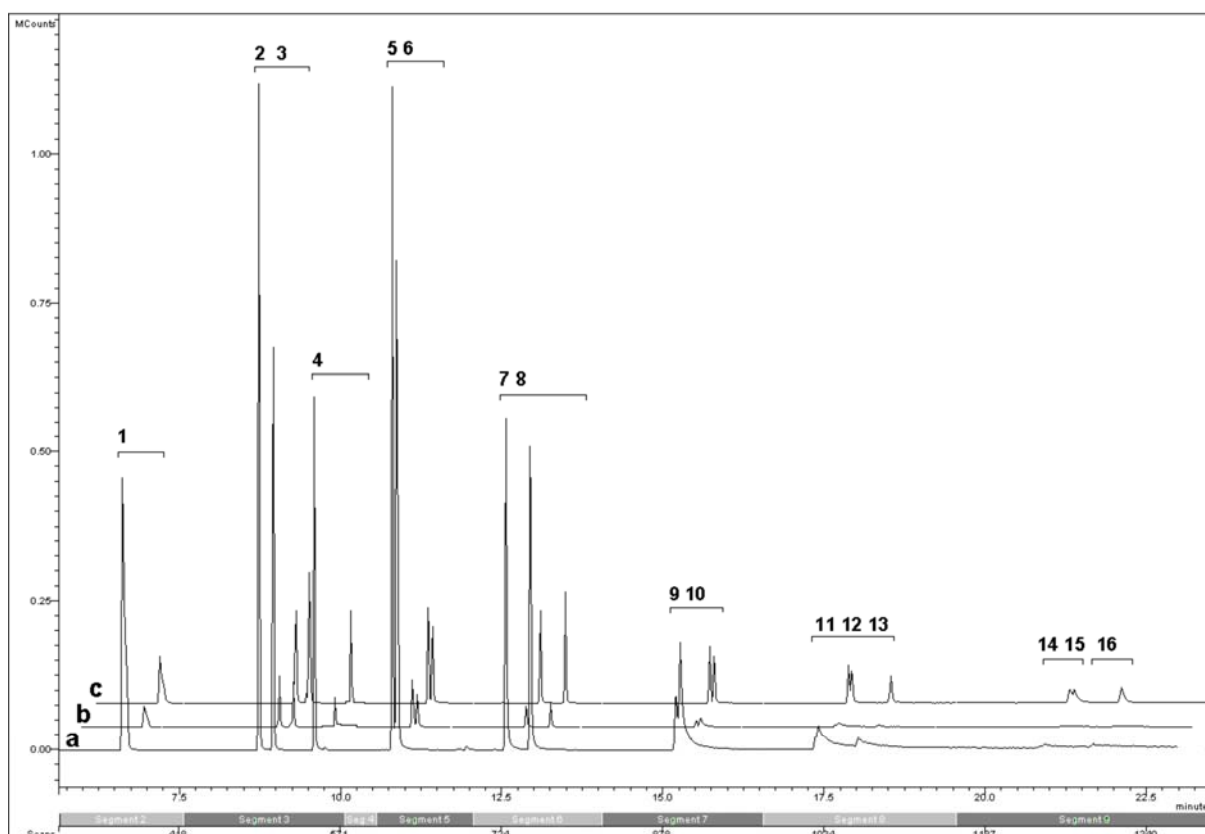


Figura 17. Sobreposição de cromatogramas da reconstituição de íons de solução-padrão de HPAs na concentração de $3 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, mostrando três diferentes modos de aquisição por CG-EM: a) varredura completa (*full scan*); b) monitoramento seletivo de íons, não ajustado; c) monitoramento seletivo de íons, ajustado (cromatogramas *b* e *c* deslocados no plano para melhor visualização dos picos). Compostos: 1, naftaleno; 2, acenaftileno; 3, acenafteno; 4, fluoreno; 5, fenantreno; 6, antraceno; 7, fluoranteno; 8, pireno; 9, benzo[*a*]antraceno; 10, criseno; 11, benzo[*b*]fluoranteno; 12, benzo[*k*]fluoranteno; 13, benzo[*a*]pireno; 14, indeno[1,2,3-*c,d*]pireno; 15, dibenzo[*a,h*]antraceno; 16, benzo[*g,h,i*]perileno.

através do método MSI não ajustado e os respectivos valores da RSR (razão sinal/ruído) foram calculados e comparados com as do método ajustado. O método ajustado exibiu RSR na faixa de 111 a 760% superiores em relação às obtidas com o método não ajustado, conforme apresentado na Tabela 20. Esta ampliação verificada na RSR demonstra que o ajuste dos parâmetros instrumentais, através do procedimento multifatorial, contribuiu para aumentar a quantidade de íons de interesse armazenados na cavidade iônica do EM que foram sucessivamente detectados, em relação aos demais íons da matriz, de modo a aumentar substancialmente a sensibilidade analítica do método proposto.

A Figura 18 apresenta os espectros de massas característicos da aquisição no modo MSI obtidos do sedimento do Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais (parte superior da figura), em comparação com a biblioteca de espectros NIST (parte inferior da figura) para pireno e dibenzo[*a,h*]antraceno. A característica dos HPAs de apresentarem o íon molecular como pico base fortemente predominante permitiu a identificação positiva pela biblioteca de espectros dos compostos presentes nas amostras. Os compostos que apresentam maior sensibilidade analítica foram identificados mais facilmente pela biblioteca, como no caso do pireno (Figura 18-a), enquanto que a capacidade de identificação foi consideravelmente reduzida para aqueles compostos de menor sensibilidade analítica devido ao registro de íons interferentes, como no caso do dibenzo[*a,h*]antraceno (Figura 18-b). Este ruído foi particularmente intenso nos casos em que as quantidades presentes estavam próximas ao LQ. Como medida para diminuir o efeito do ruído, as determinações quantitativas foram realizadas com o método analítico programado para aquisições em janelas de *m/z* reduzidas para a região dos respectivos íons moleculares. Desta forma, tomando o dibenzo[*a,h*]antraceno como exemplo, a aquisição MSI foi executada na faixa de *m/z* 271 a 280, de modo a incluir os íons moleculares tanto do dibenzo[*a,h*]antraceno, como do indeno[1,2,3-*c,d*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno, que compreenderam os compostos pertencentes ao mesmo segmento de aquisição MSI.

A Figura 19 apresenta o perfil cromatográfico de HPAs da amostra de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, obtido por CG-EM (MSI), que apresentou a ocorrência de todos os 16 compostos em estudo. A avaliação deste cromatograma, bem como daqueles mostrados na Figura 17, demonstra que a configuração instrumental adotada permitiu a obtenção de uma resolução

cromatográfica adequada para a determinação de cada HPA em estudo, com exceção do par de isômeros co-eluentes benzo[b/k]fluorantenos.

A avaliação da exatidão e da precisão do método proposto para a determinação de HPAs foi realizada com a análise do sedimento de referência certificado NWRI EC-3 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21. Os extratos de quatro amostras do material de referência foram preparados conforme o item 3.5 (p. 47) e seu conteúdo de HPAs foi determinado através do método CG-EM (MSI) proposto. Este material oferece os valores de concentração para todos os 16 HPAs em estudo, sendo que seis são certificados e os demais são informativos. No entanto, o criseno foi excluído da avaliação devido à coeluição com o seu isômero trifenileno, que ocorre como um único resultado com seu isômero criseno no material de referência, mas não está entre os compostos avaliados neste trabalho.

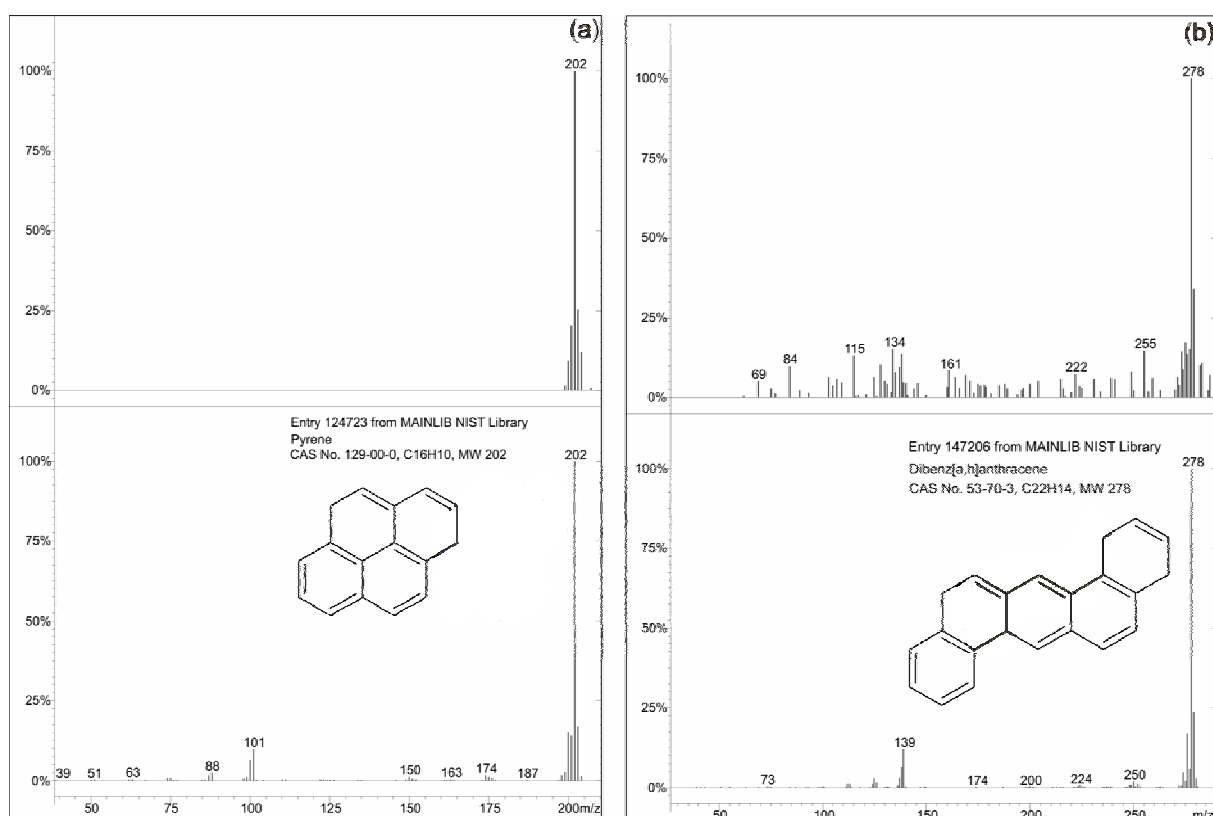


Figura 18. Espectros de massas obtidos por monitoramento seletivo de íons do sedimento do Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais (superior), em relação à biblioteca de espectros NIST (inferior) para (a) pireno e (b) dibenzo[a,h]antraceno

De acordo com o teste *t*, todos os valores obtidos estão em concordância com os certificados em um nível de confiança de 95% (Eurachem, 2000), demonstrando que o método proposto apresentou exatidão satisfatória. Os desvios padrão relativos

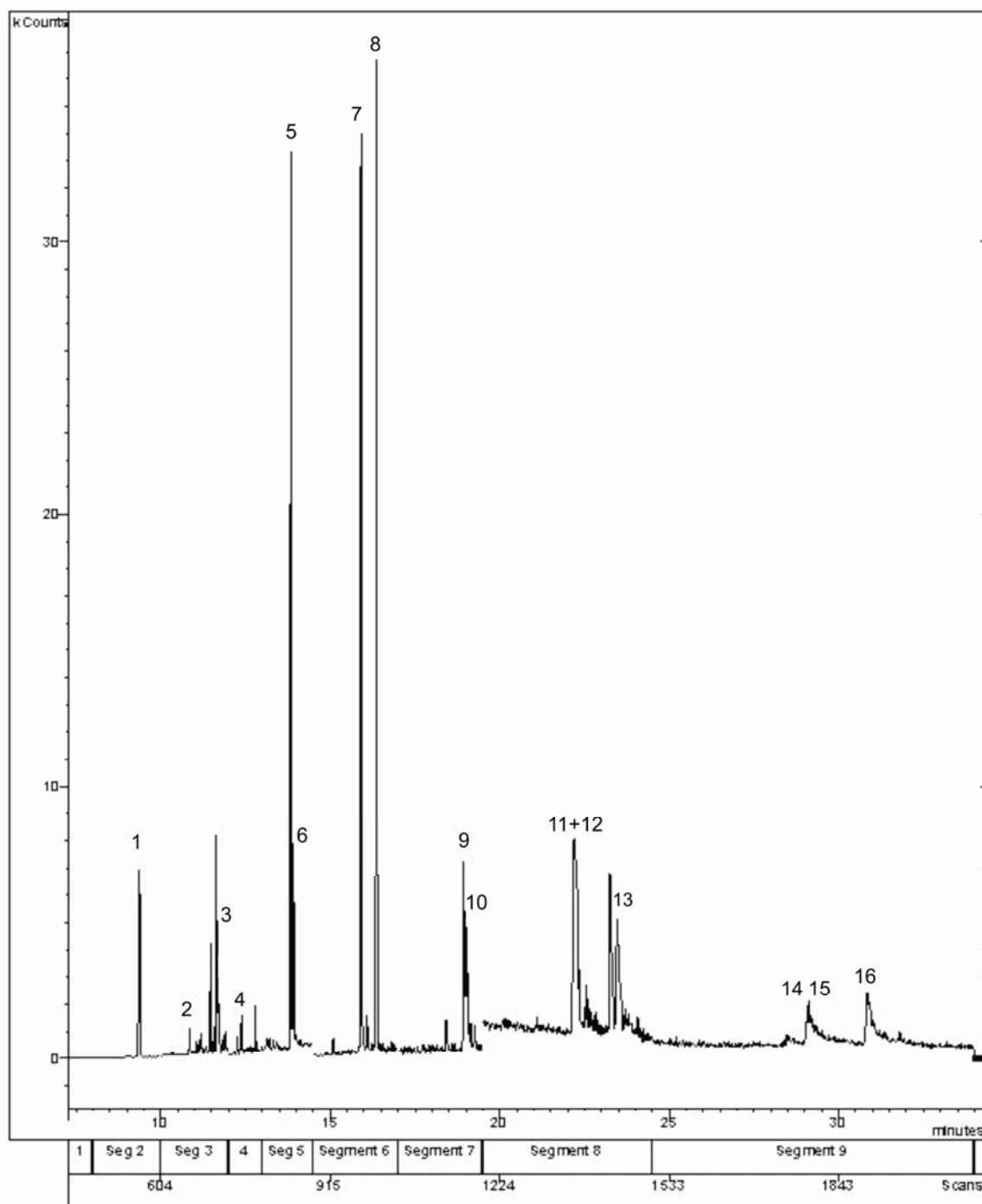


Figura 19. Perfil cromatográfico de HPAs obtido por CG-EM operado no modo de monitoramento seletivo de íons do extrato de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais. Compostos: 1, naftaleno; 2, acenaftileno; 3, acenafteno; 4, fluoreno; 5, fenantreno; 6, antraceno; 7, fluoranteno; 8, pireno; 9, benzo[*a*]antraceno; 10, criseno; 11, benzo[*b*]fluoranteno; 12, benzo[*k*]fluoranteno; 13, benzo[*a*]pireno; 14, indeno[1,2,3-*c,d*]pireno; 15, dibenzo[*a,h*]antraceno; 16, benzo[*g,h,i*]perileno.

foram menores que 14% para todos os compostos, exceto para benzo[*b,k*]fluorantenos, benzo[*a*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[1,2,3-*c,d*]pireno, que foram de 18, 34, 30 e 24%, respectivamente. Segundo Leite (2002), o desvio padrão relativo de um conjunto de medidas é inversamente proporcional à concentração, estando na ordem de até 32% para concentrações na faixa de 10 a 100 ng g⁻¹, sobretudo para amostras complexas, demonstrando que a precisão obtida do método proposto está de acordo com o previsto para a determinação de concentrações traço.

Tabela 21. Valores de referência e recuperados de HPAs no sedimento NWRI EC-3 do Lago Ontário/Canadá

HPAs	Referência, ng g ⁻¹ ^a	Recuperado, ng g ⁻¹ ^b	Recuperação média (%)
Acenafteno	22 ^d (9)	24 (3)	108
Acenaftileno	25 ^d (8)	28 (3)	112
Antraceno	59 ^d (11)	59 (6)	100
Benzo[<i>a</i>]antraceno	312 (28)	254 (27)	81
Benzo[<i>a</i>]pireno	386 (50)	402 (135)	104
Benzo[<i>b,k</i>]fluorantenos ^c	505 ^d (88)	596 (109)	77
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno ^c	271(104)	-	-
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	348 ^d (70)	275 (27)	79
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	109 ^d (17)	99 (30)	91
Fluoranteno	558 (46)	574 (10)	103
Fluoreno	42 ^d (21)	42 (4)	100
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno	359 ^d (36)	313 (74)	87
Naftaleno	35 ^d (20)	35 (5)	101
Fenantreno	293 (33)	311 (12)	106
Pireno	436 (47)	440 (29)	101

^a Valor de referência, acompanhado do desvio padrão apresentado entre parêntesis.

^b Média de 4 repetições, acompanhada do desvio padrão da média apresentado entre parêntesis.

^c Benzo[*b*]fluoranteno e benzo[*k*]fluoranteno: isômeros co-eluentes, quantificados como um composto único.

^d Valores informativos (não certificados).

A eficiência do método desenvolvido também foi avaliada através da análise da amostra de sedimento do Rio Timbú enriquecida com 5 µg de cada um dos 16 HPAs em estudo. A recuperação média obtida neste teste foi de 99%, variando desde 80% para o benzo[*g,h,i*]perileno até 118% para o par benzo[*b/k*]fluorantenos. Os resultados do teste de recuperação ficaram dentro da faixa de 75 a 120%, os quais são considerados como satisfatórios para a determinação de concentrações traço de compostos orgânicos em matrizes ambientais, estando em conformidade com a exatidão obtida por demais autores em trabalhos similares (Chen *et al.*, 2004; Notar *et al.*, 2001; Viganò *et al.*, 2007; Willianson *et al.*, 2002; Zhou e Maskaoui, 2003).

