

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Nathan de Souza Coelho

**DESENVOLVIMENTO DE UM AMOSTRADOR PASSIVO PARA
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E
SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS EM ÁGUA POR GCxGC/Q-
TOFMS/MS**

BELO HORIZONTE
2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.540
D. 835

Nathan de Souza Coelho

**DESENVOLVIMENTO DE UM AMOSTRADOR PASSIVO PARA
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E
SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS EM ÁGUA POR GCxGC/Q-
TOFMS/MS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção de do grau de Mestre Química – Química Analítica.

Orientadora: Dra. Zenilda de Lourdes Cardeal

Coorientador: Dr. Helvécio Costa Menezes

BELO HORIZONTE
2023

Ficha Catalográfica

C672d
2023
D

Coelho, Nathan de Souza.

Desenvolvimento de um amostrador passivo para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados e oxigenados em água por GCxGC/Q-TOFMS/Ms [manuscrito] / Nathan de Souza Coelho. 2023.

164 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

Coorientador: Helvécio Costa Menezes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 128-140.

Apêndice: f. 141-164.

1. Química analítica – Teses. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Teses. 3. Águas superficiais – Teses. 4. Amostragem – Teses. 5. Extração (Química) – Teses. 6. Polímeros de silício – Teses. 7. Cromatografia de gás – Teses. I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora. II. Menezes, Helvécio Costa, Coorientador III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

"Desenvolvimento de um amostrador passivo para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados e oxigenados em água por GCxGC/Q-TOFMS/MS"

Nathan de Souza Coelho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Profa. Zenilde das Graças Guimarães Viola
CIT-SENAI-FIEMG

Prof. Patterson Patrício de Souza
CEFET-MG

Belo Horizonte, 17 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 24/05/2023, às 15:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patterson Patrício de Souza, Usuário Externo**, em 26/05/2023, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zenilde das Graças Guimarães Viola, Usuário Externo**, em 26/05/2023, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2304350** e o código CRC **CD18A5D0**.

Referência: Processo nº 23072.229290/2023-28

SEI nº 2304350

**Para meus amados pais, Robson e Jaqueline,
que são meu alicerce e inspiração, dedico
todo meu amor, gratidão e admiração.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu marido (Moisés), que sempre esteve ao meu lado, oferecendo apoio e encorajamento incondicionalmente durante esta jornada. Seu amor e compreensão foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos pais (Robson e Jaqueline), agradeço por inculcaram em mim o valor da educação e do trabalho árduo. Vocês sempre foram minha inspiração e estiveram presentes em todos os momentos, especialmente nos mais desafiadores.

Aos meus irmãos (Thalys e Gabrielly), sou imensamente grata pelo apoio contínuo, carinho e incentivo em cada etapa dessa trajetória. A presença de vocês foi essencial para superar os obstáculos e alcançar meus objetivos.

Ao meu sobrinho e afilhado (Bruno), agradeço por ser uma fonte inesgotável de alegria e motivação, inspirando-me a seguir em frente na busca dos meus sonhos.

Aos meus estimados orientadores (Dra. Zenilda e Dr. Helvécio), minha gratidão eterna por sua orientação precisa, sabedoria compartilhada e paciência ao longo do desenvolvimento desta dissertação. A expertise, o comprometimento e o suporte de vocês foram cruciais para que eu pudesse superar os desafios e concluir este trabalho com êxito.

Aos meus amigos da RMCA e da UFMG, agradeço por compartilharem conhecimentos, vivências e momentos alegres. Vocês enriqueceram essa etapa da minha vida e tornaram a experiência ainda mais gratificante.

Ao laboratório RMCA, sou grato pela oportunidade de utilizar suas instalações e pela valiosa troca de conhecimentos científicos. Vocês desempenharam um papel fundamental no sucesso deste projeto.

Expresso minha sincera gratidão aos três laboratórios do CEFET/MG de Belo Horizonte - InTechLab, Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química e Laboratório de Engenharia de Materiais - pela colaboração, empréstimo de materiais e análises realizadas, os quais foram cruciais para o êxito desta pesquisa.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão à CEMIG e ao CNPq pelo financiamento concedido, possibilitando a realização desta pesquisa. Sem esse suporte, este trabalho não teria sido concretizado.

"A química é necessariamente uma ciência experimental: seus princípios teóricos desaparecerão se ignorarmos a experiência."

Autor desconhecido.