Sendo assim, os resultados obtidos da recuperação de HPAs podem ser considerados satisfatórios e demonstram que o método proposto apresenta exatidão e precisão adequadas para a determinação de HPAs em amostras de sedimentos de rio.

Os controles de laboratório (reagentes submetidos ao procedimento analítico) foram analisados paralelamente a cada grupo de amostras, sendo que, em nenhum caso, os mesmos geraram concentrações acima dos limites de quantificação do método.

4.3.2 Parâmetros de Mérito para PCBs

A Tabela 22 apresenta os dados da calibração analítica obtidos para os congêneres de PCBs em estudo no sedimento para o método de ensaio proposto. As curvas analíticas para a quantificação de PCBs foram construídas a partir da diluição das soluções-padrão, com a obtenção de 5 soluções nas concentrações de 20 a 200 ng mL⁻¹ para cada um dos 32 congêneres avaliados. Cada solução da curva analítica recebeu uma alíquota da solução de decaclorobifenila (padrão interno), na concentração de 200 ng mL⁻¹. A decaclorobifenila atende aos critérios necessários para ser utilizada como padrão interno nas determinações de PCBs por espectrometria de massas (Almeida, 2003; Bolgar *et al.*, 1995; Gossman, 2006 ; Wolska, 2002; Yunker e Macdonald, 1995), sendo inclusive adotada pelos protocolos analíticos recomendados pela Comunidade Européia (IETC, 1997).

Tabela 22. Dados da calibração analítica, limites de detecção e limites de quantificação obtidos para a determinação de PCBs em sedimento por CG-EM/EM

Compostos	Faixa, ng mL ⁻¹	r	LD, ng mL ⁻¹	LQ _M , pg g ⁻¹
2,4,5-triclorobifenila (PCB n.º. 29)	20 a 200	0,999	0,2	8,2
2,2',4,4'-tetraclorobifenila (47)	20 a 200	0,999	0,2	6,4
2,2',3',4,6-pentaclorobifenila (98)	20 a 200	0,998	0,3	8,7
2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenila (154)	20 a 200	0,999	0,3	8,6
2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenila (171)	20 a 200	0,997	0,4	13,9
2,2',3,3',4,5,6'-octaclorobifenila (201)	20 a 200	0,997	0,3	9,0

Legenda: r - coeficiente de correlação linear; LD - limite de detecção; LQ_M - limite de quantificação na matriz de sedimento.

A regressão linear das curvas analíticas foi obtida com a plotagem da razão entre a área do pico do congênere (A_A) pela área do pico do padrão interno (A_{PI}), em relação à concentração do congênere (C_A), executada diretamente no programa do CG-EM. Sob estas condições, as curvas analíticas obtidas apresentaram coeficientes de correlação linear iguais ou maiores que 0,997 para todos os congêneres analisados, que atendem satisfatoriamente os critérios de linearidade (Eurachem, 2000).

Os LD e LQ foram calculados para os congêneres IUPAC n.ºs 29, 47, 98, 154, 171 e 201, representando cada grupo homólogo das PCBs em estudo, a partir de $3C_A/RSR$ e $10C_A/RSR$, onde C_A representa a menor concentração da solução-padrão da curva analítica e RSR a razão sinal/ruído do pico cromatográfico de cada congênere. Assim, os valores de LD e LQ obtidos representam a extrapolação da concentração para os valores de RSR igual a 3 e 10, respectivamente (Brochu e Moore, 2003; Eppe *et al.*, 2004). Desta forma, foram obtidos LD entre 0,2 e 0,4 ng mL⁻¹ no extrato e LQ entre 6,4 e 13,9 pg g⁻¹ para cada congênere de PCBs no sedimento, para 10 g de sedimento na base seca e 100 µL de volume final. Estes valores foram muito menores que os LD sugeridos pela EPA (U.S. EPA, 1996 a), que são entre 160 a 800 pg g⁻¹ em sedimento para a determinação por CG-EM por varredura completa, e por Wolska (2002), que obteve LQ de 200 pg g⁻¹ para cada congênere trabalhando com CG-EM por varredura completa. Os autores que utilizaram CG-EM/EM com armadilha de íons relatam LD de 1,5 ng mL⁻¹ (Brochu e Moore, 2003) e 0,6 ng mL⁻¹ (Mandalakis *et al.*, 2001) para cada congênere de PCBs,

demonstrando que a sensibilidade analítica obtida neste trabalho está de acordo com os valores de técnicas analíticas similares sugeridos pela literatura.

A Figura 20 apresenta os perfis cromatográficos obtidos por CG-EM/EM de uma solução padrão contendo os congêneres de PCBs em estudo, na concentração de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ por congênere (Fig. 20-a), e do extrato de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais (Fig. 20-b), com os sinais cromatográficos dos congêneres disponíveis na solução-padrão e daqueles detectados na amostra devidamente identificados. A avaliação destes perfis cromatográficos demonstra que a configuração instrumental adotada permitiu a obtenção de uma resolução adequada para a determinação de cada congênere em estudo, com exceção dos isômeros IUPAC n. 153 e 168 (2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenila e 2,3',4,4',5',6-hexaclorobifenila) que permaneceram co-eluídos e foram determinados como um único composto.

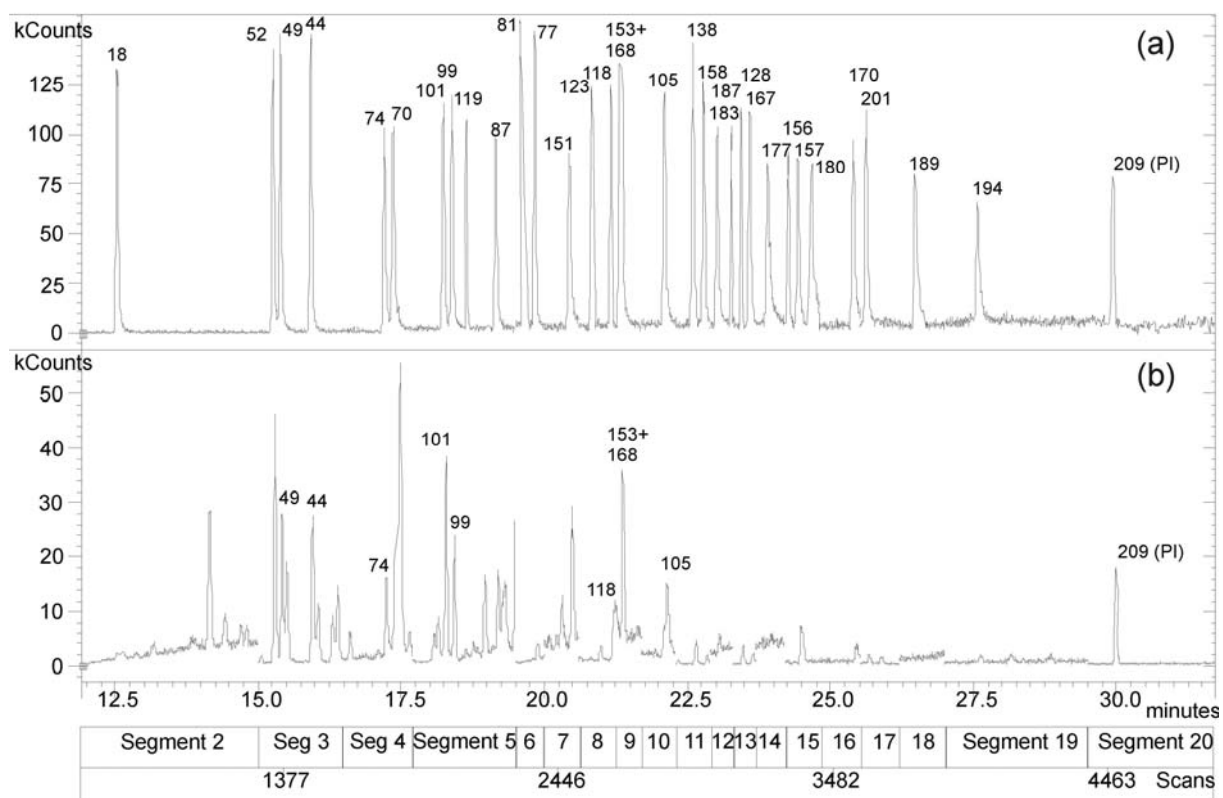


Figura 20. Perfil cromatográfico obtido por CG-EM/EM para (a) solução padrão $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ contendo 32 congêneres de PCBs e padrão interno $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ e (b) extrato de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais; os números indicam os sinais dos congêneres identificados e confirmados, conforme a Tabela 19

A avaliação da exatidão e da precisão do método proposto para a determinação de PCBs em sedimento foi realizada com a análise do sedimento do Reservatório Iraí enriquecido e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23. Para a execução deste teste, 10 g de amostra do sedimento do Reservatório Iraí foi enriquecida com 5 µL da solução-padrão contendo 32 congêneres de PCBs na concentração individual de 1,0 µg mL⁻¹ (5 ng de cada congêneres, que equivale a 500 pg g⁻¹ no sedimento e a 50 ng mL⁻¹ no extrato final de 0,1 mL) e submetida a extração conforme o item 3.5 (p. 47) e as PCBs foram determinadas através do método CG-EM/EM proposto.

A maioria dos congêneres apresentou recuperação média variando entre 74% a 99%, com exceção dos congêneres 18 e 77, que apresentaram recuperações médias de 52 e 64%, respectivamente. De acordo com Mandalakis *et al.* (2001), as perdas de PCBs ocorrem no procedimento analítico principalmente durante a concentração do extrato orgânico e são mais significativas para os congêneres com menor número de átomos de cloro, devido a sua maior volatilidade. De fato, conforme pode ser verificado na Tabela 23, as recuperações médias obtidas foram constantes na ordem da cloração dos congêneres. Os resultados do teste de recuperação estão em conformidade com os obtidos por outros autores que trabalharam com a determinação de concentrações traço de PCBs em matrizes ambientais (Mandalakis *et al.*, 2001; Wolska, 2002).

Os controles de laboratório foram analisados paralelamente a cada grupo de amostras analisadas, sendo que em nenhum caso os mesmos geraram concentrações acima dos limites de quantificação dos métodos.

Tabela 23. Recuperação média obtida de 5 ng de cada congêneres de PCBs em estudo adicionado no sedimento do Reservatório Iraí^a

Congêneres	Quantidade média recuperada,	
	ng ^b	Recuperação (DP), % ^c
2,2',5-triCB (PCB n.º. 18)	2,6	52 (18)
2,2',3,5'-tetraCB (44)	4,3	85 (21)
2,2',4,5'-tetraCB (49)	3,7	74 (27)
2,2',5,5'-tetraCB (52)	3,8	76 (25)
2,3',4',5-tetraCB (70)	3,9	78 (16)
2,4,4',5-tetraCB (74)	3,9	78 (21)
3,3',4,4'-tetraCB (77)	3,2	64 (22)
3,4,4',5-tetraCB (81)	4,0	80 (23)
2,2',3,4,5'-pentaCB (87)	3,8	76 (21)
2,2',4,4',5-pentaCB (99)	4,1	83 (28)
2,2',4,5,5'-pentaCB (101)	3,8	76 (32)
2,3,3',4,4'-pentaCB (105)	4,0	80 (22)
2,3',4,4',5-pentaCB (118)	3,9	78 (23)
2,3',4,4',6-pentaCB (119)	3,9	78 (22)
2',3,4,4',5-pentaCB (123)	4,3	86 (20)
2,2',3,3',4,4'-hexaCB (128)	4,1	82 (19)
2,2',3,4,4',5'-hexaCB (138)	3,7	75 (22)
2,2',3,5,5',6-hexaCB (151)	4,0	80 (14)
2,2',4,4',5,5'-hexaCB (153) ^d	8,7	87 (13)
2,3,3',4,4',5-hexaCB (156)	3,7	74 (25)
2,3,3',4,4',5'-hexaCB (157)	4,0	80 (21)
2,3,3',4,4',6-hexaCB (158)	4,2	84 (16)
2,3',4,4',5,5'-hexaCB (167)	4,1	82 (22)
2,3',4,4',5',6-hexaCB (168) ^d	co-eluyente c/ PCB n. 153	-
2,2',3,3',4,4',5-heptaCB (170)	4,8	96 (13)
2,2',3,3',4',5,6-heptaCB (177)	4,9	99 (18)
2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB (180)	4,6	92 (25)
2,2',3,4,4',5',6-heptaCB (183)	4,4	88 (16)
2,2',3,4',5,5',6-heptaCB (187)	4,5	90 (23)
2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (189)	4,0	80 (14)
2,2',3,3',4,4',5,5'-octaCB (194)	4,9	98 (16)
2,2',3,3',4,5,5',6'-octaCB (201)	4,3	86 (16)
Recuperação média	4,1	81 (20)

^a 10 g de amostra do sedimento do Reservatório Iraí enriquecida com 5 µL da solução-padrão contendo 32 congêneres de PCBs na concentração de 1,0 µg mL⁻¹ (5 ng de cada congêneres, equivalente a 500 pg g⁻¹ no sedimento e 50 ng mL⁻¹ no extrato final de 0,1 mL) submetida a extração e determinação por CG-EM/EM.

^b Média de 3 repetições.

^c DP - Desvio padrão da recuperação percentual média, entre parêntesis.

^d Congêneres n.ºs 153 e 168 co-eluentes, determinados como um único composto.

4.4. OCORRÊNCIA de HPAs e PCBs nos SEDIMENTOS AVALIADOS

4.4.1. OCORRÊNCIA de HPAs nos SEDIMENTOS AVALIADOS

As concentrações de HPAs individuais e totais (soma dos compostos detectados e quantificados, expressos na base seca) encontrados nas amostras de sedimento coletadas nos principais rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu estão apresentadas na Tabela 24. A Figura 21 expressa graficamente estes mesmos resultados.

As concentrações de HPAs totais encontradas foram maiores para os sedimentos de áreas predominantemente urbanas e industriais, representadas pelo Rio Iguaçu em São José dos Pinhais ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1713 \text{ ng g}^{-1}$) e em Araucária ($\Sigma_{\text{HPAs}}=691 \text{ ng g}^{-1}$) e pelo Rio Barigui em Araucária ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1206 \text{ ng g}^{-1}$).

Por outro lado, os sedimentos originários dos mananciais da APA Iraí apresentaram concentrações significativamente menores, sendo que as concentrações de HPAs totais foram de 131, 143, 222, 278 e 358 ng g^{-1} , respectivamente, para o Reservatório Iraí e rios Canguiri, Timbú, Cercado e Curralinho. O sedimento do Rio Iraí, coletado à jusante do Reservatório, mas nas adjacências da APA Iraí, apresentou 243 ng g^{-1} de HPAs totais. Apesar de estar situado em uma região semi-urbanizada e exposto a emissões de HPAs oriundas do tráfego moderado de veículos automotores na rodovia PR 415 (rodovia João Leopoldo Jacomel), que atravessa transversalmente a sua sub-bacia, o mesmo apresentou concentração de HPAs totais relativamente baixa, tal como nos casos dos sedimentos dos mananciais da APA. Nestes casos, o nível de contaminação proporcionalmente inferior em relação às áreas densamente urbanizadas, e sob influência direta de atividades comerciais e industriais da RMC, se deu devido provavelmente à influência da APA Iraí e regiões de várzeas localizadas nas suas áreas internas e adjacências. Estas regiões permanecem inundadas ou semi-inundadas na maior parte do ano (COMEC, 1999), contribuindo assim para inibir a expansão urbana nesta região.

Tabela 24. Resultados individuais e totais de HPAs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, expressos em ng g⁻¹ ^a