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bem como os derivados nitrados (nitro-HPAs) e oxigenados (oxi-HPAs) são substâncias muito estudadas, devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde. Eles estão amplamente distribuídos em ambientes aquáticos como uma mistura complexa e são bastante persistentes devido à sua baixa solubilidade. As técnicas miniaturizadas de amostragem passiva são ideais para o monitoramento ambiental desses compostos, pois são mais sensíveis às variações temporais dos níveis de poluentes-alvo em comparação com os métodos tradicionais de amostragem e requerem pequenas quantidades de material para fornecer informações estatisticamente significativas. Este estudo mostra o desenvolvimento de uma nova fibra de extração, utilizando polidimetilsiloxano (PDMS) como fase extratora, para um dispositivo de amostragem passiva para análise de HPAs e derivados em água. A pesquisa focou na análise do perfil de captação da amostragem passiva na região de equilíbrio, examinando as características e padrões desta área específica. A fibra foi caracterizada por análise termogravimétrica (TG e DTG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmando a presença de PDMS. Validou-se um novo método de separação e determinação de 16 HPAs, 4 nitro-HPAs e 4 oxi-HPAs, usando GCxGC/Q-TOFMS/MS. Os resultados mostraram que as figuras de mérito avaliadas estavam adequadas para análise ambiental de HPAs e derivados. Os coeficientes de determinação encontrados eram superiores a 0,90; os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) ficaram nas faixas de 0,07 ng L⁻¹ a 1,50 ng L⁻¹ e 0,33 ng L⁻¹ a 6,65 ng L⁻¹, respectivamente; a recuperação variou entre 72% e 117%; e a precisão intradia e interdia variando de 1% a 20%. Os amostradores foram calibrados no laboratório, com tempos de exposição para análise na região do equilíbrio variando de 3 a 10 dias e taxas de amostragem de 1,05 mL d⁻¹ a 7,85 mL d⁻¹. Os coeficientes de partição entre PDMS e água também foram avaliados, apresentando valores de logaritmo que variaram de 2,78 a 5,98. As fibras foram aplicadas na análise de amostras reais de água, demonstrando alta capacidade. Os dispositivos de amostragem passiva (PSD) ainda serão verificados in loco. Destaca-se que o procedimento apresentado é inovador em relação à determinação de HPAs e derivados em água.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Nitro-HPAs. Oxi-HPAs. Águas Superficiais. Amostragem Passiva. PDMS. GCxGC.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), as well as their nitrated (nitro-PAHs) and oxygenated (oxi-PAHs) derivatives, are widely studied substances due to their harmful health effects. They are broadly distributed in aquatic environments as a complex mixture and are quite persistent due to their low solubility. Miniaturized passive sampling techniques are ideal for environmental monitoring of these compounds, as they are more sensitive to temporal variations of target pollutant levels compared to traditional sampling methods and require small amounts of material to provide statistically significant information. This study presents the development of a new extraction fiber, using polydimethylsiloxane (PDMS) as the extracting phase, for a passive sampling device for PAHs and derivative analysis in water. The research focused on the analysis of the passive sampling capture profile in the equilibrium region, examining the characteristics and patterns of this specific area. The fiber was characterized by thermogravimetric analysis (TG and DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), confirming the presence of PDMS. A new separation and determination method for 16 PAHs, 4 nitro-PAHs, and 4 oxi-PAHs was validated using GCxGC/Q-TOFMS/MS. The results showed that the evaluated figures of merit were adequate for environmental analysis of PAHs and derivatives. The determination coefficients found were above 0.90; the detection (LOD) and quantification (LOQ) limits ranged from 0.07 ng L⁻¹ to 1.50 ng L⁻¹ and 0.33 ng L⁻¹ to 6.65 ng L⁻¹, respectively; recovery ranged between 72% and 117%; and intra and interday precision varying from 1% to 20%. Samplers were calibrated in the lab, with exposure times for analysis in the equilibrium region ranging from 3 to 10 days and sampling rates from 1.05 mL d⁻¹ to 7.85 mL d⁻¹. The partition coefficients between PDMS and water were also evaluated, presenting logarithm values ranging from 2.78 to 5.98. The fibers were applied in the analysis of real water samples, demonstrating high capacity. The passive sampling devices (PSD) will still be verified in loco. It is noteworthy that the presented procedure is innovative in relation to the determination of PAHs and derivatives in water.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Nitro-PAH. Oxi-PAH. Surface Waters. Passive Sampling. PDMS. GCxGC.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FÓRMULAS ESTRUTURAIS PLANAS DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS	27
FIGURA 2. ESTRUTURA MOLECULAR DOS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS DOS HPAS ESTUDADOS.....	29
FIGURA 3. COMPARATIVO ENTRE OS TIPOS DE AMOSTRAGEM E A CONCENTRAÇÃO REAL DE POLUENTES NO MEIO AQUOSO	40
FIGURA 4. PERFIL DE CAPTAÇÃO DOS ANALITOS PELOS AMOSTRADORES PASSIVOS	42
FIGURA 5. ESTRUTURA DO PDMS	49
FIGURA 6. MODULAÇÃO DE LOOP DE JATO DUPLO EM GCXGC: (A) OS COMPOSTOS NÃO RESOLVIDOS NA PRIMEIRA DIMENSÃO (¹ D) SÃO RETIDOS PELO JATO FRIO; (B) A ORTOGONALIDADE PROPORCIONA A SEPARAÇÃO DESSES COMPOSTOS; (C) O JATO FRIO CAPTURA NOVAMENTE OS COMPOSTOS, REDUZINDO A LARGURA DA BANDA E AUMENTANDO A RESOLUÇÃO; E (D) ESTA MELHORIA NA RESOLUÇÃO PODE SER CLARAMENTE OBSERVADA NA ANÁLISE FINAL.....	52
FIGURA 7. PROCESSO DE GERAÇÃO DOS DIAGRAMAS POR GCXGC.....	53
FIGURA 8. MODELO DE UM DIGRAMA COM ESTRUTURAÇÃO [98].....	55
FIGURA 9. PROCESSO DE PRODUÇÃO DA FIBRA DE EXTRAÇÃO PP-PDMS.....	64
FIGURA 10. FIBRA DE POLIPROPILENO OCA E POROSA COM REVESTIMENTO INTERNO DE PDMS	64
FIGURA 11. MOLDE DE TEFLON PARA PROCESSO DE CURA DO PDMS.....	65
FIGURA 12. PROCESSO DE PRODUÇÃO DA FIBRA DE EXTRAÇÃO PDMS.....	66
FIGURA 13. FOTO DA FIBRA DE PDMS COM AMPLIAÇÃO 06 VEZES	66
FIGURA 14. FRASCOS COM IDENTIFICAÇÃO E TIPO DE FIBRA ARMAZENADO.....	67
FIGURA 15. IMAGEM DO ESQUEMA DE MONTAGEM DO AMOSTRADOR PASSIVO UTILIZADO....	68
FIGURA 16. SISTEMA GCXGC/Q-TOFMS/MS.....	70
FIGURA 17. ESQUEMAS (A) DO PROCESSO DE LIMPEZA DAS FIBRAS, (B) DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO E (C) DO PROCESSO DE DESSORÇÃO	74
FIGURA 18. ESTRUTURA PARA CALIBRAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO.....	79
FIGURA 19. ESPECTROS OBTIDOS NA FTIR DA FIBRA DE PDMS	85
FIGURA 20. CURVA DE TG E DTG PARA O PDMS	87
FIGURA 21. MICROGRAFIAS PARA A FIBRA DE PDMS NAS MAGNITUDES DE 20X, 50X E 100X, RESPECTIVAMENTE.....	89

FIGURA 22. GRÁFICO APRESENTANDO OS RESULTADOS MÉDIOS E DESVIO PADRÃO PARA O ESTUDO DE COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE EXTRAÇÃO DAS FIBRAS PRODUZIDAS EM LOTES DISTINTOS. (N=3).....	90
FIGURA 23. COMPARAÇÃO DOS VOLUMES DE PICO DOS ANALITOS EXTRAÍDOS DOS DOIS LOTES DE FIBRA ATRAVÉS DO TESTE T PAREADO.	91
FIGURA 24. DIAGRAMA DE CORES RESULTANTE DA COMBINAÇÃO DAS COLUNAS ¹ D-HP-5MS E ² D-RXI-17SIL MS (EIXO X – MIN/EIXO Y – s).....	93
FIGURA 25. DIAGRAMA DE CORES PARA HPAs E DERIVADOS USANDO A COMBINAÇÃO DAS COLUNAS ¹ D HP-5MS E ² D BP-10 (EIXO X – MIN/EIXO Y – s).....	94
FIGURA 26. DIAGRAMA DE CORES PARA HPAs E DERIVADOS USANDO A COMBINAÇÃO DAS COLUNAS ¹ D HP-5MS E ² D DB-17H	95
FIGURA 27. ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS EXTRAÇÕES DE HPAs E DERIVADOS COM AS FIBRAS DE PDMS E PP_PDMS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO (N=3)	97
FIGURA 28. DIAGRAMA DE CORES OBTIDO APÓS CICLO DE LIMPEZA DAS FIBRAS DE PDMS ..	99
FIGURA 29. GRÁFICO DE PARETO OBTIDO ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FRAZIONÁRIO REALIZADO PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS (1) TEMPERATURA DE DESSORÇÃO, TEMPO (2) EXTRAÇÃO E (3) DESSORÇÃO E (4) NÍVEL DE AGITAÇÃO, NA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DE HPAs E SEUS DERIVADO.....	101
FIGURA 30. MÉTODO ANALÍTICO DE EXTRAÇÃO OTIMIZADO. TEMPO DE EXTRAÇÃO (A) = 60 MIN, AGITAÇÃO (B) = 140 RPM, TEMPERATURA DO ULTRASSOM (C) = 80 °C E TEMPO NO ULTRASSOM (D) = 2 MIN	102
FIGURA 31. SUPERFÍCIE DE CONTORNOS (ESQUERDA) E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (DIREITA) DO MODELO ESPECIAL QUADRÁTICO <i>SIMPLEX LATTICE</i> {3,3}.....	104
FIGURA 32. PROPORÇÃO DA MISTURA DE EXTRAÇÃO, PARA VOLUME FINAL DE 1500,0 mL .	105
FIGURA 33. GRÁFICO DE LINEARIDADE REFERENTE AS PRIMEIRAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS	107
FIGURA 34. RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE LOG K _{ow} E LOG MÉDIO K _{sw} . EM AZUL OS VALORES ENCONTRADOS NESSE ESTUDO E EM CINZA VALORES DA LITERATURA (CONFORME TABELA 22)	118
FIGURA 35. PERFIS DAS CURVAS DE AQUISIÇÃO NO PROCESSO DE CALIBRAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS	119
FIGURA 36. PONTOS DE COLETA DE ÁGUA PARA SIMULAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA....	123
FIGURA 37. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO NAFTALENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	141