Compostos	BAR	CNG	CRC	CUR	IGA	IGS	IRA	RRI	TIM
Acenafteno	11,5 (3,5) 9,0 - 14,0	nd	nd	nd	10,1 (1,8) 8,8 - 11,3	2,9 (0,4) 2,4 - 3,2	4,0 (1,0) 3,2 - 4,7	nd	5,6 (2,3) 4,0 - 7,2
Acenaftileno	14,7 (0,4) 14,4 - 14,9	0,72 (0,08) 0,60 - 0,79	0,85 (0,07) 0,80 - 0,90	0,50 (0,14) 0,40 - 0,60	19,9 (1,5) 18,8 - 20,9	18,3 (0,4) 18,0 - 18,5	4,1 (0,2) 3,9 - 4,2	3,7 (0,2) 3,5 - 3,8	3,2 (0,4) 2,9 - 3,4
Antraceno	9,8 (4,0) 5,2 - 13,8	4,9 (0,4) 4,6 - 5,1	3,9 (0,4) 3,6 - 4,1	9,1 (0,2) 8,9 - 9,2	8,9 (2,3) 6,4 - 10,7	12,6 (3,5) 10,1 - 15,1	1,1 (0,3) 0,9 - 1,3	nd	2,5 (0,6) 2,1 - 2,9
Benzo[a]antraceno	45,5 (7,3) 38,2 - 52,8	6,5 (0,8) 5,8 - 7,4	10,8 (2,0) 8,6 - 12,5	16,9 (2,2) 14,8 - 19,2	30,4 (7,8) 22,0 - 37,4	12,8 (3,1) 9,5 - 15,7	15,8 (1,1) 14,6 - 16,7	nd	22,8 (5,1) 17,4 - 27,6
Benzo[a]pireno	47,3 (17,2) 30,2 - 64,6	18,7 (4,2) 13,9 - 21,5	21,9 (9,2) 12,3 - 30,6	22,4 (1,2) 21,5 - 23,2	39,5 (14,2) 23,6 - 53,2	34,5 (7,1) 29,5 - 39,5	44,7 (0,1) 44,6 - 44,7	40,8 (7,4) 29,9 - 45,8	42,8 (8,9) 29,8 - 50,0
Benzo[b/k]fluorantenos ^b	97,8 (0,9) 97,2 - 98,5	2,4 (0,9) 1,6 - 3,3	63,8 (25,0) 35,0 - 79,0	84,0 (4,7) 80,2 - 89,3	36,6 (12,2) 25,5 - 52,7	13,6 (4,3) 10,5 - 16,6	28,1 (1,3) 27,1 - 29,0	21,6 (6,4) 14,4 - 27,4	23,1 (10,9) 10,7 - 31,3
Benzo[g,h,i]perileno	47,5 (2,0) 46,0 - 48,9	22,2 (10,1) 15,0 - 29,3	27,9 (12,1) 19,3 - 36,5	49,6 (38,1) 22,6 - 76,5	64,3 (13,3) 49,5 - 75,2	390,2 (57,9) 332,7 - 448,5	nd	nd	nd
Criseno	36,2 (6,8) 29,7 - 43,2	8,6 (1,7) 7,1 - 10,4	9,5 (0,5) 9,2 - 10,1	14,3 (1,3) 12,9 - 15,5	21,2 (5,9) 14,7 - 26,1	10,7 (2,7) 7,8 - 13,2	29,0 (6,2) 23,0 - 35,3	nd	18,9 (3,0) 15,4 - 20,7
Dibenzo[a,h]antraceno	49,4 (8,7) 43,3 - 55,5	24,9 (5,8) 20,7 - 29,0	42,6 (0,2) 42,5 - 42,7	36,9 (18,9) 23,6 - 50,3	15,9 (2,4) 13,3 - 17,9	466,5 (34,5) 432,0 - 501,0	nd	nd	nd
Fenantreno	117,2 (20,6) 95,5 - 136,9	14,9 (2,6) 13,09 - 16,7	13,7 (2,5) 11,9 - 15,5	24,7 (8,1) 19,0 - 30,4	80,7 (14,0) 70,4 - 101,3	99,2 (11,8) 90,6 - 116,7	20,0 (2,3) 18,3 - 21,6	4,6 (1,7) 3,45 - 6,5	24,6 (7,6) 18,0 - 33,0
Fluoranteno	135,2 (57,8) 82,0 - 186,4	12,1 (5,3) 8,1 - 18,1	27,9 (5,9) 20,3 - 32,6	29,4 (17,9) 12,8 - 53,0	65,4 (14,8) 49,6 - 79,1	62,5 (12,30) 53,8 - 71,2	21,8 (0,8) 21,2 - 22,3	15,2 (1,5) 14,1 - 16,2	15,5 (8,1) 8,5 - 24,3
Fluoreno	48,5 (15,9) 37,3 - 59,8	8,2 (1,8) 5,9 - 10,5	8,2 (0,1) 8,1 - 8,3	8,3 (0,7) 7,8 - 8,8	27,2 (1,4) 25,8 - 28,5	164,3 (46,9) 131,1 - 197,4	16,6 (0,9) 15,9 - 17,2	13,0 (1,3) 12,1 - 13,9	17,4 (0,3) 17,2 - 17,6
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	88,8 (9,9) 78,3 - 97,9	nd	nd	nd	78,7 (11,3) 68,3 - 90,7	256,7 (31,3) 225,2 - 287,8	nd	nd	nd
Naftaleno	314,6 (61,4) 224,5 - 354,1	6,2 (0,4) 5,9 - 6,6	38,0 (4,2) 35,0 - 40,9	51,5 (21,1) 36,5 - 66,4	110,1 (35,1) 79,2 - 142,0	63,6 (17,3) 52,6 - 83,5	38,1 (5,7) 34,0 - 42,1	32,5 (2,3) 30,9 - 34,1	19,7 (1,3) 18,8 - 20,6
Pireno	142,2 (29,1) 113,7 - 172,8	12,9 (3,6) 9,4 - 16,5	8,5 (2,4) 5,7 - 10,0	10,1 (1,3) 9,2 - 11,0	82,1 (19,5) 59,1 - 101,7	104,7 (31,2) 82,6 - 126,7	20,0 (1,4) 19,0 - 21,0	nd	26,3 (3,0) 23,5 - 30,1
Σ HPAs	1206	143	278	358	691	1713	243	131	222

Legenda: BAR - Rio Barigui; CNG - Rio Canguiri; CRC - Rio Cercado; CUR - Rio Currealinho; IGA - Rio Iguaçu em Araucária; IGS - Rio Iguaçu em São José dos Pinhais; IRA - Rio Irai; RRI - Reservatório Irai; TIM - Rio Timbú; nd - não detectado.

^a Os resultados apresentados compreendem a média de 4 replicatas (com o desvio padrão da média apresentado entre parêntesis), seguido do resultado mínimo e máximo, expressos na base seca (temperatura ambiente, 3-5 dias).

^b Benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno - isômeros co-eluentes medidos como um composto único.

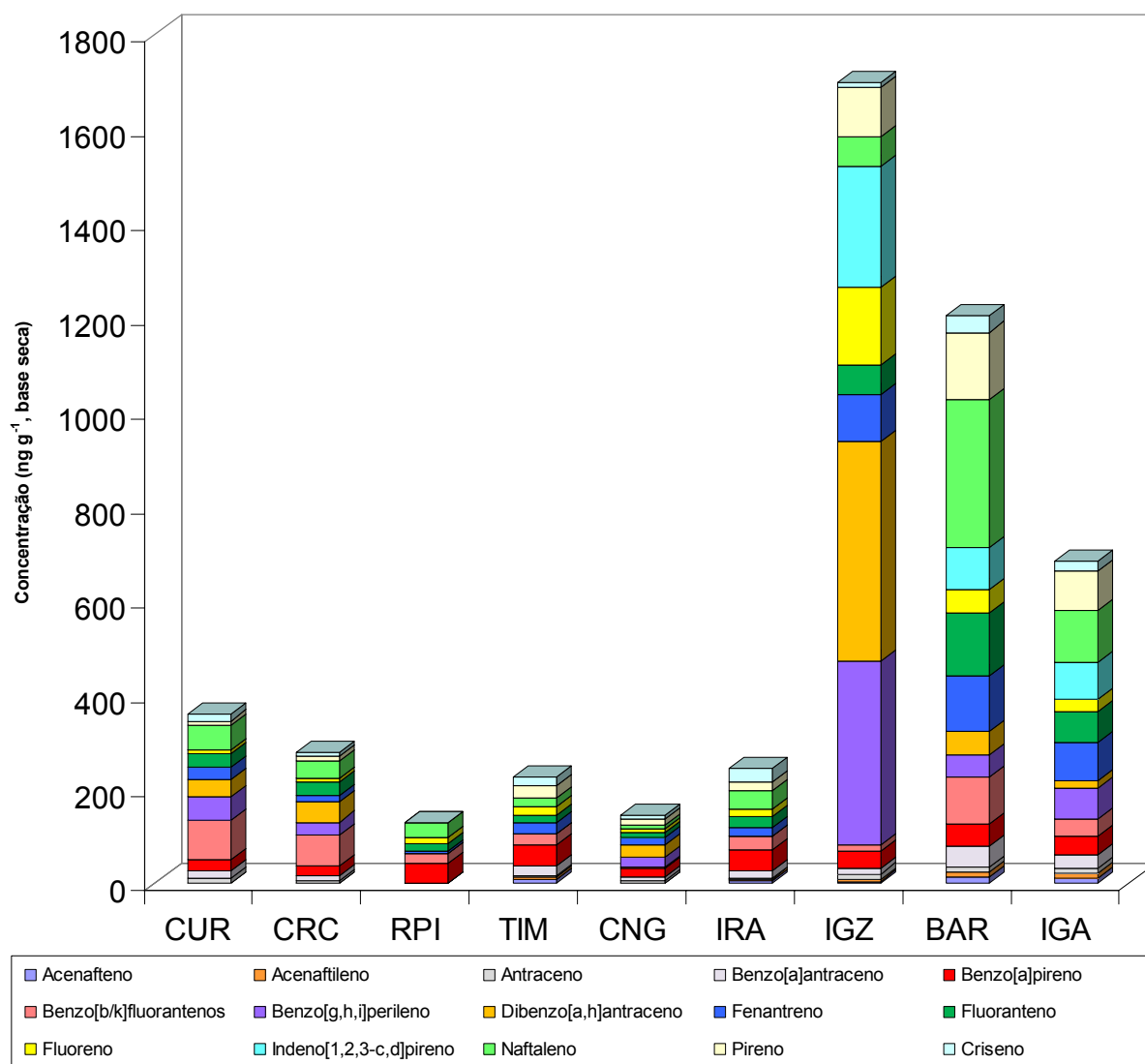


Figura 21. Resultados individuais e totais de HPA's obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, em ng g^{-1} ; locais de amostragem: BAR - Rio Barigui; CNG - Rio Canguiri; CRC - Rio Cercado; CUR - Rio Curralinho; IGA - Rio Iguaçu em Araucária; IGZ - Rio Iguaçu em São José dos Pinhais; IRA - Rio Irai; TIM - Rio Timbú; e RRI - Reservatório Irai

Entre os sedimentos originários dos mananciais da APA, destacaram-se as concentrações de HPA's totais nos rios Cercado ($\Sigma_{\text{HPAs}}=278 \text{ ng g}^{-1}$) e Curralinho ($\Sigma_{\text{HPAs}}=358 \text{ ng g}^{-1}$). Apesar de estarem situados em regiões relativamente pouco urbanizadas, estes teores podem ser um indicativo do impacto causado pelas emissões do movimento intenso de veículos automotores que trafegam na rodovia Regis Bittencourt, a BR 116, que atravessa transversalmente as suas respectivas sub-bacias hidrográficas, bem como pelas atividades comerciais e industriais decorrentes da rodovia.

Com base nos valores de HPAs totais, as concentrações encontradas nos sedimentos estudados estão coerentes com os valores citados com maior frequência na literatura para sedimentos de corpos de água sob influência urbana (Brito *et al.*, 2005; UNEP, 2002; Viganò *et al.*, 2003; Zhou e Maskaoui, 2003; Wolska, 2002), conforme pode ser observado na Tabela 2, considerando que as concentrações destes compostos no ambiente estão sujeitas a grandes variações, em função de fatores tais como o nível de urbanização e a incidência de combustão de biomassa e combustíveis fósseis na área de influência.

Na comparação com os valores de TEC e PEC ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1610$ e 22800 ng g^{-1} , respectivamente) com os resultados de HPAs totais obtidos nos sedimentos em estudo, apenas a amostra do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1713 \text{ ng g}^{-1}$) apresentou concentração de HPAs totais superior ao valor de TEC.

Benlanchen *et al.* (1997) e Johnson e Larsen (1985), baseados na correlação verificada entre ambientes hidrográficos impactados e a ocorrência de HPAs em sedimentos, sugeriram a sua classificação como “altamente contaminado” para concentrações de HPAs totais maiores que 500 ng g^{-1} , “moderadamente contaminado” para concentrações na faixa de 250 a 500 ng g^{-1} e “pouco contaminado” para concentrações menores que 250 ng g^{-1} , sendo que este critério tem sido frequentemente adotado para avaliar o nível de contaminação de sedimentos (Notar *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2007; Venturini e Tommasi, 2004). Baseado neste critério, os sedimentos dos rios Iguaçu em São José dos Pinhais ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1713 \text{ ng g}^{-1}$) e em Araucária ($\Sigma_{\text{HPAs}}=691 \text{ ng g}^{-1}$) e do Rio Barigui em Araucária ($\Sigma_{\text{HPAs}}=1206 \text{ ng g}^{-1}$) são classificados como altamente contaminados. Os sedimentos dos rios Currealinho ($\Sigma_{\text{HPAs}}=358 \text{ ng g}^{-1}$) e Cercado ($\Sigma_{\text{HPAs}}=278 \text{ ng g}^{-1}$) são classificados como moderadamente contaminados, enquanto que os sedimentos do Reservatório Iraí ($\Sigma_{\text{HPAs}}=131 \text{ ng g}^{-1}$) e rios Canguiri ($\Sigma_{\text{HPAs}}=143 \text{ ng g}^{-1}$), Iraí ($\Sigma_{\text{HPAs}}=243 \text{ ng g}^{-1}$) e Timbú ($\Sigma_{\text{HPAs}}=222 \text{ ng g}^{-1}$) são classificados como pouco contaminados.

Meniconi *et al.* (2002) detectaram 532 e 70 ng g^{-1} para o somatório dos 16 HPAs prioritários em amostras de sedimento dos rios Barigui e Iguaçu, respectivamente, que foram coletadas no ano 2000 em locais da região em estudo neste projeto, cerca de cinco semanas após o rompimento do oleoduto da Refinaria Getúlio Vargas - Petrobrás/Araucária/PR que causou o derramamento de 4000 m^3 de óleo cru no leito do Rio Barigui. Os resultados de HPAs totais obtidos neste

trabalho foram da ordem de 2,3 e 9,9 vezes maiores para os sedimentos destes respectivos rios, fato que demonstra uma significativa evolução na ocorrência destes compostos nos referidos ambientes. Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciam que houve uma intensificação nas atividades antrópicas responsáveis pelas emissões destes compostos entre os referidos períodos. Comparativamente, Almeida (2003) detectou 319 e 229 ng g⁻¹ para o somatório dos 16 HPAs prioritários em amostras de sedimento do Lagos Iara e Fernandola, respectivamente, no Estado do Amazonas, que constituem ambientes remotos considerados como prístinos.

Diversos estudos recentes, como os realizados por Stevens *et al.* (2003) no Reino Unido, Blanchard *et al.* (2004) na França e Pérez *et al.* (2001) em Portugal, têm permitido concluir que a hidrólise da matéria orgânica de esgotos domésticos em estações de tratamento contribui para a dessorção de seu conteúdo de HPAs de estruturas mais simples, com 2 a 4 anéis aromáticos, que são liberados para o meio sobrenadante, enquanto que os mais complexos permanecem preferencialmente adsorvidos nas partículas formadoras do lodo. Dentre estes, fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno, além de alguns derivados metilados, foram relatados por estes autores como os mais predominantes em efluentes tratados.

De fato, as concentrações de fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno encontradas nos sedimentos estudados neste trabalho representaram entre 19 e 59% dos HPAs totais. Os sedimentos dos rios sob influência da APA apresentaram entre 32 a 41%, enquanto que nos rios Barigui e Iguaçu, em Araucária, estes compostos representaram 49 e 59%, respectivamente, em relação aos HPAs totais. Se for considerado que o aporte direto de esgoto bruto nos mananciais também contribui para este fenômeno e tendo em vista o fato de que a contaminação por efluente bruto de origem industrial e, principalmente, doméstica, é um fato conhecido para os rios urbanos da RMC (Andreoli *et al.*, 1999; COMEC, 1999; Grassi *et al.*, 2007; Sodr e e Grassi, 2007 a; Sodr e e Grassi, 2007 b; Sodr e *et al.*, 2005; SUDERHSA, 1997), a predominância de fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno na maioria dos sedimentos dos ambientes avaliados demonstra que o esgoto doméstico tem se constituído em uma fonte significativa de aporte de HPAs nos mananciais da Bacia do Alto Rio Iguaçu, sobretudo no Reservatório Iraí e afluentes.

No caso do sedimento no Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais, ocorreu uma inversão do perfil de HPAs, pois enquanto apenas 19% da concentra o total de HPAs corresponde ao grupo com 2 e 3 anéis, os HPAs de 5 e 6 anéis aromáticos, de

massa molar 276 e 278 (benzo[*g,h,i*]perileno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[*1,2,3-cd*]pireno) foram predominantes, de forma que, na amostra avaliada, a soma das concentrações destes compostos representou 65% do total de HPAs detectados. Segundo Yunker *et al.* (2002), estes compostos são mais freqüentes em sedimentos de regiões urbanas e sua ocorrência está fortemente vinculada às atividades antrópicas. Os derivados de petróleo constituem as fontes predominantes de HPAs de massa molar 276 e 278, sobretudo o asfalto, que possui as maiores concentrações, seguido pelos produtos refinados (Yunker *et al.*, 2002). Este fato procede, uma vez que o ponto de coleta no Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais, está situado à jusante da Estação de Tratamento de Efluentes Belém (ETE-Belém), bem como da foz do rio Belém. Além de receber a descarga do efluente tratado da ETE Belém, que constitui a maior estação de tratamento de efluentes da RMC, a sub-bacia hidrográfica do Rio Belém possui o maior índice de urbanização em relação às demais da RMC, de forma que sua drenagem deve contribuir significativamente para o aporte das mais variadas fontes de HPAs de origem antrópica, tais como material particulado oriundo do asfalto da pavimentação, do desgaste de pneus, da deposição atmosférica e de derramamentos de derivados de petróleo, entre outros. As demais ocorrências significativas destes compostos ocorreram nos sedimentos dos rios Barigui e Iguaçu, em Araucária, que estão sob impacto direto de alta densidade urbana e atividades industriais, apresentando os percentuais de 15 e 23%, respectivamente. Na área da APA Iraí, os sedimentos dos rios Canguiri, Cercado e Currealinho, cujas sub-bacias hidrográficas estão sob influência da BR 116 (tanto da rodovia antiga como do contorno), apresentaram respectivamente 33, 25 e 24% da soma das concentrações de benzo[*g,h,i*]perileno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[*1,2,3-cd*]pireno, em relação aos HPAs totais.

Os HPAs de massa molar 252 (benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e benzo[*a*]pireno) estão entre os predominantes nas emissões por combustão, tanto de madeira, carvão e vegetação, como de combustíveis fósseis em automóveis, principalmente diesel. Entretanto, suas concentrações tendem a decair rapidamente, principalmente na atmosfera, devido a degradação catalisada pela luz solar (Yunker *et al.*, 2002). Dentre os HPAs de origem pirolítica, o mais importante é o benzo[*a*]pireno devido ao seu potencial carcinogênico (WHO, 1992). Este composto ocorreu em concentração equivalente em todas as amostras, oscilando entre 19 e 47 ng g⁻¹, sendo de 19 a 45 ng g⁻¹ nos sedimentos oriundos da região de influência

da APA Iraí (rios Canguiri, Cercado, Curralinho, Iraí, Timbú e Reservatório Iraí) e 35 a 47 ng g⁻¹ para os de maior influência industrial e urbana (rios Barigui, Iguaçu em Araucária/PR e Iguaçu em São José dos Pinhais/PR). A ubiquidade deste composto em concentrações equivalentes nos sedimentos avaliados demonstra a contribuição das fontes de combustão nas regiões relacionadas às amostras em estudo, que provavelmente afetam todos os compartimentos ambientais da RMC. As concentrações de benzo[a]pireno encontradas nos sedimentos avaliados demonstram que as contribuições de HPAs de origem pirogênica não são dependentes da proximidade dos centros urbanos e industriais, mas podem estar principalmente relacionadas com queimadas de vegetação e ao tráfego intenso de veículos nas rodovias e ferrovia nas proximidades da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu.