FIGURA 38. ESPECTRO DE MASSAS DO NAFTALENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	141
FIGURA 39. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO ACENAFTILENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	142
FIGURA 40. ESPECTRO DE MASSAS DO ACENAFTILENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	142
FIGURA 41. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO ACENAFTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	143
FIGURA 42. ESPECTRO DE MASSAS DO ACENAFTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	143
FIGURA 43. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO FLUORENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	144
FIGURA 44. ESPECTRO DE MASSAS DO FLUORENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	144
FIGURA 45. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 9-FLUORENONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	145
FIGURA 46. ESPECTRO DE MASSAS DO 9-FLUORENONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	145
FIGURA 47. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO FENANTRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	146
FIGURA 48. ESPECTRO DE MASSAS DO FENANTRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	146
FIGURA 49. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	147
FIGURA 50. ESPECTRO DE MASSAS DO ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	147
FIGURA 51. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 9,10-ANTRAQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	148
FIGURA 52. ESPECTRO DE MASSAS DO 9,10-ANTRAQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	148
FIGURA 53. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	149
FIGURA 54. ESPECTRO DE MASSAS DO FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	149
FIGURA 55. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 2-METILANTRAQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	150
FIGURA 56. ESPECTRO DE MASSAS DO 2-METILANTRAQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	150
FIGURA 57. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 2-NITROFLUORENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	151
FIGURA 58. ESPECTRO DE MASSAS DO 2-NITROFLUORENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	151
FIGURA 59. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	152
FIGURA 60. ESPECTRO DE MASSAS DO PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE</i>	152

FIGURA 61. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 9-NITROANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	153
FIGURA 62. ESPECTRO DE MASSAS DO 9-NITROANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	153
FIGURA 63. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO BENZO(A)ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	154
FIGURA 64. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZO(A)ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	154
FIGURA 65. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO CRISENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	155
FIGURA 66. ESPECTRO DE MASSAS DO CRISENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	155
FIGURA 67. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 3-NITROFLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	156
FIGURA 68. ESPECTRO DE MASSAS DO 3-NITROFLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	156
FIGURA 69. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 1-NITROPIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	157
FIGURA 70. ESPECTRO DE MASSAS DO 1-NITROPIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	157
FIGURA 71. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO 5,12-NAFTACENOQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	158
FIGURA 72. ESPECTRO DE MASSAS DO 5,12-NAFTACENOQUINONA. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	158
FIGURA 73. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO BENZO(B)FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	159
FIGURA 74. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZO(B)FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	159
FIGURA 75. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO BENZO(K)FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	160
FIGURA 76. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZO(K)FLUORANTENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	160
FIGURA 77. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO BENZO(A)PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	161
FIGURA 78. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZO(A)PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	161
FIGURA 79. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO INDENO(123CD)PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	162
FIGURA 80. ESPECTRO DE MASSAS DO INDENO(123CD)PIRENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	162
FIGURA 81. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO DIBENZO(AH)ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i>	163
FIGURA 82. ESPECTRO DE MASSAS DO DIBENZO(AH)ANTRACENO. <i>SOFTWARE: GC IMAGE.</i> ..	163

FIGURA 83. DIAGRAMA DE CORES DOS ÍONS EXTRAÍDOS DO BENZO(GHI)PERILENO. <i>SOFTWARE:</i> <i>GC IMAGE.</i>	164
FIGURA 84. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZO(GHI)PERILENO. <i>SOFTWARE:</i> <i>GC IMAGE</i>	164

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. NOME, ABREVIACÃO, FÓRMULA EMPÍRICA, MASSA MOLAR, NÚMERO CAS E AS PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS E SEUS DERIVADOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO [27]	31
TABELA 2. VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS EM $\mu\text{G L}^{-1}$ PARA HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS DOS PRINCIPAIS ÓRGÃOS REGULAMENTADORES MUNDIAIS E DO BRASIL [25,39–42].....	34
TABELA 3. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE HPAS	57
TABELA 4. CONCENTRAÇÕES DOS HPAS NA SOLUÇÃO ESTOQUE.....	59
TABELA 5. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE HPAS PARA A CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS.....	60
TABELA 6. CONCENTRAÇÕES DOS DERIVADOS DOS HPAS NA SOLUÇÃO ESTOQUE.....	61
TABELA 7. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS DOIS GRUPOS DE DERIVADOS DE HPAS PARA A CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS	61
TABELA 8. FASES ESTACIONÁRIAS E DIMENSÕES DAS COLUNAS EMPREGADAS	71
TABELA 9. CONDIÇÕES DO SISTEMA GCxGC/Q-TOFMS/MS.....	72
TABELA 10. ÍONS UTILIZADOS NA QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS HPAS E SEUS DERIVADOS.....	73
TABELA 11. VARIÁVEIS E SEUS RESPECTIVOS NÍVEIS AVALIADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^{4-1}_{IV}	75
TABELA 12. EXPERIMENTOS REALIZADOS NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	76
TABELA 13. SOLVENTES UTILIZADOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DA FIBRA DE PDMS.....	77
TABELA 14. EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO DE MISTURAS.....	77
TABELA 15. CONJUNTOS DE COLUNAS UTILIZADAS NO SISTEMA GCxGC	93
TABELA 16. TEMPOS DE RETENÇÃO DAS DUAS DIMENSÕES ¹ D-HP-5MS E ² D-RXI-17SIL MS, DETERMINADOS PARA OS HPAS E SEUS DERIVADOS ESTUDADOS	96
TABELA 17. EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO 2^{4-1}_{IV} COM SUAS RESPECTIVAS RESPOSTAS	100
TABELA 18. RESPOSTA GERADA DO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DA MISTURA EXTRATORA PELO PLANEJAMENTO SIMPLEX LATTICE {3,3}	103
TABELA 19. NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO (NG L^{-1}) DA PRIMEIRA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA OS 3 GRUPOS DE ANALITOS	107

TABELA 20. NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA HPAS E DERIVADOS	108
TABELA 21. COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2), E FAIXA DE TRABALHO DOS MODELOS LINEARES DOS 24 ANALITOS	108
TABELA 22. LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA CADA ANALITO EM MATRIZ DE ÁGUA MINERAL.....	110
TABELA 23. VALORES DE RSD PARA PRECISÃO INTRA E INTERDIA EM TRÊS SOLUÇÕES DIFERENTES PARA CADA COMPOSTO.....	111
TABELA 24. ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO AVALIADOS EM TRÊS NÍVEIS DISTINTOS DE CONCENTRAÇÃO.....	112
TABELA 25. RESUMOS DAS PRINCIPAIS FIGURAS DE MÉRITO AVALIADAS.....	113
TABELA 26. COMPARAÇÃO DOS DADOS ENCONTRADOS NESSA PESQUISA COM A LITERATURA	114
TABELA 27. COEFICIENTES DE PARTIÇÃO AMOSTRADOR-ÁGUA PARA HPAS E DERIVADOS ESTUDADOS	115
TABELA 28. VALORES DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO PDMS-ÁGUA (K_{sw}) DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE E DESCRITOS NA LITERATURA [36,172–174]	116
TABELA 29. PARÂMETROS DETERMINADOS DURANTE O PROCESSO DE CALIBRAÇÃO COM AS FIBRAS DE PDMS. TAXAS DE AMOSTRAGEM (R_s), TEMPOS DE AMOSTRAGEM E CONCENTRAÇÃO MÉDIA NA ÁGUA	120
TABELA 30. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA EM FONTES HÍDRICAS COM O AMOSTRADOR DESENVOLVIDO. HPAS DETECTADOS E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO ($ng L^{-1}$)	124

LISTA DE ABREVIATURAS

1DGC -	Cromatografia gasosa unidimensional
1t_r -	Tempo de retenção primeira dimensão
1D -	Coluna capilar da primeira dimensão
2t_r -	Tempo de retenção segunda dimensão
2D -	Coluna capilar da segunda dimensão
2DGC -	Cromatografia gasosa bidimensional
ANOVA -	Acrônimo em inglês para Análise de variância (<i>Analysis of variance</i>)
ANVISA -	Agência nacional de vigilância sanitária
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs -	Compostos orgânicos voláteis
d.i. -	Diâmetro interno
d.f. -	Espessura de filme de fase estacionária
FE -	Fase Estacionária
FTIR -	Acrônimo em inglês para Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared</i>)
GC/MS -	Do inglês <i>Gas Chromatography with Mass Spectrometry</i> (Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massa)
GCxGC -	Cromatografia a gás bidimensional abrangente
HF -	Acrônimo em inglês para Fibra oca (<i>Hollow Fiber</i>)
HF-LPME -	Acrônimo em inglês para Microextração em fase líquida com fibra oca (<i>Hollow fiber liquid phase microextraction</i>)
IUPAC -	Acrônimo em inglês para União internacional de química pura e aplicada (<i>International union of pure and applied chemistry</i>)
IV -	Infravermelho
K_{ow} -	Coefficiente de partição octanol/água
K_{sw} -	Coefficiente de partição amostrador/água
L -	Comprimento de coluna
LLE -	Acrônimo em inglês para extração líquido-líquido (<i>Liquid-liquid extraction</i>)
LOD -	Limite de detecção
LOQ -	Limite de quantificação
ms -	Milissegundo

n -	Capacidade de pico
NIST -	National Institute of Standards and Technology
PM -	Período de modulação
PP -	Polipropileno
PPHF -	Acrônimo em inglês para Fibra oca de polipropileno (<i>Polypropylene hollow fiber</i>)
PRC(s) -	Acrônimo em inglês para Composto de referência de alta performance (<i>Performance reference compound</i>)
PSDs -	Acrônimo em inglês para Amostradores passivos (<i>passive sampling devices</i>)
Rs -	Taxa de amostragem
SPME -	Acrônimo em inglês para microextração em fase sólida (<i>Solid phase microextraction</i>)
TG -	Acrônimo em inglês para Análise Termogravimétrica (<i>Termogravimetric Analysis</i>)
t_r -	Tempo de retenção
U. S. EPA -	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO -	Do inglês <i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 OBJETIVOS GERAIS	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	26
2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS	30
2.3 TOXICIDADE DOS HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS...	33
2.4 HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS NOS CORPOS D'ÁGUA	33
2.4.1 <i>Legislação para HPAs e seus Derivados Nitrados e Oxigenados em Água</i>	33
2.4.2 <i>Técnicas de Extração, Separação, Detecção e Quantificação aplicadas para determinação de HPAs e seus Derivados Nitrados e Oxigenados em águas superficiais</i>	35
2.5 TIPOS DE AMOSTRAGEM.....	36
2.5.1 <i>Amostragem Convencional</i>	36
2.5.2 <i>Amostragem passiva</i>	37
2.5.3 <i>Modelagem e calibração dos amostradores passivos em águas</i>	44
2.6 PROCESSO DE EXTRAÇÃO	47
2.6.1 <i>PDMS - Polidimetilsiloxana</i>	48
2.7 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	50
2.7.1 <i>Fundamentos de operação da GCxGC</i>	50
2.7.2 <i>Sistemas de Modulação</i>	50
2.7.3 <i>Atributos Relevantes em GCxGC</i>	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 PADRÕES	57
3.1.1 <i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)</i>	57
3.1.2 <i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (nitro-HPAs)</i>	57
3.1.3 <i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (oxi-HPAs)</i>	58
3.1.4 <i>Alcanos</i>	58