As variações observadas entre as concentrações de HPAs totais nos sedimentos avaliados demonstram o potencial da aplicação deste compartimento ambiental como indicador da emissão de STPs em função de fatores antropogênicos. Entretanto, para o aprimoramento destas informações e para a proposição da estratégia mais adequada de monitoramento e controle ambiental, é necessário identificar as fontes mais prováveis destas substâncias (Yunker *et al.*, 2002). A identificação positiva dos precursores de HPAs que ocorrem no ambiente consiste em uma tarefa complexa devido à diversidade de fontes emissoras e da dinâmica destas substâncias no ambiente (Venturini e Tommasi, 2004). Apesar deste fato, alguns HPAs exibem estabilidade termodinâmica e cinética de evolução no ambiente que são comparáveis, de modo que têm sido adotados para a identificação das fontes precursoras dos mesmos (Yunker *et al.*, 2002).

A razão entre os coeficientes das concentrações de isômeros tem sido demonstrada por diversos autores como um método eficiente para atribuir as prováveis fontes de HPAs que ocorrem em sedimentos (Budzinski *et al.*, 1997; Dickhut *et al.*, 2000; Yunker e Macdonald, 1995; Yunker *et al.*, 2002). Quando as atividades antrópicas ou a combustão consistem nas fontes primárias de HPAs, os compostos de menor estabilidade termodinâmica tendem a serem degradados mais rapidamente no ambiente em relação aos demais de mesma massa molar. Esta diferença de estabilidade também é verificada entre compostos de massas distintas. Porém, as variações nas suas propriedades físico-químicas (volatilidade, solubilidade na água, coeficientes de adsorção e partição, entre outras) tornam os

cálculos mais complexos e diminuem o nível de acerto. Os isômeros de menor estabilidade apresentam estrutura molecular com arranjo linear ou predominantemente linear (antraceno, benzo[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno e dibenzo[*a,h*]antraceno) ou estrutura similar à do fluoranteno (fluoranteno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e indeno[1,2,3-*cd*]pireno). Por exemplo, as concentrações de antraceno no ambiente são geralmente menores em relação ao fenantreno, seu isômero mais estável. Contudo, o indeno[1,2,3-*cd*]pireno pode ocorrer em concentrações tanto menores como maiores em relação ao benzo[*g,h,i*]perileno, enquanto que fluoranteno e pireno geralmente ocorrem em concentrações equivalentes no ambiente. Isto ocorre porque as diferenças observadas entre o perfil de HPAs no ambiente em relação ao da fonte primária não dependem apenas da estabilidade termodinâmica de cada composto, mas também da forma de emissão no ambiente. Assim, a combustão de biomassa (carvão, papel, madeira, vegetação, entre outros) emite na atmosfera HPAs predominantemente encapsulados em partículas de fumaça de maiores dimensões, enquanto que a queima de combustíveis fósseis em motores de combustão interna geram HPAs gasosos ou adsorvidos em partículas de dimensões significativamente menores. As partículas de fuligem apresentam caráter refratário que mantém os compostos adsorvidos em seu interior e protegidos da degradação por longos períodos, tanto em suspensão na atmosfera, como depositadas no solo e nos corpos de água, de forma que o nível de proteção dos HPAs às intempéries é diretamente proporcional ao tamanho da partícula. A fuligem originária da queima de biomassa apresenta geralmente coloração negra, enquanto que os demais apresentam tons de cinza escuro ao branco. Uma vez que a luz solar pode atingir as partículas menores e de coloração mais clara com maior eficiência, os HPAs de sua composição estão mais susceptíveis à degradação por fotólise, de forma a deslocar mais rapidamente o equilíbrio entre as concentrações dos compostos de diferentes estabilidades nas partículas emitidas na combustão de combustíveis fósseis. Petróleo e derivados geralmente dispersam na atmosfera na forma de pequenas gotas, ou manchas no solo e na água, que são rapidamente assimiladas e degradadas, incluindo sua composição em HPAs. A dispersão dos HPAs no ambiente também depende da forma da emissão, de modo que as partículas de fuligem, por serem mais pesadas, são geralmente depositadas próximas da fonte de emissão, enquanto que os compostos emitidos na forma de gases podem ser transportados por longas

distâncias na atmosfera. Como consequência destes fenômenos, ocorre um decaimento da proporção entre um HPA de menor estabilidade em relação a seu isômero mais estável no ambiente em função das fontes de emissão. Esta proporção é expressa como a concentração do isômero instável em relação à soma da concentração do isômero instável com a do isômero estável (Yunker e Macdonald, 1995; Yunker *et al.*, 2002). As razões $R_{178} = [Ant] / [178]$, $R_{202} = [Flu] / [202]$, $R_{228} = [BaA] / [228]$ e $R_{276} = [IP] / [276]$, sendo [178], [202], [228] e [276] a soma das concentrações dos isômeros antraceno (Ant) e fenantreno (Fen), de massa molar 178; fluoreno (Flu) e pireno (Pir), de massa molar 202; benzo[a]antraceno (BaA) e criseno (Cris), de massa molar 228; e indeno[1,2,3-*cd*]pireno (IP) e benzo[*g,h,i*]perileno (BghiP), de massa molar 276, respectivamente, são adequadas para representarem as fontes pirogênicas e antropogênicas de HPAs devido à alta estabilidade destes isômeros em relação aos demais compostos e as suas maiores abundâncias no ambiente (Yunker e Macdonald, 1995).

Os HPAs de massa molar 178 e 202 são comumente utilizados para distinguir entre fontes pirogênicas e petrogênicas. A razão $[Ant] / [178]$ menor que 0,1 geralmente consiste no indicativo de que estes compostos são oriundos de fontes petrogênicas, sendo que os óleos diesel e lubrificantes estão entre os produtos de petróleo que apresentam este perfil. Do contrário, a razão maior do que 0,1 indica a predominância da combustão (Budzinski *et al.*, 1997), principalmente de carvão, óleo diesel e xisto (Yunker *et al.*, 2002).

O par de isômeros de massa molar 202 apresenta a transição entre as fontes petrogênicas e pirogênicas no valor de 0,50 para R_{202} , sendo que a combustão de querosene, vegetação, carvão e madeira tendem a apresentar R_{202} maior do que 0,50, enquanto que as emissões de automóveis à gasolina, óleo diesel e óleos combustíveis geralmente apresentam valores menores do que 0,50. O valor de 0,40 para R_{202} indica a transição entre petróleo e os produtos da sua combustão, sendo que valores menores do que 0,40 estão geralmente relacionados ao aporte de óleos minerais (Yunker *et al.*, 2002).

Os isômeros benzo[a]antraceno e criseno, de massa molar 228, e indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno, de massa molar 276, são de origem tanto antrópica como petrogênica (Dickhut *et al.*, 2000; Yunker *et al.*, 2002). Os mesmos estão entre os constituintes que ocorrem em menores proporções nos produtos refinados do petróleo, sendo que geralmente estão presentes em concentrações mais

significativas somente nas suas frações pesadas, tal como asfalto, além do betume e carvão mineral (Yunker *et al.*, 2002). Estes compostos também são produzidos na queima de combustíveis fósseis e de biomassa, sendo que a ocorrência de indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno pode estar relacionada à combustão de madeira e carvão nas proximidades do local de deposição (Dickhut *et al.*, 2000). Porém, estes compostos geralmente ocorrem em baixas concentrações, fato que contribui para ampliar a variação analítica, além de serem heterogêneos no ambiente. Estes fatos causam variações nas razões R_{228} e R_{276} que comprometem a atribuição das fontes de emissão, de forma que os isômeros de massas molares 228 e 276 são utilizados com menor frequência como indicadores de origem de HPAs. Apesar disso, o valor de R_{228} menor que 0,2 tem sido atribuído mais frequentemente para a correlação de benzo[*a*]antraceno e criseno com o petróleo, enquanto que até 0,35 para a indicação tanto de combustão como de petróleo, e maior que 0,35 somente para fontes de combustão. As origens de indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno estão frequentemente relacionadas ao petróleo, combustão de petróleo e demais fontes de combustão para valores de R_{276} menores que 0,20, menores que 0,50 e maiores que 0,50, respectivamente (Yunker *et al.*, 2002).

A Figura 22 apresenta o gráfico da combinação entre as razões dos pares de isômeros 178, 228 e 276 em relação ao par de isômeros 202, das concentrações de HPAs obtidas neste trabalho.

Conforme pode ser observado na Figura 22-a, os valores para a razão $[Ant] / [178]$ (R_{178}) obtidos nas amostras de sedimento variaram entre 0,00 para o Reservatório Iraí, até 0,29 para o Rio Canguiri (a amostra do Reservatório Iraí está fora da escala na Figura), sendo que apenas as amostras do Reservatório Iraí, rios Barigui e Iraí apresentaram R_{178} menor do que 0,1, indicando que os produtos de petróleo são a possível fonte de antraceno e fenantreno nestes ambientes. As demais amostras apresentaram R_{178} maior do que 0,1, indicando que, nestes ambientes, estes compostos são originários predominantemente das fontes de combustão de petróleo. A predominância das fontes de combustão é maior nos sedimentos dos rios Curralinho ($R_{178} = 0,24$) e Canguiri ($R_{178} = 0,29$), ambos localizados na APA Iraí, que se destacaram com os maiores valores de R_{178} . Por outro lado, a amostra do Reservatório Iraí apresentou R_{178} igual a 0,00, pois o antraceno, que consiste no composto de menor estabilidade termodinâmica, não foi

detectado, indicando uma alta probabilidade de que os produtos de petróleo são os precursores de fenantreno neste ambiente.

Os valores para a razão $[Flu] / [202]$ (R_{202}) obtidos nas amostras de sedimento (Figura 22) variaram entre 0,37 para os rios Iguaçu, em São José dos Pinhais, e Timbú, na APA Iraí, até 1,00 para o Reservatório Iraí (a amostra do Reservatório Iraí está fora da escala na Figura). Os valores obtidos para R_{202} indicam que o fluoranteno e o pireno são de origem petrogênica nos sedimentos dos rios Barigui, Canguiri, Iguaçu em Araucária e em São José dos Pinhais e Timbú, sendo que nestes dois últimos, valores de R_{202} menores que 0,40 indicam que os dois compostos são provavelmente oriundos da disposição de produtos originários de petróleo. O sedimento do Rio Iraí apresentou R_{202} igual a 0,53, que está pouco acima da interface entre as fontes pirogênicas, mas demonstra a possibilidade da predominância de emissões devidas à combustão de biomassa. Por outro lado, destacaram-se os valores de R_{202} para os sedimentos dos rios Cercado (0,77) e Curralinho (0,74), demonstrando a alta probabilidade de que os precursores de fluoranteno e pireno nestes ambientes são devidos à combustão de biomassa.

A Figura 22-b mostra que as razões $[BaA] / [228]$ obtidas variaram entre 0,35 para o sedimento do Rio Iraí até 0,59 para o Rio Iguaçu em Araucária. Em comparação com os resultados obtidos por Yunker *et al.* (2002), os valores de R_{228} obtidos neste trabalho indicam que os isômeros benzo[*a*]antraceno e criseno presentes nestes sedimentos são predominantes das fontes de combustão, exceto para o Rio Iraí, que apresentou R_{228} igual a 0,35, na interface entre as fontes de combustão e fontes mistas (fontes mistas indicam que a origem dos HPAs pode ser tanto petrogênica como pirogênica), e para o Reservatório Iraí, onde estes compostos não foram detectados.

O valor de R_{276} (Figura 22-c), obtido para a amostra de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais (0,40), sugere que as origens de indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno neste ambiente estão predominantemente relacionadas à combustão de petróleo, enquanto que nos sedimentos dos rios Iguaçu em Araucária (0,55) e Barigui (0,65), os mesmos são predominantemente

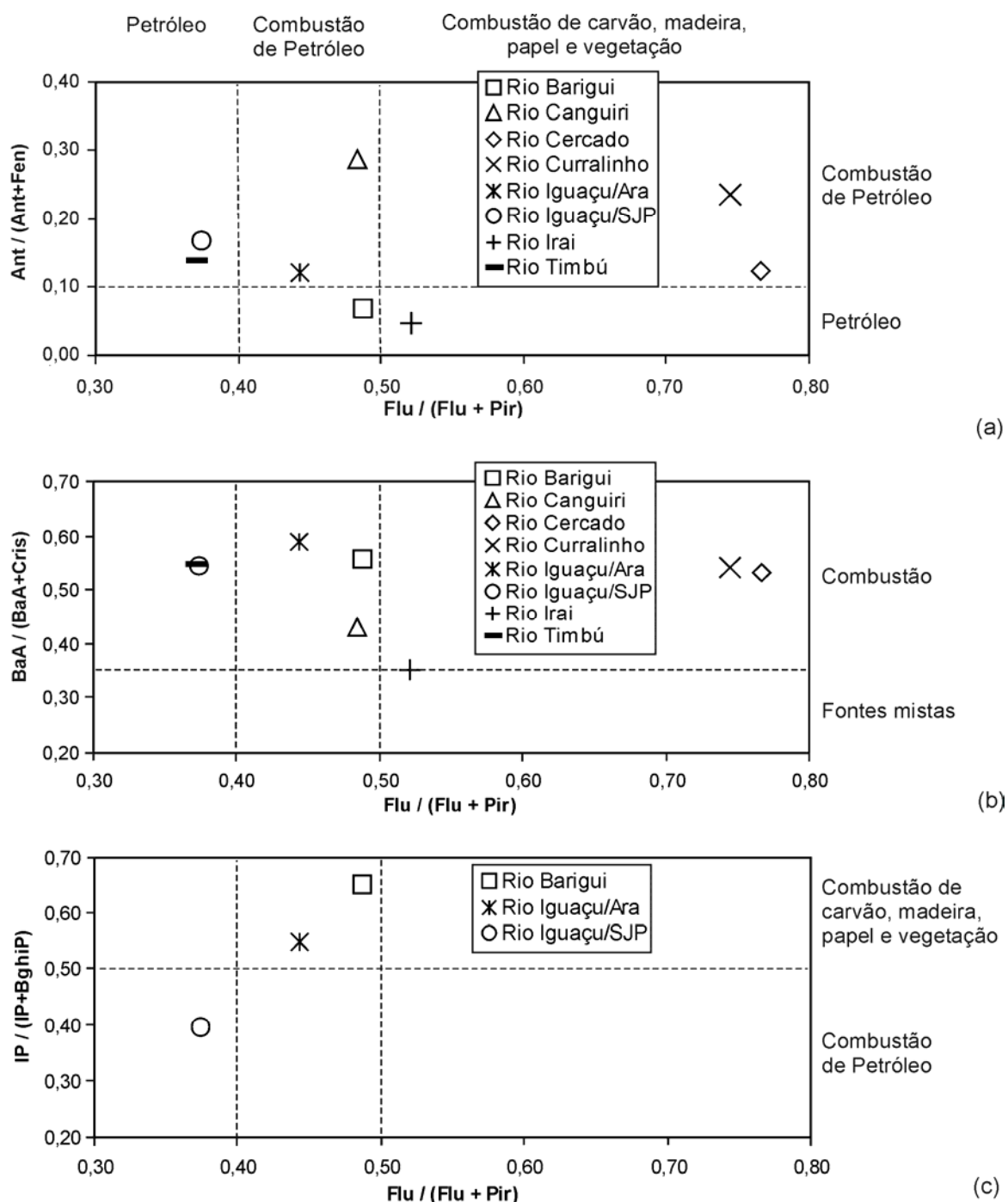


Figura 22. Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. (a) Ant e Fen x Flu e Pir; (b) BaA e Cris x Flu e Pir; e (c) IP e BghiP x Flu e Pir. Ant - antraceno; BaA - benzo[a]antraceno; BghiP - benzo[g,h,i]perileno; Flu - fluoranteno; IP - indeno[1,2,3-cd]pireno; Pir - pireno.

originários da combustão de biomassa. Nos sedimentos dos rios Canguiri, Cercado e Currealinho, foi detectado apenas o isômero benzo[*g,h,i*]perileno, que indica a provável predominância das fontes petrogênicas nestes ambientes.

Desta forma, a avaliação da correlação entre a estabilidade termodinâmica e a cinética de evolução apresentada pelos pares isoméricos de massas molares 178, 202, 228 e 276 permitiu prever que a combustão constitui a fonte predominante de HPAs nos sedimentos de rios da RMC, sendo que a combustão de derivados do petróleo afetou a maior parte dos pontos avaliados, seguida da combustão de biomassa e, finalmente, do aporte de petróleo. Apesar da nítida diferença verificada entre as concentrações de HPAs, os resultados obtidos demonstraram que tanto as regiões sob forte influência urbana e industrial, como a região dos mananciais do Reservatório Iraí, estão sujeitas ao aporte de fontes similares destes hidrocarbonetos. Este fato demonstra que, além das contribuições originárias das fontes existentes na própria APA Iraí, a mesma provavelmente recebe STPs oriundas da deposição atmosférica seca ou úmida que são emitidas na atmosfera a partir das regiões densamente urbanizadas da RMC, devido as relativas proximidades entre estas regiões.

Finalmente, a origem predominantemente antrópica de HPAs nos sedimentos avaliados corrobora os dados disponíveis na literatura, que correlacionam a expansão da ocupação urbana com a intensidade do impacto ambiental, fato que contribui para evidenciar a importância da proteção efetiva da APA Iraí e de sua área de influência, visando garantir a manutenção da qualidade de seus recursos hídricos.

4.4.2. OCORRÊNCIA DE PCBs NOS SEDIMENTOS AVALIADOS

O método analítico desenvolvido foi aplicado para a determinação de PCBs nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. As concentrações de PCBs encontradas nas amostras estão apresentadas na Tabela 25 e a Figura 23 expressa graficamente estes mesmos resultados.