3.1.5 Solventes.....	58
3.2 SOLUÇÕES PADRÃO	59
3.2.1 Solução de HPAs para a construção da curva analítica	59
3.2.2 Solução de nitro-HPAs e oxi-HPAs para a construção da curva analítica.....	60
3.2.3 Solução de alcanos saturados (C7-C40) para cálculo dos índices de retenção.....	62
3.3 CONSUMÍVEIS.....	62
3.3.1 Polidimetilsiloxana PDMS.....	62
3.3.1.1 Microfibra oca e porosa de polipropileno revestida internamente com PDMS (PP-PDMS).....	62
3.3.1.2 Fibra de PDMS	64
3.3.2 Análise da consistência reprodutiva das fibras em lotes variados	67
3.3.3 Microfibra oca e porosa de polipropileno PPHF.....	68
3.3.4 Dispositivo de amostragem passiva	68
3.3.5 Água ultrapura	68
3.4 INSTRUMENTAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	69
3.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	69
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA) e diferencial (DTA)	69
3.4.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	69
3.5.1 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	69
3.5.2 Colunas capilares.....	71
3.5.3 Câmeras de injeção - Liners	71
3.5.4 Condições cromatográficas	71
3.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO	73
3.6.1 Otimização do processo de dessorção	74
3.6.2 Otimização da solução de dessorção.....	76
3.7 SISTEMAS DE CALIBRAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO	78
3.7.1 Efeito da taxa de fluxo das bombas.....	80
3.8 CURVAS ANALÍTICAS	80
3.8.1 Seletividade	81
3.8.2 Linearidade	81
3.8.3 Limites de Detecção e Quantificação.....	82
3.8.4 Precisão – Repetibilidade e Precisão intermediária	82
3.8.5 Recuperação.....	83
3.9 LIMPEZA DAS VIDRARIAS	84

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PDMS UTILIZADO	85
4.1.1 Espectroscopia na Região do infravermelho	85
4.1.2 Análise Termogravimétrica.....	86
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	88
4.1.4 Estudo do processo de produção das fibras em relação a capacidade de extração dos HPAs.....	89
4.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAS E SEUS DERIVADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	91
4.2.1 Seleção das colunas cromatográficas para a análise de HPAs e seus derivados por GCxGC.....	91
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A CAPACIDADE DE EXTRAÇÃO DOS HPAS E SEUS DERIVADOS ENTRE AS DUAS FIBRAS PRODUZIDAS.....	96
4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	98
4.4.1 Avaliação do efeito memória	98
4.4.2 Extração	99
4.4.3 Solução extratora.....	102
4.5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PELO ESTUDO DAS FIGURAS DE MÉTODO	105
4.5.1 Linearidade	106
4.5.3 Repetibilidade e Precisão intermediária.....	111
4.5.4 Recuperação.....	111
4.6 CALIBRAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO	115
4.6.1 Determinação dos coeficientes de partição	115
4.6.2 Determinação das taxas de amostragem passiva	119
5 APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS	122
6 CONCLUSÃO	126
REFERÊNCIAS	128
APÊNDICE 1	141

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) formam uma classe de compostos apresentando dois ou mais anéis aromáticos fundidos sem substituintes. eles são oriundos de fontes naturais e antropogênicas [1]. As fontes dos HPAs podem ser subdivididas em duas classes: petrogênicas e pirogênicas. A classe petrogênica tem origem nas atividades petrolíferas, incluindo desastres de petróleo, derramamentos e poluição de locais industriais e refinarias. A classe pirogênica inclui HPAs de alta massa molar produzidos a partir de processos de combustão incompleta, advindos principalmente de emissões veiculares, de atividades industriais, de queima do tabaco, da incineração e de erupções vulcânicas [2].

A atmosfera é o meio mais importante de dispersão dos HPAs além de receber a maior parte da carga ambiental desses compostos. Na atmosfera os HPAs são encontrados na fase gasosa e adsorvidos no material particulado (MP). Os HPAs atmosféricos são continuamente depositados no solo por meio de processos de deposição seca ou úmida, sendo que corpos hídricos também podem ser contaminados pela deposição seca e úmida.

A água é essencial para toda a vida na Terra e, com o crescimento contínuo das populações e economias, a necessidade de água doce limpa é imperativa [3], mas, com urbanização e industrialização intensas, um grande volume de águas residuais domésticas, agrícolas e industriais é produzido. No entanto, os processos tradicionais de tratamento de efluentes não são projetados para remover todos os poluentes, especialmente os poluentes orgânicos persistentes (POPs) e contaminantes emergentes (PEs) [4]. Essa contaminação pode se estender a toda biota [5].

A maioria dos HPAs tem alta hidrofobicidade e, portanto, são propensos a serem adsorvidos nos sólidos suspensos ou sedimentos das águas superficiais [4]. Além do mais, HPAs de baixo e moderado peso molecular (2 a 4 anéis) foram encontrados em abundância na fase aquosa, levando a um alto risco ambiental [6].

A Agência de Proteção Ambiental Americana (*Environmental Protection Agency-United States of America- EPA-USA*) considera 16 HPAs como poluentes prioritários. A lista de prioridades não é uma lista de substâncias mais tóxicas, mas uma lista baseada em uma combinação da frequência de ocorrência do HPA e sua toxicidade [7].

Os estudos de contaminação devem incluir os derivados oxigenados (oxi-HPAs) e nitrados (nitro-HPAs) dos HPAs devido a maior toxicidade desses derivados em relação aos próprios HPAs [8]. A mutagenicidade e carcinogenicidade dos nitro-HPAs podem ser maiores em relação aos HPAs de origem, enquanto os oxi-HPAs têm sido sugeridos como um grupo chave na formação de espécies reativas de oxigênio e assim causarem danos oxidativos no ácido desoxirribonucleico e nas proteínas [9].

A avaliação da contaminação de recursos hídricos é geralmente feita através da amostragem convencional, que consiste na coleta pontual de amostras de água para sua posterior análise laboratorial. Este tipo de amostragem consome tempo, recursos financeiros e não permite a detecção de episódios de contaminação durante um longo período. Por estas razões, nos últimos anos tem sido empregado métodos de amostragem passiva. Esta mudança permite uma melhor extração e concentração de contaminantes aquáticos que normalmente requereria várias coletas para serem detectados [10].

Diferentes tipos de amostradores passivos para análise de contaminantes orgânicos em águas têm sido descritos [11]. Entretanto muitos destes amostradores apresentam alto custo e requerem grandes quantidades de solventes para extração dos analitos após a coleta. Para superar estas limitações Valenzuela *et al.* (2019) [12] propuseram um dispositivo simples e de baixo custo para amostragem passiva utilizando microextração em fase líquida com fibra oca (*Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction – HF-LPME*). A LPME foi introduzida em 1999 por Pedersen-Bjegaard como um método que utiliza baixa quantidade de solvente, além de garantir uma boa seletividade, boa reprodutibilidade e eficiência de extração [13]. A técnica consiste na transferência dos analitos presentes em uma determinada amostra aquosa (solução doadora) para o interior de uma fibra porosa oca polimérica contendo um solvente acceptor que irá extrair os analitos. Após o tempo de extração uma alíquota do solvente acceptor é retirada e injetada no sistema cromatográfico.

O principal problema na análise de HPAs em várias matrizes é a sua existência em níveis de traços e ultra traços [14]. A cromatografia gasosa (GC) acoplada à espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*) [15] tem sido utilizada com frequência para este tipo de análise. Entretanto uma dificuldade que persiste em GC é a coeluição de compostos com propriedades semelhantes, como é o caso de HPAs e derivados. Uma alternativa é a utilização da

cromatografia bidimensional abrangente (GCxGC) [16], onde os picos de resposta dos compostos separados são espalhados em um plano bidimensional, em vez de ao longo de uma linha [17]. No sistema GCxGC são utilizadas duas colunas com seletividades diferentes, acopladas em série através de um modulador [18], aumentando significativamente a capacidade de pico e a resolução, o que melhora a sensibilidade de massa e gera cromatogramas tridimensionais estruturados [19].

O sistema GCxGC utilizado é ligado à um espectrômetro de massas do tipo quadruplo-tempo de voo (Q-TOFMS) e possui um modulador térmico refrigerado por nitrogênio líquido e apresenta uma alta taxa de aquisição de espectros (1 a 500 espectros por segundo) em uma ampla faixa de massas. É um equipamento de alta resolução apresentando 5 a 1000 U (unidade resolução de massa). Com o uso desta técnica, mesmo que a amostra contenha inúmeros compostos e que os analitos estejam no nível de ppb (partes por bilhão) ou mesmo ppt (partes por trilhão), o sistema possibilitará análises sem que ocorram coeluições com os interferentes [20].

Neste trabalho foi utilizada a amostragem passiva para coleta dos HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados em águas superficiais. As determinações foram feitas por GCxGC/Q-TOFMS/MS.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver um novo dispositivo para amostragem passiva de HPAs, oxi-HPAs e nitro-HPAs em águas superficiais utilizando polidimetilsiloxana (PDMS) como fase extratora inserida em uma fibra oca de microextração em fase líquida (LPME).

Desenvolver um método GCxGC/Q-TOFMS/MS para determinação de HPAs, oxi-HPAs e nitro-HPAs

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar os parâmetros da extração em fase líquida com fibra de PDMS, modo de extração, tempo de extração, temperatura na extração, agitação na extração e volume da fase acceptora;

- Determinar as condições de extração para o modo passivo utilizando PDMS como fase aceptora;
- Determinar as condições de análise utilizando GCxGC/Q-TOFMS/MS;
- Validar o método GCxGC/Q-TOFMS/MS para análise de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs;
- Avaliar o risco para a saúde ambiental utilizando o cálculo das concentrações de benzo(a)pireno equivalente.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPAs são compostos orgânicos que possuem duas ou mais estruturas de anéis aromáticos fundidos ou condensados. Eles contêm apenas carbono e hidrogênio, assim como outros hidrocarbonetos. Quando um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre se liga a eles, são chamados de compostos heterocíclicos. Nesse caso, um dos átomos de carbono do anel aromático é substituído pelo heteroátomo em questão [8,21].

Assim como o benzeno, vários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) possuem uma estrutura altamente estável e geométrica plana. Embora o naftaleno seja uma exceção, os demais HPAs não são produzidos comercialmente, uma vez que não apresentam aplicações práticas conhecidas. No entanto, alguns HPAs são encontrados em vários ambientes naturais e artificiais [7]. Os HPAs podem ser encontrados em diversas fontes de emissão, como na queima de combustíveis fósseis, em processos industriais, como a fabricação de alumínio, na produção de carvão, nas atividades de mineração, na produção de asfalto, na queima de madeira e em outros materiais orgânicos, além de serem encontrados em produtos derivados do petróleo, como em óleos lubrificantes e nos combustíveis. Eles também podem ser gerados naturalmente por processos de combustão em incêndios florestais e vulcões [1].

A partir da análise das estruturas dos HPAs, é possível obter informações sobre seus níveis de degradação, identificar suas possíveis fontes predominantes, e entender como esses compostos se comportam no meio ambiente.

HPAs com até três anéis aromáticos e substituintes alquílicos ou heteroátomos em sua estrutura são comumente oriundos de fontes petrogênicas [22]. Naftaleno, fenantreno e seus derivados alquilados são os principais tipos de HPAs encontrados no petróleo bruto [23].

Já aqueles com mais de três anéis aromáticos em sua estrutura e baixo grau de alquilação são predominantemente gerados durante a combustão e são chamados de pirogênicos [22]. Esses compostos são mais difíceis de serem biodegradados devido à sua alta interação com material particulado consolidado, que serve como uma barreira protetora contra a ação microbiana [24].

Apesar de já serem conhecidos mais de cem HPAs apenas 16 compostos são de especial interesse, pois foram classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela União Europeia como poluentes prioritários por sua toxicidade e persistência ambiental [25]. As estruturas destes HPAs prioritários estão apresentadas na figura 01.

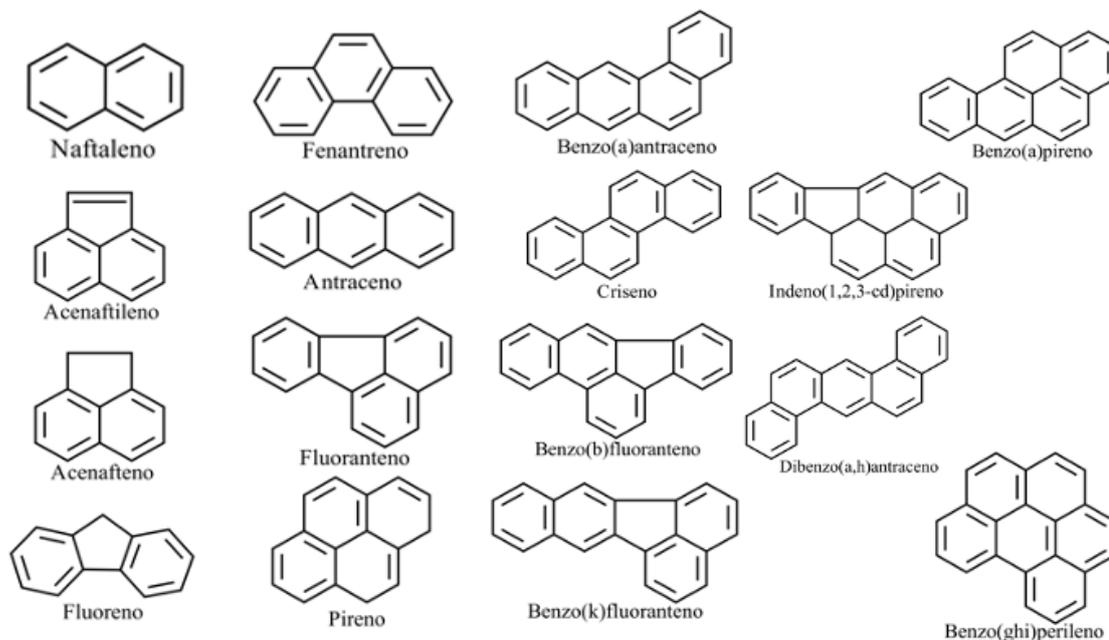


FIGURA 1. Fórmulas estruturais planas dos 16 HPAs prioritários

Os HPAs são compostos persistentes, pois podem permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo, afetando a saúde pública e o meio ambiente [5]. Além disso, embora a EPA tenha estabelecido padrões para esses HPAs, ainda há preocupações sobre a exposição a outros compostos do grupo de HPAs que podem ter efeitos negativos na saúde humana e no meio ambiente.