Os resultados obtidos comprovaram a presença de alguns dos congêneres nas áreas estudadas, sobretudo naquelas sujeitas à maior influência industrial e urbana, apesar de apenas parte dos congêneres terem sido detectados nas amostras

Tabela 25. Resultados individuais e totais de PCBs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, expressos em pg g^{-1} ^{a,b}

IUPAC n.º	Congêneres	BAR	CNG	CRC	CUR	IGA	IGS	IRA	RRI	TIM
44	2,2',3,5'-tetraclorobifenila	nd	nd	nd	nd	nd	32 (17)	nd	nd	nd
49	2,2',4,5'-tetraclorobifenila	nd	nd	nd	nd	nd	719 (108)	nd	nd	nd
70	2,3',4',5'-tetraclorobifenila	nd	nd	nd	nd	234 (63)	nd	178 (64)	nd	287 (126)
74	2,4,4',5'-tetraclorobifenila	750 (143)	431 (159)	nd	nd	nd	306 (122)	nd	nd	nd
77	3,3',4,4'-tetraclorobifenila	nd	142 (45)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
87	2,2',3,4,5'-pentaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	96 (41)	nd	327 (141)	nd	429 (124)
99	2,2',4,4',5'-pentaclorobifenila	280 (112)	nd	nd	nd	nd	312 (103)	229 (101)	nd	nd
101	2,2',4,5,5'-pentaclorobifenila	736 (140)	208 (77)	nd	nd	nd	496 (134)	nd	nd	409 (127)
105	2,3,3',4,4'-pentaclorobifenila	99 (46)	nd	nd	nd	183 (75)	64 (20)	nd	nd	nd
118	2,3',4,4',5'-pentaclorobifenila	39 (20)	nd	nd	nd	nd	37 (17)	nd	nd	525 (131)
119	2,3',4,4',6'-pentaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	32 (19)	nd	nd	nd	nd
123	2',3,4,4',5'-pentaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	nd	nd	528 (169)	nd	544 (120)
138	2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	420 (122)	nd	nd	nd	nd
153+168 ^c	2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenila + 2,3',4,4',5',6'-hexaclorobifenila	1157 (197)	436 (170)	nd	nd	nd	1223 (183)	nd	nd	nd
158	2,3,3',4,4',6'-hexaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	423 (140)	nd	nd	nd	500 (160)
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	118 (54)	nd	nd	nd	nd
187	2,2',3,4',5,5',6'-heptaclorobifenila	nd	nd	nd	nd	18 (10)	nd	nd	nd	nd
Σ PCBs	-	3061	1217	nd	nd	1524	3189	1262	nd	2694

Amostras de sedimento: BAR - Rio Barigui; CNG - Rio Canguiri; CRC - Rio Cercado; CUR - Rio Currealinho; IGA - Rio Iguaçu em Araucária; IGS - Rio Iguaçu em São José dos Pinhais; IRA - Rio Iraí; RRI - reservatório Iraí; TIM - Rio Timbú.

Legenda: nd - não detectado.

^a Os resultados compreendem a média de 4 replicatas (com o desvio padrão da média apresentado entre parêntesis), expressos na base seca (temperatura ambiente, 3-5 dias).

^b O congêneres IUPAC n° 18, 52, 81, 128, 151, 156, 157, 167, 170, 177, 183, 189, 194 e 201 não foram detectados nas amostras e não estão mostrados.

^c Congêneres 153 e 168 - isômeros co-eluentes medidos como um único composto.

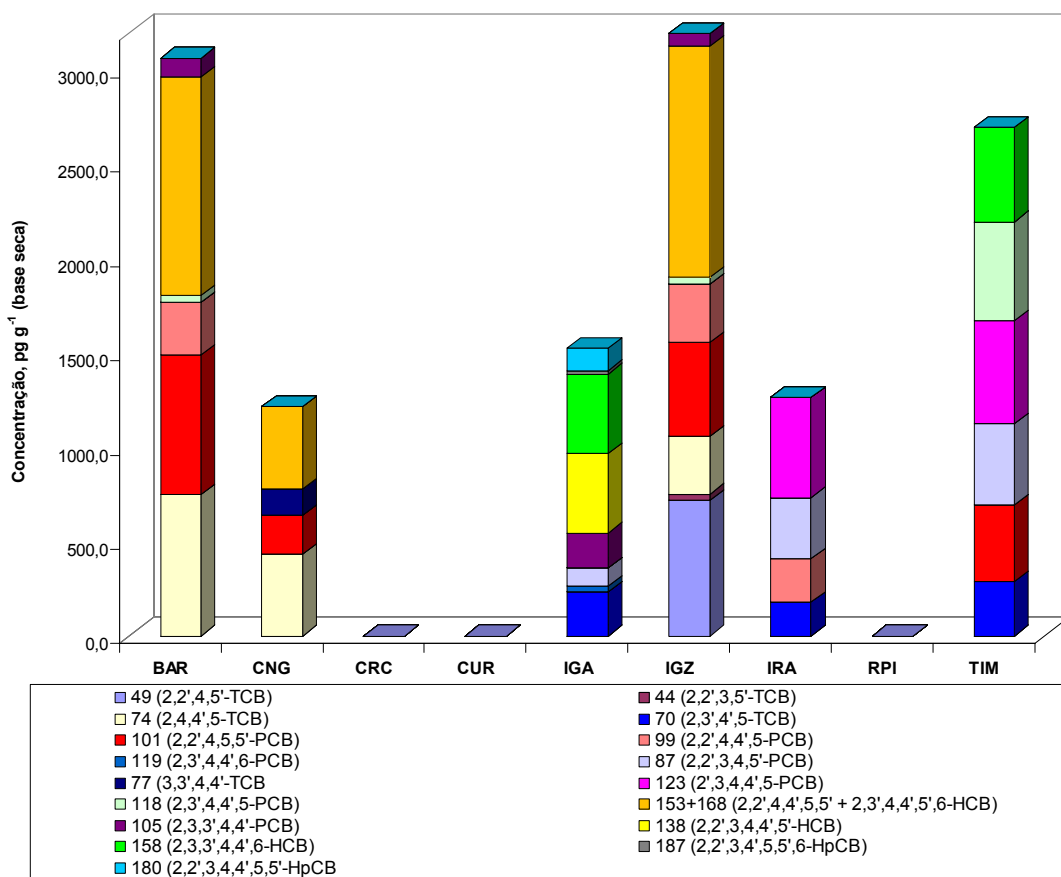


Figura 23. Resultados individuais e totais de PCBs obtidos nas amostras de sedimento de rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, pg g^{-1} ; locais de amostragem: BAR - Rio Barigui; CNG - Rio Canguiri; CRC - Rio Cercado; CUR - Rio Curralinho; IGA - Rio Iguaçu em Araucária; IGZ - Rio Iguaçu em São José dos Pinhais; IRA - Rio Irai; TIM - Rio Timbú; e RRI - Reservatório Iraí

avaliadas. Os congêneres 18, 52, 81, 128, 151, 156, 157, 167, 170, 177, 183, 189, 194 e 201 não foram detectados nas amostras. Para os demais congêneres, as concentrações de PCBs totais (soma das concentrações dos congêneres detectados e quantificados) nas amostras de sedimentos variaram desde não detectado, no sedimento dos rios Cercado, Curralinho e Reservatório Iraí, até 3189 pg g^{-1} no Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, expressos na base seca.

Os congêneres presentes foram detectados em diferentes proporções e concentrações. Os rios Barigui ($\Sigma_{\text{PCBs}}=3061 \text{ pg g}^{-1}$) e Iguaçu em São José dos Pinhais ($\Sigma_{\text{PCBs}}=3189 \text{ pg g}^{-1}$) apresentaram as maiores ocorrências qualitativa e quantitativa de congêneres de PCBs, fato que provavelmente está relacionado à maior influência industrial e urbana em suas bacias hidrográficas (Almeida, 2003).

Entre os rios que abastecem o Reservatório Iraí, as maiores ocorrências de PCBs nos sedimentos foram apresentadas nas amostras do Rio Canguiri, com

ocorrências de congêneres em concentrações médias na faixa entre 142 a 436 pg g^{-1} ($\Sigma_{\text{PCBs}} = 1217 \text{ pg g}^{-1}$), e do Rio Timbú, entre 287 a 525 pg g^{-1} ($\Sigma_{\text{PCBs}} = 2694 \text{ pg g}^{-1}$). Na área de abrangência da APA Iraí, estes são justamente os rios sob maior influência urbana, sendo que o antigo traçado da BR 116 - Rodovia Régis Bittencourt atravessa transversalmente as suas respectivas sub-bacias hidrográficas (COMEC, 1999).

Os sedimentos dos rios Cercado, Curralinho e do Reservatório Iraí confirmaram a baixa incidência de poluentes orgânicos persistentes, conforme já demonstrado nos resultados obtidos para os HPAs, pois nenhum dos 32 congêneres de PCBs foi detectado nestas amostras.

Os níveis de PCBs encontrados nas amostras de sedimentos da RMC podem ser considerados aproximadamente similares aos de regiões pouco impactadas, como relatado por Montone e sua equipe (2001), que encontraram 1160 pg g^{-1} de PCBs totais em sedimento marinho da costa do continente Antártico, e por Skotvold e Savinov (2003), que encontraram PCBs totais na faixa entre 200 e 1400 pg g^{-1} em sedimentos marinhos da costa do mar da Sibéria, na Rússia. Porém, as concentrações de PCBs encontradas neste trabalho foram consideravelmente menores em relação aos resultados obtidos em sedimentos de áreas sob influência direta industrial/urbana, tais como os relatados por Brito e sua equipe (2005), que encontraram até 19300 pg g^{-1} e Torres *et al.* (2002), que encontraram até 67500 pg g^{-1} , sendo que ambos os autores trabalharam na bacia do Rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro. Dados obtidos no Estado de São Paulo relatam concentrações de até 42000 pg g^{-1} em sedimentos do Estuário de Santos/São Vicente (UNEP, 2002), e de até 373000 pg g^{-1} de PCBs totais nos sedimentos dos reservatórios do Rio Tietê.

Conforme pode ser verificado no perfil cromatográfico obtido do sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais (Figura 20-b), ocorreu o registro de diversos sinais que não estão identificados na Figura, cujos tempos de retenção não são coincidentes com os dos congêneres disponíveis no padrão analítico. Estes sinais apresentam espectros de massas EM/EM similares ao dos congêneres do respectivo segmento de aquisição, indicando a provável presença de diversos outros congêneres de PCBs neste sedimento. A Figura 24 apresenta detalhes do perfil cromatográfico deste sedimento, destacando os segmentos de aquisição 3, 5 e 9, referentes à tetraclorobifenilas, pentaclorobifenilas e hexaclorobifenilas,

respectivamente, mostrando os sinais obtidos e respectivos espectros de massas dos congêneres identificados e não identificados. Apesar de este fenômeno ter sido registrado nas demais amostras estudadas, a concentração de congêneres e as intensidades registradas foram muito mais significativas no Rio Iguaçu em São José dos Pinhais.

Embora parte dos congêneres em estudo tenha sido detectado nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de PCBs totais, para os congêneres avaliados, abaixo da concentração limiar de efeito (TEC), que foi estabelecida em 59800 pg g^{-1} para PCBs totais, conforme as propostas de Ingersoll *et al.* (2001) e Macdonald *et al.* (2000), demonstrando o baixo nível de contaminação nas amostras de sedimento dos rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu que foram estudadas.

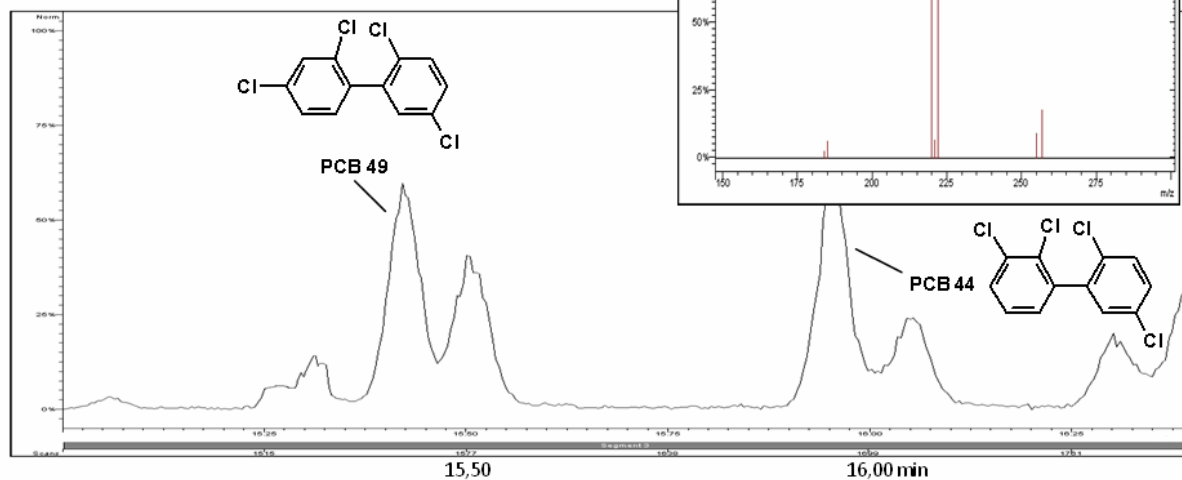
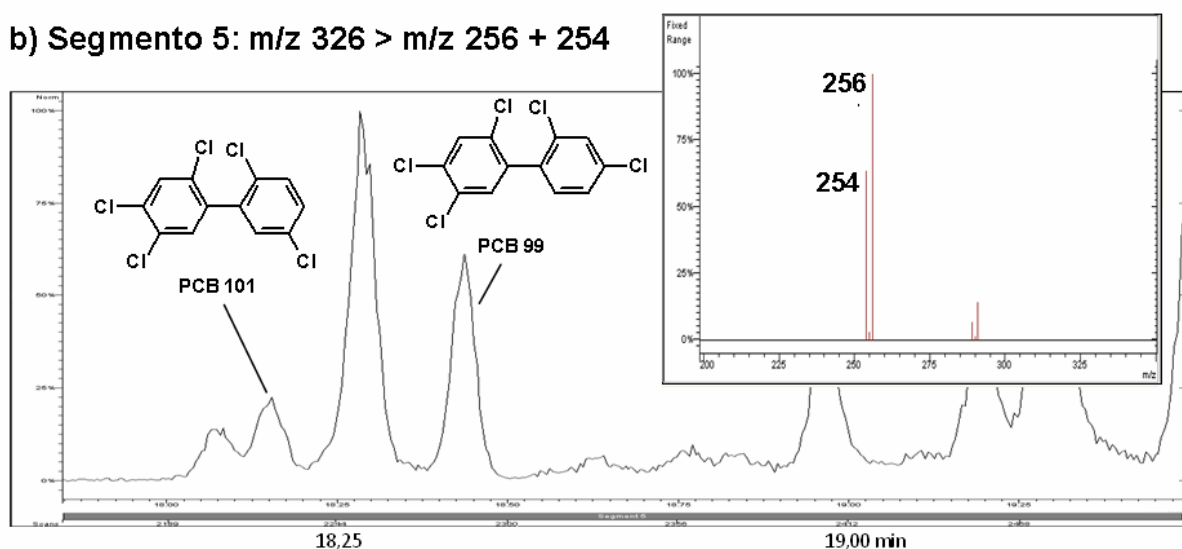
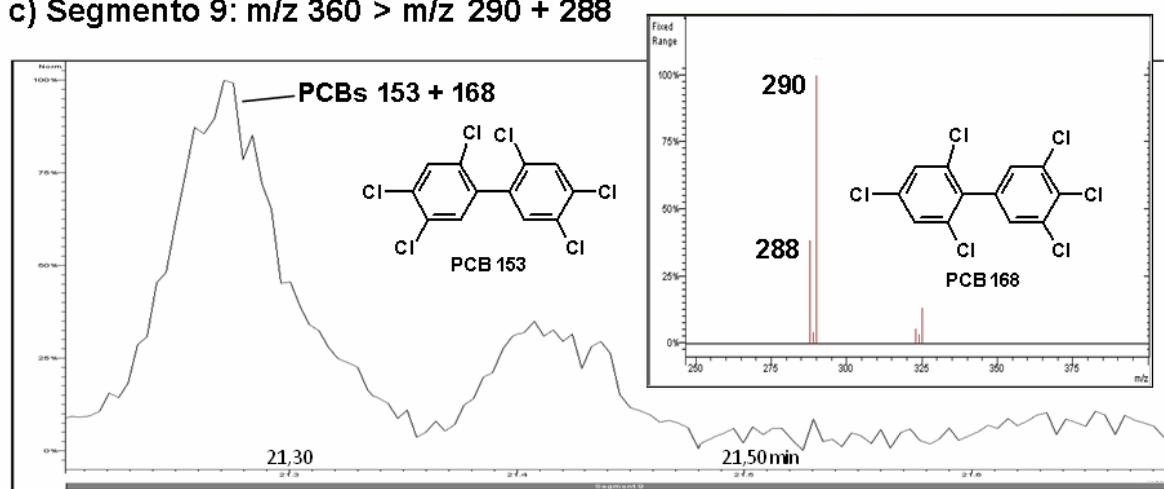
a) Segmento 3: m/z 292 > m/z 222 + 220b) Segmento 5: m/z 326 > m/z 256 + 254c) Segmento 9: m/z 360 > m/z 290 + 288

Figura 24. Detalhes do perfil cromatográfico obtido por CG-EM/EM e respectivos espectros de massas de PCBs do extrato de sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais: a) segmento 3, tetraclorobifenilas; b) segmento 5, pentaclorobifenilas; c) segmento 9, hexaclorobifenilas. Os picos ocorridos em cada segmento, inclusive os não identificados, apresentam espectros de massas sequenciais similares ao dos congêneres do respectivo segmento de aquisição.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste projeto permitiram as seguintes conclusões:

- Os procedimentos analíticos desenvolvidos para a extração e purificação integrada de HPAs e PCBs em sedimentos e suas determinações por CG-EM (MSI) e CG-EM/EM, respectivamente, apresentaram eficiência e sensibilidade adequadas para a quantificação das concentrações traço que ocorreram na maior parte das amostras;
- A aplicação das técnicas de planejamento fatorial permitiu a identificação dos parâmetros instrumentais significativos e o estabelecimento das melhores condições para a determinação de HPAs e PCBs em sedimentos por CG-EM (MSI) e CG-EM/EM, respectivamente, de modo a ampliar a seletividade e sensibilidade analítica do método, sobretudo para a quantificação destes compostos em sedimentos de áreas pouco contaminadas;
- A validação do método proposto para a determinação de HPAs em sedimentos, realizada com sedimento de referência certificado e com o sedimento do Rio Timbú enriquecido, demonstrou que a exatidão e precisão obtidas foram adequadas para a determinação destes compostos em sedimentos;
- A validação do método proposto para a determinação de PCBs em sedimentos, realizada com o sedimento do Reservatório Iraí enriquecido, demonstrou que a exatidão e precisão obtidas foram adequadas para a maioria dos congêneres avaliados. A recuperação obtida foi aproximadamente proporcional à cloração dos congêneres, sendo menor para os congêneres menos clorados, devido a sua maior volatilidade;
- As concentrações de HPAs totais encontradas foram maiores para os sedimentos das áreas predominantemente urbanas e industriais, representadas pelos rios Iguaçu e Barigui, enquanto que os sedimentos originários dos mananciais da APA Iraí apresentaram concentrações significativamente menores. Todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de HPAs totais menores que a concentração limiar de efeito (TEC) sugerida pela literatura, com exceção do sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, que representa o ponto de maior influência urbana em relação aos demais locais avaliados;

- De acordo com os critérios de correlação entre o impacto ambiental e a ocorrência de HPAs sugeridos pela literatura, os sedimentos dos rios Iguaçu e Barigui foram classificados como altamente contaminados e os sedimentos dos rios Currealinho e Cercado, na APA Iraí, foram classificados como moderadamente contaminados, enquanto que os demais sedimentos apresentaram baixa contaminação;
- Os resultados obtidos demonstram que os compostos fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno estão entre os HPAs predominantes na maioria das amostras de sedimento avaliadas, indicando a provável contribuição do aporte direto de esgoto doméstico e/ou industrial nos mananciais;
- Os compostos benzo[*g,h,i*]perileno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[*1,2,3-cd*]pireno estavam entre os HPAs predominantes nos sedimentos das áreas sob maior impacto urbano e industrial, sobretudo no Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, indicando a provável contribuição significativa da drenagem urbana para o aporte de derivados de petróleo, tais como o asfalto de pavimentação. As demais ocorrências significativas destes compostos ocorreram nos sedimentos dos rios Barigui e Iguaçu, em Araucária, que estão sob impacto direto de alta densidade urbana e atividades industriais, bem como os sedimentos dos rios Canguiri, Cercado e Currealinho na área da APA Iraí, cujas sub-bacias hidrográficas estão sob influência direta da BR 116 (Rodovia Régis Bittencourt);
- O benzo[*a*]pireno, que está entre os HPAs de origem pirolítica de maior relevância devido ao seu potencial carcinogênico, ocorreu em concentrações equivalentes em todas as amostras avaliadas. A ubiquidade deste composto demonstra a contribuição das fontes de combustão nas regiões correlacionadas, que provavelmente afetam todos os compartimentos ambientais da RMC, independentemente da proximidade dos centros urbanos e industriais, e que pode estar relacionada principalmente com as emissões atmosféricas originárias das queimadas de vegetação e do tráfego de automóveis;
- Embora a identificação dos precursores de HPAs no ambiente constitua uma tarefa complexa devido a diversidade de fontes emissoras e da dinâmica destas substâncias no ambiente, a correlação entre a estabilidade termodinâmica e a cinética de evolução apresentada pelos pares isoméricos avaliados permitiu prever que a combustão constitui a fonte predominante de HPAs nos sedimentos

de rios da RMC, sendo que a combustão de derivados do petróleo afeta a maior parte dos pontos avaliados, seguida da combustão de biomassa e, finalmente, do aporte de derivados de petróleo. De modo geral, os resultados obtidos demonstraram que, tanto as regiões sob forte influência urbana e industrial, como a região dos mananciais do Reservatório Iraí, recebem aportes de fontes similares de HPAs;

- Os resultados obtidos para a determinação dos congêneres de PCBs demonstraram uma baixa incidência destes poluentes orgânicos persistentes em sedimentos dos rios Cercado, Curralinho e do Reservatório do Iraí, fato já verificado nos resultados obtidos para os HPAs, pois nenhum dos 32 congêneres de PCBs avaliados ocorreu nestas amostras; em contrapartida, os sedimentos dos rios Barigui e Iguaçu, em São José dos Pinhais, apresentaram as maiores incidências qualitativa e quantitativa dos congêneres avaliados, como previsto em função da grande influência industrial e urbana em suas bacias hidrográficas. Os sedimentos coletados nestes rios apresentaram perfil semelhante de congêneres de PCBs, o que demonstra a possibilidade de aporte de fontes comuns ou similares destes poluentes;
- As amostras avaliadas apresentaram concentrações de PCBs totais, para os congêneres avaliados, abaixo da concentração limiar de efeito (TEC) sugerida pela literatura, demonstrando o baixo nível de contaminação nos sedimentos dos rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a obtenção de informações inéditas a respeito da ocorrência, composição e distribuição de HPAs e PCBs, bem como a atribuição das principais fontes de HPAs nos sedimentos dos rios da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os dados disponíveis na literatura a respeito da ocorrência de HPAs nos sedimentos dos rios Barigui e Iguaçu demonstra que houve uma evolução significativa na intensidade de aporte dos mesmos, devido provavelmente à intensificação das atividades antrópicas na RMC verificada nos anos recentes. Como conseqüência, a APA Iraí apresentou parte de seus mananciais comprometidos com contaminação moderada por HPAs, o que constitui um alerta devido à importância estratégica que este reservatório hídrico representa para o atendimento da demanda

por água tratada da RMC. A origem predominantemente antropogênica de HPAs nos sedimentos avaliados, conforme identificado neste trabalho, corrobora os dados disponíveis na literatura que correlacionam a expansão da ocupação urbana com a intensidade do impacto ambiental, fato que contribui para evidenciar a importância da proteção efetiva da APA Iraí e de sua área de influência e para garantir a manutenção da qualidade de seus recursos hídricos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, W.J.; Kimerle, R.A.; Barnett, J.W. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, n. 10, p. 1864-1875, 1992.
- Almeida, F.V. Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. *Tese de Doutorado*. UNICAMP, Campinas, SP, 2003.
- Andreoli, C. V.; Dalarmi, O.; Lara, A. I.; Rodrigues, E. M.; Andreoli, F. N. Os Mananciais de abastecimento do sistema integrado da Região Metropolitana de Curitiba - RMC, *SANARE*. v. 12, n. 12, 1999.
- Anyakora, C.; Ogbeche, A.; Palmer, P.; Coker, H.; Ukpo, G.; Ogah, C. GC-MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere*, v. 60, p. 990-997, 2005.
- Baird, C. *Química Ambiental*. Trad. Maria Angeles L. Recio e Luiz Carlos M. Carrera. 2ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- Ballschmiter, K.; Niemcyk, R.; Schäfer, W.; Zoller, W.; Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBs) and -biphenyls (PCB) in effluents of municipal waste incineration. *Fresenius J. Anal. Chem.* n. 7, v. 328, p. 583-587, 1987.
- Ballschmiter, K.; Zell, M. Analysis of polychlorinated biphenyls by capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, n. 302, p. 20-31, 1980.
- Barro, R.; Ares, S.; Garcia-Jares, C.; Llombart, M.; Cela, R. Sampling and analysis of polychlorinated biphenyls in indoor air by sorbent enrichment followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. n. 1072, p. 99-106, 2005.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. *Como fazer experimentos - pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2.ª ed., Campinas/SP: Ed. Unicamp, 2003.
- Benlanchen, K. T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, Ph. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* v. 34, p. 298-305, 1997. *In*: Notar, M.; Leskovsek, H.; Faganeli, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* v. 42, n. 1, p. 36-44, 2001.
- Benner, B.A.; Gordon, G.E.; Wise, S.A. *Environ. Sci. Technol.* v. 23, p. 1629, 1989. *Apud*: Lopes, W.A.; Andrade, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
- Blanchard M.; Teil M.J.; Ollivon D.; Legenti L.; Chevreuil M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobifenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ. Res.* v. 95, p. 184-197, 2004.
- Boer, J. de. Capillary gas chromatography for the determination of halogenated micro-contaminants. *J. Chromatogr. A*, n. 843, p. 179, 1999.

- Boer, J. de; R.J. Law. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, n. 1000, p. 223-251, 2003.
- Bolgar, M.; Cunningham, J.; Cooper, R.; Kozloski, R.; Hubball, J.; Miller, D.P.; Crone, T.; Kimball, H.; Janooby, A.; Miller, B.; Fairless, B. Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners. *Chemosphere*, v. 31, n. 2, p. 2687-2705, 1995.
- Bopp, R.F.; Simpson, H.J.; Deck, B.I.; Kostyk, N. Northeast Environ. Sci. v. 3, p. 180-184, 1984. In: Baker, Lawrence A. (editor), *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*, Advances in Chemistry Series 237. American Chemical Society, p. 575-601, 1994.
- Bowers, L.D.; Borts, D.J. Evaluation of selected-ion storage ion-trap mass spectrometry for detecting urinary anabolic agents. *Clin. Chem.*, v. 43, p. 1033-1039, 1997.
- Brito, E.M.S.; Vieira, E.D.R.; Torres, J.P.M.; Malm, O. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Quim. Nova*, v. 28, n. 6, p. 941-946, 2005.
- Brochu, C.; Moore, S. Determination of PCBs at ultra-trace levels in surface water by ion trap GC/MS/MS. *Varian Application Note*. N. 64. Disponível no endereço www.varianinc.com/appnote, acessado em 08/03/2003.
- Brown, J.F.; Wagner, R.E.; Feng, H.; Bedard, D.L.; Brennan, M.J. Carhahan, J.C.; May, R.J. Environ. Toxicol. Chem. v. 6, p. 579-593, 1987. In: Baker, Lawrence A. (editor), *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*, Advances in Chemistry Series 237. American Chemical Society, p. 575-601, 1994.
- Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérard, C.; Garrigues, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Marine Chem.* v. 58, p. 85-97, 1997.
- Bustillos, O.V.; Sassine, A.; March, R. *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*. São Paulo: Scortecci, 2003.
- Camargo, J.B. *Geografia Física, Humana e Econômica do Estado do Paraná*. Paranaíba: Gráfica Paranaíba, p. 51-58, 1994.
- Castello, G.; Gerbino, T.C. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with an ion-trap mass detector and comparison with other gas chromatographic and high-performance liquid chromatographic techniques. *J. Chromatog. A*. v. 642, n. 16, p. 351-357, 1993.
- Chen, B.; Xuan, X.; Zhu, L.; Wang, J.; Gao, Y.; Yang, K.; Shen, X.; Lou, B. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Res.* n. 38, p. 3558-3568, 2004.
- Chen, G.S.; Schramm, K-W.; Klimm, C.; Xu, Y.; Zhang, Y.Y.; Kettrup, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Ya-Eer Lake (Hubei, China): sources and distribution. *Fresenius' J. Anal. Chem.* n. 359, p. 280-284, 1997.
- Cochran, J.W. *Proceedings of the 19th International Symposium on Capillary Chromatography*, Wintergreen, VA, p. 250, 1997.

- Colborn, T.; Dumanoski, D.; Myers, J.P. *Our Stolen Future*. Plume. Nova York - USA. 316p. 1997.
- COMEC - Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba. Zoneamento ecológico-econômico proposto para a Área de Proteção Ambiental do Iraí. Curitiba: COMEC. 1999.
- Constable, D.J.C.; Smith, S. R.; Tanaka, J. Comparison of solvent reduction methods for concentration of HPAs solution. *Environ. Sci. Technol.* n. 18, p. 975-978, 1984.
- Crozier P.W.; Plombey, J.B.; Matchuk, L. Trace level analysis of PAHs in surface waters by solid phase extraction and gas chromatography - ion trap mass spectrometry. *Analyst*, n. 126, p. 1974-1979, 2001.
- Deuster, R.; Lubahn, N.; Friedrich, C.; Kleiböhmer, W. Supercritical CO₂ assisted liquid extraction of nitroaromatic and polycyclic aromatic compounds in soil. *J. Chromatogr. A*, n. 785, p.227-238, 1997.
- Dickhut, R.M.; Canuel, E.A.; Gustafson, K.E.; Liu, K.; Arzayus, K.M.; Walker, S.E.; Edgecombe, G.; Gaylor, M.O.; MacDonald, E.H. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environ. Sci. Technol.* v. 34, p. 4635-4640, 2000.
- Eppe, G.; Maghuin-Rogister, G.; De Pauw, E. Performances and limitations of the HRMS method for dioxins, furans and dioxin-like PCBs analysis in animal feedingstuffs. *Anal. Chim. Acta*, n. 519, p. 243-253, 2004.
- Erickson. M. *Analytical Chemistry of PCBs*. 2nd ed., New York: Lewis Publishers, 1997.
- EURACHEM / CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2^a ed., Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry, 2000.
- Fernández, I.; Dachs, J.; Bayona, J.M. Application of experimental design approach to the optimization of supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, v. 719, p. 77-85, 1996.
- Fernández, P.; Vilanova, R.M.; Grimalt, J.O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 3716-3722, 1999.
- Filanyson-Pitts, B.J.; Pitts Jr., J.N. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York: Wiley, 1986. *Apud*: Lopes, W.A.; Andrade, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
- Gfrerer, M.; Serschen, M.; Lankmayr, E. Optimized extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil samples. *J. Biochem. Biophys. Methods*, n. 53, p. 203-216, 2002.
- Godoi, A.F.L.; Ravindra, K.; Godoi, R.H.M.; Andrade, S.J.; Santiago-Silva, M.; Vaeck, L.V.; Grieken, R.V. Fast chromatographic determination of PAHs in aerosol samples from sugar cane burning. *J. Chromatogr. A*, n. 1027, p. 49, 2004.
- Gossmann, D. Increasing speed and decreasing cost of PCB analysis of alternative fuels and raw materials. *GCI Tech Notes*, v. 11, n. 7, 2006. Disponível em <http://www.gcisolutions.com/gcitn0706.html>, acessado em 30/06/2007.

- Grassi, M.T.; Scheffer, E.W.O.; Sodré, F.F. Fatores que governam a especia o do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribui o de sulfetos solúveis. *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p. 332-338, 2007.
- Gross, J.H. *Mass Spectrometry. A textbook*, Springer, Germany, 2004.
- Guzzella, L.; Roscioli, C.; Vigan , L.; Saha, M.; Sarkar, S.K.; Bhattacharya, A. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli Estuary, West Bengal, northeast India. *Environ. Int.*, v. 31, p. 523- 534, 2005.
- Harris, D. *Análise Química Quantitativa*. 6^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- Hawthorne, S.B.; Grabanski, C.B.; Martin, E.; Miller, D.J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *J. Chromatogr. A*, n.892, p.421-433, 2000.
- Hong, S.H.; Yim, U.H.; Shim, W.J.; Ryoung O.J.; Lee, I.S. Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides in sediments from Masan Bay, Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, n. 46, 244-253, 2003.
- IETC - International Electro-technical Commission, Insulating liquids - Contamination by polychlorinated (PCBs) - Method of determination by capillary column gas chromatography; *Norma DIN IEC EN 61619/97*, Switzerland: VDE-Verlag GMBH, 1997.
- Ingersoll, C.G.; MacDonald, D.D.; Wang, N.; Crane, J.L.; Field, L.J.; Haverland, P.S.; Kemble, N.E.; Lindskoog, R.A.; Severn, C.; Smorong, D.E. Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, n. 41, p. 8-21, 2001.
- Johnson, A. C.; Larsen, P. F. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Penobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide. *Marine Environ. Res.* v. 15, 1985, p. 1-16. *Apud*: Notar, M.; Leskovsek, H.; Faganeli, J. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 42, n. 1, p. 36-44, 2001.
- Jornal Gazeta do Povo, *Lixo amea a poluir Bacia do Ira *. Curitiba/PR, p. 7, 19/06/2002.
- K s, J.; Burkhard, J.; Demnerov , K.; Kost' l, J.; Macek, T.; Mackov , M.; Pazlarov , J. Perspectives in biodegradation of alkanes and PCBs. *Pure & Appl. Chem.*, v. 69, n. 11, p. 2357-2369, 1997.
- Kuratsune, M.; Yoshimura, T.; Matsuzaka, J.; Yamaguchi, A. Epidemiological study on Yusho, a poisoning caused by ingestion of rice oil contaminated with a commercial brand of polychlorinated biphenyls. *Environ. Health Perspect.*, n. 1, p. 119-128. 1972.
- Lan as, F. M. *Extra o em Fase S lida (SPE)*. São Carlos/SP: Rima, 2004.
- Leite, F. *Valida o em Análise Química*, 4^a ed., Campinas/SP: Editora  tomo, 2002.
- Leonards, P.E.G.; Brinkman, U.A.T.; Cofino, W.P. The use of gas chromatography with ion trap MS/MS detection for the determination of planar PCBs in biota and sediment. *Chemosphere*, v. 32, n. 12, p. 2381-2387, 1996.

- Letellier, M.; Budzinski H.; Charrier L.; Capes S.; Dorthe A.M. Optimization by factorial design of focused microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, n. 364, p.228-237, 1999.
- Lopes, W.A.; Andrade, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
- MacDonald, D.D.; Ingersoll, C.G.; Berger, T.A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, n. 39, p. 20-31, 2000.
- Mackay, D. *Multimedia Environmental Models*. The fugacity approach. Lewis Publishers, 1991.
- Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*, 6^a ed, USA: Lewis Publisher, 1994.
- Mandalakis, M.; Stephanou, E.G. Wet deposition of polychlorinated biphenyls in the eastern mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, n. 38, p. 3011-3018, 2004.
- Mandalakis, M.; Tsapakis, M.; Stephanou, E.G. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *J. Chromatogr. A*, n. 925, p. 183-196, 2001.
- Martens, D.; Gfrerer, M.; Wenzl, T.; Zhang, A.; Gawlik, B.; Schramm, K.-W.; Lankmayr, E.; Kettrup, A. Comparison of different extraction techniques for the determination of polychlorinated organic compounds in sediment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 372, n. 4, p. 562-568, 2002.
- Meniconi, M.F.G.; Gabardo, I.T.; Carneiro, M.E.R.; Barbanti, S.M.; Silva, G.C. da; Massone, C.G. Brazilian oil spills chemical characterization - case studies. *Environ. Forensics*, n. 3, p. 303-321, 2002.
- Miller, J.N.; Miller, J.C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 4th ed., England: Pearson Ed., 2000.
- Montone R. C.; Taniguchi, S.; Weber, R. R.; Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 42, n. 7, p. 611-614, 2001.
- NATO/CCMS - North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society. Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds: scientific bases for the development of the International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds, *Report n. 178*, 1988.
- NIST Mass Spectral Program, NIST/EPA/NIH - National Institute of Standard and Technology / United States Environment Protection Agency / National Institute of Health. *Mass Spectral Library*, version 2.0 d, 2005.
- Notar, M.; Leskovsek, H.; Faganeli, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 42, n. 1, p. 36-44, 2001.