Os derivados nitrados e oxigenados dos HPAs são ainda mais tóxicos do que os próprios HPAs [26]. Isso ocorre porque a nitração e oxidação desses compostos aumentam sua reatividade química, o que pode levar a danos celulares e mutações no DNA. Além disso, os derivados nitrados e oxigenados dos HPAs têm maior capacidade de se acumular nos tecidos biológicos, aumentando ainda mais seu potencial de toxicidade [9].

A presença de oxi-HPAs em grandes quantidades requer um estudo cuidadoso para identificar os que possuem maior impacto na saúde ambiental. A 9,10-antraquinona se destaca por ser uma das quinonas mais voláteis, reativas e abundantes na atmosfera. Isso faz com que sejam consideradas como poluentes ambientais significativos, de acordo com Sousa e colaboradores, em 2016.

Outros oxi-HPAs que merecem destaque devido à frequência com que aparecem em estudos de análise da qualidade do ar incluem a 2-metilantraquinona, 5,12-naftacenoquinona e 9-fluorenona. Diversas pesquisas apontam para a relevância destes compostos, como as realizadas por Delgado-Saborit, Huang, Li, Wei, Lammel, Wnorowski e Charland entre 2013 e 2017 [8].

Em relação à presença de oxi-HPAs nos alimentos, encontram-se a 9,10-antraquinona e a 9-fluorenona em produtos como carnes, óleo vegetal, amendoim e pão frito, conforme pesquisa de Chen em 2014. Além disso, a 9,10-antraquinona também é usada como pesticida e seus resíduos podem ser detectados em alimentos não processados, segundo o relatório da União Europeia de 2014 [27].

O estudo escolheu selecionar a 2-metilantraquinona e a 5,12-naftacenoquinona para análise, apesar de não haver muitos relatos sobre essas substâncias na literatura. Isso ocorre porque existem indícios de que outros oxi-HPAs podem se formar nos alimentos, como sugerido por Chen e Hua em 2014 e 2016, respectivamente [28].

Quanto aos nitro-HPAs, são compostos que contêm pelo menos um grupo nitro no anel benzênico de um HPA, segundo Dimashki e colaboradores, 2000. O 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno e 3-nitrofluoranteno são comuns na emissão de veículos a diesel, como relata o IPCS, 2003. Essas substâncias foram encontradas em diversos alimentos e o 1-nitropireno é um indicador conhecido de emissão de diesel, de acordo com o IARC, 2012. O 9-nitroantraceno é outro nitro-HPA encontrado com frequência em material particulado e em alguns alimentos, de acordo com Schlemitz, Pfannhauser e Chen [29,30].

Por isso, estes quatro compostos foram selecionados para representar a classe dos nitro-HPAs neste estudo. Além disso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere que as agências reguladoras avaliem a presença de nitro-HPAs em fontes não emissoras, como os alimentos, de acordo com IPCS, 2003 [31].

Embora os estudos mencionados não se concentrem especificamente na ocorrência desses contaminantes nas águas, é importante ressaltar que este é um meio vital de dispersão desses poluentes. Os sistemas aquáticos são pontos críticos na distribuição e circulação de contaminantes ambientais, pois servem como vias de transporte e também como reservatórios dessas substâncias. Portanto, a escolha de focar nestes compostos específicos para esta pesquisa decorre do papel crucial que as águas desempenham no ciclo desses contaminantes no ambiente.

É fundamental incluir os derivados de HPAs em estudos de avaliação de risco ambiental e toxicológico. Os pesquisadores devem investigar os efeitos desses compostos em diferentes sistemas biológicos, incluindo células e animais, para entender melhor sua toxicidade e o mecanismo pelo qual causam danos às células. Esses estudos podem ajudar a estabelecer limites seguros de exposição humana aos derivados nitrados e oxigenados dos HPAs e desenvolver estratégias para minimizar os riscos associados à exposição a esses compostos.

A figura 02 mostra a estrutura dos nitro-HPAs e oxi-HPAs estudadas no presente trabalho.

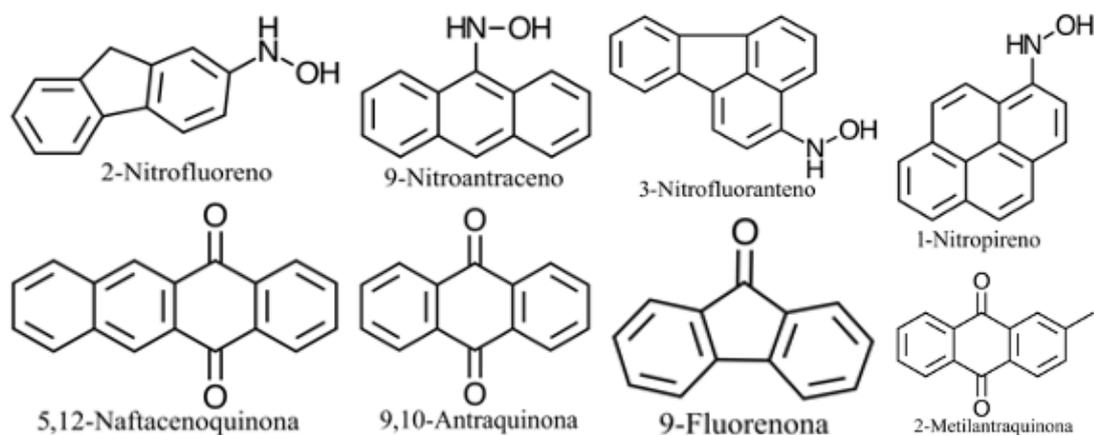


FIGURA 2. Estrutura molecular dos derivados nitrados e oxigenados dos HPAs estudados.

Portanto, a toxicidade dos HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados devem ser consideradas em estudos de avaliação ambiental e toxicológica para se desenvolver estratégias que minimizem os riscos associados à sua exposição.

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS

Devido à sua estrutura química, os HPAs possuem propriedades físico-químicas que influenciam seu comportamento no ambiente, sua toxicidade, e sua capacidade de se acumular nos organismos [8].

Os HPAs são compostos altamente hidrofóbicos e portanto, tendem a se acumular nas substâncias orgânicas de baixa polaridade presentes nos solos, sedimentos, e biota [32]. Além disso, a volatilidade dos HPAs aumenta com a diminuição do número de anéis aromáticos em sua estrutura, o que pode levar a uma maior propensão à dispersão atmosférica na fase de vapor [33]. Apesar de terem baixa solubilidade em água os HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados devem ser levados em consideração para avaliação da potabilidade das águas, devido a sua toxicidade e carcinogenicidade. Além disto os processos convencionais de tratamento de água não conseguem remover estes compostos [34].