- Ockenden, W.A.; Breivik, K.; Meijer, S.N.; Steinnes, E.; Sweetman, A.J.; Jones, K.C. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environ. Pollut.*, n. 121, p. 75-80, 2003.
- Pastor, A.; Vázquez, E.; Ciscar, R.; de la Guardia, M. Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Anal. Chim. Acta*, n. 344, p. 241-249, 1997.
- Penteado, J.C.P.; Vaz, J.M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Quim. Nova*, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.
- Pereira Netto, A.D.; Moreira, J.C.; Dias, A.E.X.O.; Arbilla, G.; Ferreira, L.F.V.; Oliveira, A.S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Quim. Nova*, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.
- Pereira, M.S. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Quim. Nova*, v. 27, n. 6, p. 934-943, 2004.
- Pérez S.; Guillamón M.; Barceló D. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants; *J. Chromatogr. A*, n. 38, p. 57-65, 2001.
- Philips, D. H., *Nature*, n. 303, p. 468, 1983. In: Lopes, W.A.; Andrade, J.B de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
- Pino, V.; Ayala, J.H.; Afonso, A.M.; González, V. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment. *Anal. Chim. Acta*, n. 477, p. 1-91, 2003.
- Poster, D.L.; Schantz, M.M.; Sander, L.C.; Wise, S.A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 386, p. 859-881, 2006.
- Pyle, S.M.; Betowski, L.D.; Marcus, A.B.; Winnik, W. Analysis of PAHs by ion trap tandem mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, v. 8, p. 183-190, 1997.
- QUALISED. Projeto de pesquisa para avaliação dos critérios de qualidade do sedimento da bacia hidrográfica do Rio Tietê. Estado de São Paulo. Disponível em: <http://lavoisier.dq.ufscar.br/labs/biogeoquimica/qualised.htm>, acessado em 06/01/2003.
- Richardson, S.D. Mass Spectrometry in Environmental Sciences. *Chem. Rev.*, n. 101, p. 211-254, 2001.
- Saim, N.; Dean, J.R.; Abdullah, M.P.; Zakaria, Z. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. *J. Chromatogr. A*, v. 6, p.791-361, 1997.
- Santos, F.J.; Galceran, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 9-10, 2002.
- Santschi, P.H.; Presley, B.J.; Wade, T.L.; Garcia-Romero, B.; Baskaran, M. Historical contamination of HPAs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta,

- Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environ. Res.*, v. 52, p. 51-79, 2001.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. USA: Wiley-Interscience, 1995.
- Shu Y.Y.; Lao R.C.; Chiu C.H.; Turle R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, v. 41, p. 1709-1716, 2000.
- Silva, T.F.; Azevedo, D.A.; Aquino Neto, F.R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brasil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 3, p. 628-637, 2007.
- Skotvold, T; Savinov, V. Regional distribution of PCBs and presence of technical PCB mixtures in sediments from Norwegian and Russian Arctic Lakes. *Sci. Total Environ.*, v. 306, p. 85-97, 2003.
- Sodré, F.F.; Grassi, M.T. Assessing anthropogenic influences on copper complexation by aquatic dissolved organic matter using synchronous fluorescence. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, p. 1136-1144, 2007 a.
- Sodré, F.F.; Grassi, M.T. Changes in copper speciation and geochemical fate in freshwaters following sewage discharges. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 178, p. 103-112, 2007 b.
- Sodré, F.F.; Prestes, E.C.; Anjos, V.E.; Grassi, M.T. Identification of copper sources to urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. *J. Environ. Monitoring*, v. 7, n. 6, p. 581-585, 2005.
- Stevens L.J.; Northcott G.L.; Stern G.A.; Tomy G.T.; Jones K.C. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks and polychlorinated alkanes in U.K. sewage sludge: survey results and implications. *Environ. Sci. Technol.*, n. 37, p. 462-467, 2003.
- SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. *Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná: 1987-1995*. Curitiba, 1997.
- Teófilo, R.F.; Ferreira, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- Tiernan, T.O.; Taylor, M.L.; Garrett, J.H.; Van Ness, G.F.; Solchy, G.; Dais, D.A.; Wagel, D.J.; Chlorodibenzodioxins, chlorodibenzofurans and related compounds in the effluents from combustion processes. *Chemosphere*, v. 12, n. 4-5, p. 595-606, 1983.
- Tonietto, A.E. Especificação química de cobre e zinco nas águas do Reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas. *Dissertação de Mestrado*, UFPR, Curitiba, PR, 2006.
- Torres, J.P.M.; Malm, O.; Vieira, E.D.R.; Koopmans, G.F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro State, Southeast Brazil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 477-488, 2002.

- U.S. EPA - Solid Waste 846. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 8270 - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry, rev. 3, 1996 a.
- U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing, Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions. Use in Electrical Equipment. Statement of Policy; Federal Register 40 CFR Part 761, v. 48, n. 35, 1983. *Apud*: Penteado, J.C.P.; Vaz, J.M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Quim. Nova*, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.
- U.S. EPA SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. *Ch. 01* - Quality control; *Ch. 02* - Choosing the correct procedure; *Ch. 04* - Organic Analytes; *Ch. 09* - Sampling plan, rev. 03, 1996 b.
- U.S. EPA SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 3540 - Soxhlet extraction, rev. 3, 1996 c.
- U.S. HHS - Department of Health and Human Services. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005 CERCLA - Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act, Priority List of Hazardous Substances that will be the Subject of Toxicological Profiles and Support Document, 2005. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>, acessado em 14/11/2007.
- UNEP - United Nations Environment Programme - Chemicals. *Regionally Based Assessment Persistent Toxic Substances (Argentina, Bolivia, Brazil, Chile, Ecuador, Paraguay, Peru, Uruguay)*. Switzerland: UNEP Chemicals, 2002. Disponível no endereço: www.chem.unep.ch/pts/regreports/, acessado em 28/03/2004.
- Varian Analytical Instruments. *Saturn GC-MS Workstation*. Version 5.5. Software Reference. Walnut Creek, 2000.
- Venturini, N.; Tommasi, L. R.; Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 48, p. 97-107, 2004.
- Verschueren, K. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 2nd ed. Nova York - USA: Van Nostrand Reinhold, 1983.
- Viganò, L.; Arillo, A.; Buffagni, A.; Camusso, M.; Ciannarella, R. Crosa, G.; Falugi, C.; Galassi, S.; Guzzella, L.; Lopez, A.; Mingazzini, M.; Pagnotta, R.; Patrolecco, L.; Tartari, G.; Valsecchi, S. Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). *Water Res.*, n. 37, p. 501-518, 2003.
- Viganò, L.; Farkas, A.; Guzzella, L.; Roscioli, C.; Erratico, C. The accumulation levels of PAHs, PCBs and DDTs are related in an inverse way to the size of a benthic amphipod in the River Po. *Sci. Total Environ.*, n. 373, p. 131-145, 2007.
- Wells, G.; Huston, C. High-resolution selected ion monitoring in a quadrupole ion trap mass spectrometer. *Anal. Chem.*, v. 67, p. 3650-3655, 1995.
- WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 202. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *International Programme on Chemical Safety*. 2nd ed., Switzerland, 1998. Disponível no endereço: <http://www.inchem.org/documents/ehc/>, acessado em 20/03/2003.

- WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 140. *Polychlorinated biphenyls and terphenyls. International Programme on Chemical Safety*. 2nd ed., Switzerland, 1992. Disponível no endereço: <http://www.inchem.org/documents/ehc/>, acessado em 10/03/2004.
- Williansom, K. S.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Lebo, J. A.; Kaiser, E. M. Sequestration of priority pollutant HPAs from sediment pore water employing semi permeable membrane devices. *Chemosphere*, n. 49, p. 717-729, 2002.
- Wolska, L. Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in botton sediments. *J. Chromatogr. A*, n. 959, p. 173-180, 2002.
- Wolska, L.; Galer, K.; Namiesnik, J. Transport and speciation of PAHs and PCBs in a river ecosystem. *Polish J. Environ. Studies*, v. 12, n. 1, p. 105-110, 2003.
- Yuan, D.; Yang, D.; Wade, T. L.; Qian, Y. Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. *Environ. Pollut.*, n. 114, p. 101-111, 2001.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic*, v. 48, n. 2, p. 118 -129, 1995.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Faser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Chem.*, n. 33, p. 489-515, 2002.
- Zhou, J.L.; Maskaoui, K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environ. Pollut.*, n. 121, p. 269-281, 2003.

7. ANEXOS

7.1. Anexo 1 - Definições simplificadas dos principais parâmetros instrumentais utilizados no CG-EM:

- Amplitude de excitação: também denominada *energia de colisão* ou *voltagem de ressonância de excitação*, consiste na faixa de potenciais aplicada no eletrodo anel da armadilha de íons responsável pelo campo de RF (frequência modulada) que mantém os íons aprisionados na cavidade de íons. A amplitude de excitação promove a movimentação axial do íon selecionado (na direção r , perpendicular ao plano rz mostrado na Figura 5, p. 24), que aumenta a sua energia cinética, devido às colisões com o gás hélio, até sua subsequente fragmentação.
- Amplitude de onda: consiste no potencial de corrente alternada aplicado nos eletrodos superior e inferior da armadilha de íons, para gerar um campo de ressonância eletromagnética que, em conjunto com a radiofrequência gerada no eletrodo anel, causa a ejeção dos íons de massa/carga menores que a dos íons de interesse aprisionados na armadilha de íons.
- Amplitude de ejeção: consiste no potencial aplicado nos eletrodos hiperbólicos para causar a ejeção dos íons de massa/carga superior a do íon selecionado de maior massa/carga, durante a etapa de ionização. Desta forma, os íons de massa/carga igual ou acima do nível estabelecido na amplitude de ejeção são eliminados da armadilha de íons, assim que formados na ionização.
- Contagem total de íons: este parâmetro determina a quantidade ideal de íons, expressa como o somatório da massa/carga de todos os íons presentes na cavidade da armadilha de íons durante cada ciclo de varredura de aquisição. O instrumento utilizado neste trabalho executa implicitamente uma pré-varredura com ionização de 0,1 ms, para medir os íons totais presentes na cavidade e calcular o tempo de ionização necessário para preencher adequadamente a cavidade de íons durante a varredura de aquisição, conforme o valor da contagem total de íons expresso no método analítico. Quanto maior o valor deste parâmetro, maior o tempo de ionização (tipicamente até 25 ms), que implica no aumento da resposta do detector. Entretanto, uma vez que a capacidade da cavidade de íons é limitada, valores acima do ideal podem resultar em degradação do espectro de massas, na forma de aumento do ruído de fundo, erros na razão da abundância isotópica e perda da resolução.

- Corrente de emissão: corrente elétrica aplicada no filamento da fonte de íons, onde são gerados os elétrons responsáveis pela ionização dos compostos. A eficiência da ionização e, conseqüentemente, a resposta do detector, são diretamente proporcionais à corrente de emissão; entretanto, o trabalho sob correntes elevadas reduz drasticamente a vida útil deste componente.
- Frequência de dissociação: frequência da amplitude de onda, gerada pelos eletrodos superior e inferior da armadilha de íons para causar a adequada ejeção dos íons produtos, durante uma aquisição EM/EM.
- Taxa de modulação axial: tempo de duração de cada ciclo de varredura, que compreende a ionização, seleção, excitação, fragmentação, seleção e registro do espectro de massas, durante uma aquisição EM/EM.
- Temperatura da interface CG-EM: a temperatura na linha de transferência da coluna cromatográfica para a cavidade da armadilha de íons do espectrômetro de massas deve ser mantida em um patamar ótimo, acima do ponto de ebulição do último composto de interesse eluído (o mais polar e/ou de maior massa molar). Desta forma, é reduzida a possibilidade de perda destes compostos por condensação ou adsorção nas superfícies de contato.
- Temperatura da cavidade da armadilha de íons: o aquecimento da cavidade da armadilha de íons contribui para manter a estabilidade da trajetória das moléculas neutras até sua ionização e a dos íons de interesse até a sua medição, devendo ser mantido na razão proporcional à massa molar ou massa/carga das espécies de interesse. Temperaturas fora da faixa ideal podem contribuir para a redução da sensibilidade analítica devido à condensação destas espécies e sua subsequente adsorção nas superfícies dos eletrodos, no caso de temperaturas baixas, ou perturbações na trajetória ideal dos íons, no caso de temperaturas elevadas.
- Tempo de excitação: duração do tempo de excitação dos íons precursores na armadilha de íons, no qual a voltagem da amplitude de excitação varia intermitentemente para produzir a ressonância de excitação na cavidade da armadilha de íons.
- Tempo de isolamento: duração do tempo de isolamento dos íons precursores na armadilha de íons, no qual a voltagem da amplitude de excitação é mantida constante.

7.2. Anexo A2 - Protocolo analítico para a determinação de HPAs e PCBs em sedimentos por CG-EM

Resumo: a amostra de sedimento é submetida à secagem ao ar, moagem em almofariz e peneiramento; os HPAs e PCBs são extraídos com acetona/n-hexano 1+1 sob agitação (120 rpm - 16 horas); após a concentração, o extrato é submetido à limpeza por eluição com DCM : n-hexano 2+3 (v/v) sob sílica gel/cobre ativados e os HPAs são determinados por CG-EM (MSI); em seguida, o mesmo extrato é eluído com n-hexano sob sílica ácida ativada para a purificação do extrato de PCBs, que são determinados por CG-EM/EM.

1. Equipamentos e Materiais

1.1. Equipamentos

- a) Balança analítica precisão 0,1 mg;
- b) Banho de ultra-som;
- c) CG-EM - cromatógrafo a gás equipado com amostrador automático, injetor do tipo universal e coluna capilar CP Sil8 fenil 5% / dimetilpolisiloxano 95% de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x diâmetro interno x espessura do filme; espectrômetro de massas de armadilha de íons com quadrupolos tri-dimensionais;
- d) Evaporador rotativo;
- e) Mesa agitadora, com capacidade para 120 rotações por minuto (rpm).

1.2. Materiais

- a) Almofariz 100 mL com pistilo;
- b) Balão volumétrico de 5 mL;
- c) Bandeja de vidro ou aço inox;
- d) Colunas de vidro 120 x 5 mm e 300 x 17 mm;
- e) Copos de Béquer 100 mL;
- f) Frascos de evaporação 100 e 500 mL;
- g) Frascos de 2 mL para amostrador automático/tampa rosqueável/septo silicone com face teflon;
- h) Frascos de vidro âmbar com tampa rosqueável/septo silicone com face teflon;
- i) Frascos Erlenmeyer 125 mL com tampa rosqueável;
- j) Funil e mini-funil de vidro;
- k) Micro seringas de precisão;
- l) Micro-frascos de 0,25 mL para amostrador automático;
- m) Papel alumínio;
- n) Pinça de aço inox;
- o) Pipetas graduadas de 2 e 10 mL;
- p) Pipetas de Pasteur;
- q) Proveta 50 mL;
- r) Seringas inertes;
- s) Suporte universal com 1 argola/2 garras
- t) Tubo graduado 5,0 mL.

2. Reagentes

- a) Acetona GP
- b) Ácido clorídrico PA;
- c) Ácido sulfúrico PA;
- d) Algodão ultra-limpo: preencher o reservatório de um extrator de Soxhlet com algodão limpo; montar o sistema de extração e adicionar 200 mL de DCM GP, deixar em refluxo por 6 a 8 horas (6 a 9 sifonamentos por hora); escorrer o excesso de solvente e transferir o algodão para uma bandeja de vidro ou aço; evaporar o solvente residual ao ar sob exaustão por 30 minutos e em estufa a 95 °C por 30 minutos; transferir para um frasco de vidro e identificar
- e) Cobre em pó ativado: adicionar 10 mL de solução de ácido clorídrico a 1% v/v sobre 1 g de cobre metálico em pó e agitar vigorosamente por 1 min; deixar o cobre decantar; escoar a solução ácida; lavar o metal com água destilada até pH neutro; lavar com acetona (3 x 2 mL); escoar o excesso de acetona e secar o cobre ativado por 1 h a 90 °C; transferir para frasco de vidro e manter em dessecador até o momento do uso; reativar semanalmente;
- f) DCM GP;
- g) Gás hélio comprimido de pureza 99,9999% (gás de arraste do CG-EM);
- h) Gás nitrogênio comprimido de pureza 99,5%;
- i) Metanol para limpeza;
- j) n-Hexano GP;
- k) Sílica gel ativada (SiO₂): desidratar a 135 °C por 16 h e manter em dessecador até o momento do uso; reativar semanalmente;
- l) Sílica gel tratada com ácido sulfúrico: em frasco de evaporação de 0,5 L, adicionar 100 g de sílica gel e 33 mL de ácido sulfúrico PA; homogeneizar em evaporador rotativo, sob condições normais de temperatura e pressão, por duas horas; transferir a sílica ácida para um coluna de vidro contendo um disco de vidro poroso em sua base e lavar com 100 mL de DCM; após escoar o excesso de solvente, passar um fluxo ascendente de nitrogênio até a evaporação do solvente residual; transferir para bandeja de vidro ou aço e aquecer a 135 °C por 16 h; transferir para frasco de vidro e manter em dessecador até o momento do uso; repetir o tratamento na estufa semanalmente;
- m) Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄): calcinar a 400 °C por 4 h e manter em dessecador até o momento do uso; reativar semanalmente.

3. Padrões analíticos

- a) Solução padrão (SP) de HPAs 100 µg mL⁻¹: transferir 250 µL da solução-padrão de 2,0 mg mL⁻¹ para balão volumétrico de 5 mL contendo aproximadamente 4 mL de DCM; completar o volume com DCM e homogeneizar; transferir para frasco de vidro âmbar e fechar;
- b) SP de HPAs deuterados 40 µg mL⁻¹: transferir 50 µL da solução analítica de 4,0 mg mL⁻¹ para balão volumétrico de 5 mL contendo aproximadamente 4 mL de DCM; completar o volume com DCM e homogeneizar; transferir para frasco de vidro âmbar e fechar;
- c) SP de PCBs 4 µg mL⁻¹: transferir 250 µL da solução-padrão de 2,0 mg mL⁻¹ para balão volumétrico de 5 mL contendo aproximadamente 4 mL de DCM; completar o volume com DCM e homogeneizar; transferir para frasco de vidro âmbar e fechar;
- d) SP de decaclorobifenila (padrão interno p/ PCBs) 4 µg mL⁻¹: transferir 100 µL da

solução-padrão de $200,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para balão volumétrico de 5 mL contendo aproximadamente 4 mL de acetona; completar o volume com acetona e homogeneizar; transferir para frasco de vidro âmbar e fechar.

Observações: antes da diluição da solução-padrão, aguardar o equilíbrio térmico dos materiais e soluções; proteger as soluções de HPAs da exposição à luz direta; armazenar as soluções a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$; monitorar o volume de todas as soluções-padrão para prevenir evaporações.

4. Preparo da amostra de sedimento

- a. Transferir o conteúdo do frasco de coleta para a bandeja de vidro ou aço inox; com um bastão de vidro, distribuir o material no recipiente até obter uma camada uniforme; cobrir o material com uma folha de papel alumínio contendo pequenos furos ou fendas; deixar em local abrigado da luz direta, sob exaustão até a secagem (± 5 dias na temperatura ambiente); revolver o material diariamente;
- b. Eliminar componentes estranhos (folhas, gravetos e rochas);
- c. Triturar brandamente o material em almofariz, para desagregar o material particulado; passar através de peneira 1 mm;
- d. Descartar o material retido; triturar o material passante em almofariz até desagregar o material particulado; passar através de peneira com porosidade de 0,15 mm;
- e. Descartar o material retido; transferir o material passante para recipiente de vidro com tampa metálica; fechar hermeticamente e identificar; manter em lugar livre de luz direta.

5. Extração simultânea de HPAs e PCBs

- a. Pesar 10,000 g de Na_2SO_4 anidro em um copo de Béquer de 100 mL; distribuir o material no recipiente até obter uma camada uniforme;
- b. Pesar 10,000 g de amostra sobre o Na_2SO_4 previamente pesado e registrar a massa;
- c. Misturar com espátula; transferir para almofariz e triturar com pistilo até homogeneizar totalmente;
- d. Transferir para frasco Erlenmeyer de 125 mL, com o auxílio de um funil de haste larga (manter o funil no frasco até o final deste procedimento);
- e. Utilizando um pedaço de algodão ultra-limpo preso a uma pinça metálica, transferir possíveis partículas de amostra do copo de Béquer, almofariz, pistilo e funil para o frasco Erlenmeyer;
- f. Usando proveta de 50 mL, medir 25 mL de acetona GP;
- g. Transferir 25 mL de acetona GP para o frasco Erlenmeyer, com o auxílio do funil utilizado para transferir a amostra; homogeneizar o meio e manter em repouso por 15 minutos;
- h. Adicionar as alíquotas de padrões internos e padrões de controle:
 - 250 μL da SP **PI** HPAs deuterados $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$ em 1 mL);
 - 10 μL da SP **PI** decaclorobifenila $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ em 0,1 mL);
 - 250 μL SP HPAs $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$ em 1 mL), somente na amostra de avaliação da eficiência do método (amostra enriquecida);
 - 5 μL SP PCBs $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ em 0,1 mL), somente na amostra de avaliação da eficiência do método (amostra enriquecida);
- i. Adicionar 25 mL de n-hexano e fechar o frasco;

- j. Embalar o frasco em papel alumínio, para evitar o contato do material com luz direta;
- k. Manter o frasco sob agitação a 120 rpm por 16 h.

6. Concentração do extrato

- a. Deixar o frasco Erlenmeyer sob repouso por alguns minutos, inclinado a $\pm 35^\circ$, para decantar as partículas em suspensão;
- b. Preparar uma coluna de vidro com 2 cm de Na_2SO_4 ;
- c. Transferir o extrato sobrenadante para a coluna;
- d. Adicionar 2 mL de n-hexano ao frasco contendo a amostra e homogeneizar com movimento circulares; deixar o frasco sob repouso por alguns minutos, inclinado a $\pm 35^\circ$, até decantar as partículas em suspensão e transferir o extrato sobrenadante para a coluna e coletar o eluato em frasco de evaporação de 100 mL (repetir este procedimento 3 vezes);
- e. Concentrar o extrato para ± 4 mL no evaporador rotativo (± 80 rpm; 30°C ; 500 mbar) - tempo aproximado de destilação: 15 min (atenção para não permitir a evaporação completa do solvente; a acetona deve ser totalmente destilada, pois sua presença prejudicará a eficiência do fracionamento).

7. Preparação da coluna e fracionamento do extrato para a determinação de HPAs

7.1. Preparação da coluna cromatográfica

- a) Instalar um pequeno pedaço de algodão ultra-limpo na base inferior interna da coluna de vidro 300 x 17 mm, suficiente para impedir a passagem de partículas de SiO_2 ;
- b) Pesar 10 g de SiO_2 ativada (aproximadamente 10 cm de altura na coluna) em copo de Béquier de 40 mL;
- c) Medir 40 mL de n-hexano em uma proveta de 50 mL;
- d) Adicionar 30 mL de n-hexano sob a SiO_2 previamente pesada e homogeneizar com bastão de vidro;
- e) Transferir a suspensão de SiO_2 para a coluna, com auxílio de um funil; utilizar um bastão de madeira ou plástico para dar batidas leves ao longo da coluna, para evitar a formação de bolhas durante o assentamento da sílica;
- f) Transferir o n-hexano remanescente para a coluna e deixar eluir; não expor a sílica ao ar;
- g) Coletar o eluato e segregar;
- h) Adicionar o equivalente a 2 cm de altura de Na_2SO_4 ($\pm 1,5$ g) sobre o solvente contido na coluna (com cuidado, para não perturbar a sílica assentada);
- i) Adicionar o n-hexano remanescente e deixar eluir;
- j) Coletar o eluato e segregar;
- k) Adicionar 300 mg de cobre ativado sobre o Na_2SO_4 na coluna e homogeneizar com um fio metálico;
- l) Eluir o n-hexano remanescente, mas não expor a camada de Na_2SO_4 ao ar, para evitar a formação de bolhas no interior da coluna;

7.2. Fracionamento do extrato

- a) Transferir o extrato da amostra para a coluna;

- b) Lavar o frasco do extrato da amostra com 1mL de n-hexano e transferir para a coluna (manter sempre o mesmo caminho de escoamento do solvente!) e deixar eluir (repetir este procedimento 3 vezes);
- c) Medir 25 mL de n-hexano em uma proveta de 50 mL;
- d) Adicionar alíquotas sucessivas de 2, 3 e 4 mL de n-hexano na coluna, deixar eluir e adicionar o n-hexano remanescente para a coluna e deixar eluir;
- e) Recolher os primeiros 15 mL do eluato e segregar;
- f) Substituir o recipiente de escoamento por um frasco de destilação de 100 mL;
- g) Eluir o n-hexano remanescente e coletar no frasco de destilação de 100 mL;
- h) Imediatamente antes de expor o Na₂SO₄ anidro ao ar, adicionar 35mL de DCM : n-hexano 2+3 (v/v) na coluna e deixar eluir para o mesmo frasco de destilação de 100 mL;
- i) Reduzir o volume do extrato para aproximadamente 0,5 mL no evaporador rotativo (± 50 rpm; 35 °C; 750 mbar) - tempo aproximado de destilação: 15min (não permitir a evaporação completa do solvente.);
- j) Transferir quantitativamente o extrato para frasco graduado de 2mL, utilizando alíquotas de n-hexano para a transferência;
- k) Fechar o frasco e manter abrigado da luz direta, caso a determinação seja executada no mesmo dia, ou no freezer a -20 °C;
- l) Utilizar 1 μ L para a determinação de HPAs por CG-EM (MSI).

8. Fracionamento do extrato para a determinação de PCBs

8.1. Preparação da coluna cromatográfica

- a. Instalar um pedaço de algodão ultra-limpo na base inferior interna da coluna de vidro 100x5mm, suficiente para impedir a passagem de partículas de SiO₂;
- b. Empacotar a coluna com 2 g de SiO₂ ácida, com o auxílio do mini-funil;
- c. Assentar a sílica com batidas leves na base da coluna com bastão de madeira ou plástico;
- d. Adicionar 5mL de n-hexano na coluna e desprezar o eluato;
- e. Imediatamente antes de expor a sílica ao ar, adicionar o extrato da amostra, conforme o item "8.2".

8.2. Fracionamento de PCBs

- a. Após a determinação de HPAs, evaporar o extrato da amostra, obtido no item "7.0", sob fluxo brando de gás N₂ (1 mL min⁻¹) até $\pm 0,2$ mL;
- b. Adicionar 1mL de n-hexano ao extrato, inclinar o frasco e agitar brandamente de modo que o solvente entre em contato com as paredes internas do frasco;
- c. Deixar o frasco sob banho de ultra-som por um período aproximado de 1 min;
- d. Transferir o extrato para a coluna (transferência direta);
- e. Repetir os procedimentos "8.2-b,c e d" mais 2 vezes;
- f. Eluir os PCBs com 7 mL de n-hexano, passando cerca de 2 mL deste solvente no frasco de 2 mL para transferir quantitativamente a amostra para a coluna;
- g. Coletar o eluato em tubo de fundo cônico;
- h. Evaporar o solvente do extrato sob fluxo brando de gás N₂ (1 mL min⁻¹) até $\pm 0,1$ mL;
- i. Utilizando uma micro-seringa, transferir o extrato para um micro-frasco para amostrador automático;
- j. Utilizar 2 μ L para a determinação de PCBs por CG-EM/EM.

Referências Bibliográficas do Protocolo Analítico

Brochu, C.; Moore, S. Determination of PCBs at ultra-trace levels in surface water by ion trap GC/MS/MS. *Varian Application Note*. n. 64. Disponível no endereço www.varianinc.com/appnote, acessado em 08/03/2003.

Mandalakis, M.; Tsapakis, M. Stephanou, E. G. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *J. Chromatography A*. n. 925, p. 183-196, 2001.

U.S.EPA – United States Environmental Protection Agency. SW- Solid Waste 846 Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 8270 - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry, revisão 3, 1996 a.

U.S.EPA SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 3630 – Silica gel cleanup, rev. 3, 1996.

Williansom, K. S.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Lebo, J. A.; Kaiser, E. M. Sequestration of priority pollutant HPAs from sediment pore water employing semi permeable membrane devices. *Chemosphere*. n. 49, p. 717-729, 2002.

Wolska, L. Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *Journal of Chromatogr. A*, n. 959, 2002, p. 173-180.

7.3. Anexo 3 - Dados brutos

ANEXO 3.1. Valores médios das respostas obtidas do planejamento fatorial completo

Tabela 26. Valores médios das respostas obtidas do planejamento fatorial completo 2^4 para o ajuste da determinação de HPAs por CG-EM (MSI)

Experimento	HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais (n=3)						
	Ace	Ace-D	Aci	Ant	BaA/Cris	Bb/kF	BaP
1	263418	2244	306754	216710	11558	2245	547
2	245017	252785	318457	72921	151526	91610	21662
3	252794	273654	359595	219697	51421	38419	4102
4	150715	1533	166589	110709	33711	17187	8006
5	230268	1027	272061	178266	69943	130949	84991
6	415374	457255	554111	387283	395081	471554	281851
7	301524	336653	418053	280801	171314	378377	136043
8	130823	1223	209672	148840	42716	107938	33191
9	407931	458044	551393	361228	340217	278238	64985
10	124431	1079	190518	116280	5496	24792	7515
11	212488	1848	227349	153654	42999	59393	12882
12	284305	293485	381296	260211	74103	139048	25887
13	235491	231979	314285	197697	215458	254834	147637
14	140118	723	155751	134781	28008	75160	38519
15	254627	221711	303541	205847	158411	168343	92942
16	137886	1276	202529	154522	66027	77611	39091

Legenda: Ace - acenafteno; Ace-D - acenafteno- $^2\text{H}_{10}$; Aci - acenaftileno; Ant - antraceno; BaA - benzo[a]antraceno; Bb/kF - benzo[b/k]fluorantenos; BaP - benzo[a]pireno; Cris - criseno.

Tabela 26. Continuação

Experimento	HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais (n=3)					
	BghiP	Cris-D	DahA	Fen	Fen-D	Flu
1	1151	1911	352	240600	185660	251930
2	21673	154247	10201	268758	410618	251544
3	9003	146119	7439	265055	435988	262363
4	386	14175	507	129729	154761	119762
5	3573	98409	2829	196516	219141	247863
6	402466	417828	299896	423155	673193	463464
7	80177	250496	123392	321482	488192	300615
8	460	10199	812	162756	124139	177886
9	48806	321024	28880	477933	707578	445022
10	402	2110	625	131601	89728	153905
11	359	27514	689	187124	205902	182757
12	16107	191873	15786	267275	463612	290440
13	193431	238478	130689	266451	368955	256889
14	1349	63282	1003	161879	166418	122649
15	51532	203330	82581	241327	392991	244301
16	922	7370	1215	201914	121684	158923

Legenda: BghiP - benzo[g,h,i]perileno; Cris-D - criseno- $^2\text{H}_{12}$; D[ah]A - dibenzo[a,h]antraceno; Fen - fenantreno; Fen-D - fenantreno- $^2\text{H}_{10}$; Flu - fluoreno.

Tabela 26. continuação

Experimento	HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais (n=3)					
	Fla	IP	Naf	Naf-D	Pir	Per-D
1	27544	216	121332	4187	27025	10112
2	260152	14576	419874	476255	264076	34197
3	271648	8596	415563	508559	272019	28857
4	28953	161	88985	1787	25610	10476
5	5932	1059	126372	3896	4424	143918
6	451292	278441	650295	771660	450965	349026
7	311591	151031	483167	587250	330401	211880
8	552	1641	69100	1567	486	45057
9	432881	13226	670972	783482	420237	116069
10	13627	276	80532	1610	11583	4252
11	38078	772	123904	3369	35821	28396
12	304376	4574	444114	544694	312145	55357
13	273132	195831	382843	438052	272419	173434
14	2243	372	73345	1518	2058	76045
15	245781	83400	371848	463582	233169	139867

Legenda: Flu - fluoranteno; IP - indeno[1,2,3-c,d]pireno; Naf - naftaleno; Naf-D - naftaleno-²H₈; Pir - pireno; Per-D - perileno-²H₁₂.

ANEXO 3.2. Valores médios das respostas obtidas do planejamento composto central

Tabela 27. Valores médios das respostas obtidas do planejamento composto central 2² para o ajuste dos fatores principais da determinação de HPAs por CG-EM (MSI)

Exp.	Fatores		HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais ^a				
	A	B	Ace	Ace-D	Aci	Ant	BaA/Cris
1	6000 (-1)	8,0 (-1)	406711	418314	492356	273246	225139
2	34000 (+1)	8,0 (-1)	369014	370783	482705	277969	65746
3	6000 (-1)	46,0 (+1)	230565	1218	234557	153143	43071
4	34000 (+1)	46,0 (+1)	279125	2049	320657	186244	9511
5	20000 (0)	27,0 (0)	426844	317397	533493	342500	203870
6	201 (-2 ^{1/2})	27,0 (0)	334583	213719	422711	230874	183497
7	39800 (+2 ^{1/2})	27,0 (0)	316629	238352	385292	227066	36974
8	20000 (0)	0,1 (-2 ^{1/2})	402581	419128	523828	297870	219453
9	20000 (0)	53,9 (+2 ^{1/2})	5279	1000	27314	24393	2800

Legenda: A - contagem total de íons (m/z); B - amplitude de onda (V); Ace - acenafteno; Ace-D - acenafteno-²H₁₀; Aci - acenaftileno; Ant - antraceno; BaA - benzo[a]antraceno; Cris - criseno.

Tabela 27. continuação

HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais ^a							
Exp.	Bb/kF	BaP	BghiP	Cris-D	DahA	Fen	Fen-D
1	174015	43314	42011	224809	16651	394756	516023
2	190031	53757	10229	219992	7642	330189	526007
3	52429	12596	958	22295	1103	177199	195385
4	49876	17293	914	9107	879	213605	169496
5	204380	66588	63102	260294	21786	389890	578068
6	64166	10710	27640	156578	10868	268729	422594
7	94647	28747	7009	150223	9132	270604	424587
8	177632	61036	1509	229015	18745	388358	577178
9	1002	963	845	2087	923	46975	9615

Legenda: A - contagem total de íons (m/z); B - amplitude de onda (V); Bb/kF - benzo[b/k]fluorantenos; BaP - benzo[a]pireno; BghiP - benzo[g,h,i]perileno; Cris-D - criseno-²H₁₂; DahA - dibenzo[a,h]antraceno; Fen - Fenantreno; Fen-D - fenantreno-²H₁₀.

^a Média de oito determinações para o experimento 5 (ponto central) e três determinações para os

Tabela 27. continuação

HPAs e HPAs deuterados, média da área integrada da reconstituição dos íons totais ^a							
Exp.	Fla	Flu	IP	Naf	Naf-D	Pir	Per-D
1	349340	372621	15433	649129	732727	345176	56186
2	350104	314425	2122	567060	683906	352868	56918
3	36017	181241	942	146151	3439	34990	21365
4	27529	227319	987	138580	3861	23598	14655
5	360070	449460	18973	618152	463979	355337	87501
6	275967	347263	17845	467783	380090	250872	35420
7	243903	296675	3242	115880	439121	245678	36563
8	358469	357451	16298	653017	778736	344834	59809
9	2000	109652	992	1053	1109	1947	963

Fatores: Fla - fluoranteno; Flu - fluoreno; IP - indeno[1,2,3-c,d]pireno; Naf - naftaleno; Naf-D - naftaleno-²H₈; Pir - pireno; Per-D - perileno-²H₁₂.

^a Média de oito determinações para o experimento 5 (ponto central) e três determinações para os demais.