Devido às suas características físico-químicas, como o elevado coeficiente de partição entre carbono orgânico e água (K_{OC}) e o alto coeficiente de partição entre octanol e água (K_{OW}) [35], os HPAs tendem a ser absorvidos pelos sedimentos e a se acumular em seres vivos de níveis tróficos inferiores que apresentam habilidades restritas para biotransformação [36]. Na tabela 1, estão apresentadas informações cruciais a respeito dos HPAs e seus respectivos derivados.

TABELA 1. Nome, abreviação, fórmula empírica, massa molar, número CAS e as principais propriedades físico-químicas dos HPAs e seus derivados utilizados neste trabalho [27]

Nome	Sigla	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	N. CAS	P (Pa), 25 °C	S (µg L ⁻¹) 25 °C	Log K _{ow}	PF (°C)	PE (°C)
Naftaleno	NA	C ₁₀ H ₈	128,17	91-20-3	10,4	31700,0	3,37	80,2	217,9
Acenaftileno	AcPy	C ₁₂ H ₈	152,19	208-96-8	8,9x10 ⁻¹	16100,0	4,00	92,0-93,0	279,0
Acenafteno	AcP	C ₁₂ H ₁₀	154,21	83-32-9	2,9x10 ⁻¹	3800,0	4,00	95,0	279,0
Fluoreno	FL	C ₁₃ H ₁₀	166,22	86-73-7	9,0x10 ⁻²	1900,0	4,18	116,5	295,0
Fenantreno	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178,23	85-01-8	1,6x10 ⁻²	45,0	4,57	100,0	340,0
Antraceno	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178,23	120-12-7	8,0x10 ⁻⁴	73,0	4,54	216,5	342,0
Fluoranteno	FLU	C ₁₆ H ₁₀	202,25	206-44-0	1,2x10 ⁻⁴	135,0	5,18	108,8	375,0
Pireno	PY	C ₁₆ H ₁₀	202,25	129-00-0	6,0x10 ⁻⁴	260,0	5,22	150,4	393,0
Banzo(a)antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,29	56-55-3	2,8x10 ⁻⁵	14,0	5,91	160,7	4000,0
Criseno	CRY	C ₁₈ H ₁₂	228,29	218-01-9	8,4x10 ⁻⁵	2,0	5,75	253,8	448,0
Benzo(b)fluoranteno	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	205-99-2	6,7x10 ^{-5 a}	1,6	6,04	168,3	481,0
Benzo(k)fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	207-08-9	1,3x10 ^{-8 a}	1,5	5,80	215,7	480,0

Nome	Sigla	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	N. CAS	P (Pa), 25 °C	S (µg L ⁻¹) 25 °C	Log K _{ow}	PF (°C)	PE (°C)
Benzo(a)pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,31	50-32-8	7,3x10 ⁻⁷	0,8	6,50	178,0	496,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276,33	193-39-5	1,3x10 ⁻⁸	0,3	6,58	163,6	536,0
Dizbenzo(a,h)antraceno	dBAn	C ₂₂ H ₁₄	278,35	53-70-3	1,3x10 ⁻⁸	0,2	6,50	266,6	524,0
Benzo(g,h,i)antraceno	BPe	C ₂₂ H ₁₂	276,33	191-24-2	1,4x10 ⁻⁸	0,6	7,10	278,3	545,0
2-Nitrofluoranteno	2-NITRO	C ₁₃ H ₉ NO ₂	211,22	607-57-8	5,9x10 ⁻⁴	216,0	3,97	156,0	375,0
9-Nitroantraceno	9-NITRO	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223,23	602-60-8	1,6x10 ⁻⁴	114,0	4,80	141,0	275,0
3-Nitrofluoranteno	3-NITRO	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,24	892-21-7	7,4 x10 ⁻⁶	19,5	5,00	158,0	-
1-Nitropireno	1-NITRO	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,25	5522-43-0	1,1 x10 ⁻⁵	11,8	4,69	155,0	472,0
9-Fluorenona	9-FLUO	C ₁₃ H ₈ O	180,20	486-25-9	7,6 x10 ⁻³	25300,0	3,58	75,0-86,0	341,0
9,10-Antraquinona	9,10-ANTQ	C ₁₄ H ₈ O ₂	208,20	84-65-1	1,5 x10 ⁻⁵	1350,0	3,39	269,0-288,0	376,0-377,0
2-Metilantraquinona	2-MAQ	C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222,20	84-54-8	9,8 x10 ⁻⁵	730,0	3,84	171,0-201,0	408,0
5,12-Naftacenoquinona	5,12-NPQ	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258,30	1090-13-7	5,6 x10 ⁻⁷	50,0	4,62	280,0-294,0	473,0

Fonte: Dos Santos (2020). (Adaptado pelo autor)

2.3 TOXICIDADE DOS HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS

Os HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados são altamente tóxicos e alguns são classificados como carcinogênicos. Além disso, eles podem afetar o sistema nervoso central, causando danos neurológicos e afetando o desenvolvimento cognitivo em crianças expostas [31,37]. A exposição a essas substâncias também pode levar a problemas respiratórios, incluindo asma e bronquite.

Foi constatado que dentre os HPAs examinados, o benzo(a)pireno é capaz de causar câncer em humanos, enquanto o benzo(a)antraceno e o benzo(b)fluoranteno apresentam potencial carcinogênico em seres humanos [37].

Em relação à toxicidade dos nitro-HPAs avaliados, verificou-se que o 2-nitropireno apresenta potencial mutagênico em bactérias. Além disso, o 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno foram classificados como possíveis agentes cancerígenos para humanos [31].

Embora haja uma quantidade limitada de pesquisas acerca da carcinogenicidade dos oxi-HPAs estudados neste trabalho, observou-se que a benzantrona exibiu genotoxicidade nos testes de Ames TA98 e TA100 [28], bem como atividade mutagênica em células humanas [38].

2.4 HPAS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS NOS CORPOS D'ÁGUA

2.4.1 Legislação para HPAs e seus Derivados Nitrados e Oxigenados em Água

Alguns países possuem regulamentações próprias para controlar a presença de HPAs em diferentes matrizes, tais como alimentos e água, estabelecendo limites máximos permitidos para essas substâncias. Em contrapartida, outros países seguem padrões internacionais para controlar a presença de HPAs em seus produtos. Além disso, esses órgãos regulatórios também estabelecem requisitos para o registro de produtos, autorizações de uso, restrições, monitoramento e valores máximos permissíveis (VMPs) dessas substâncias. Essas medidas visam proteger a saúde pública, uma vez que a exposição aos HPAs pode representar riscos

significativos para a saúde humana. A tabela 02 apresenta os compostos analisados nesta pesquisa, juntamente com os valores máximos permissíveis estabelecidos pelos órgãos regulatórios.

TABELA 2. Valores máximos permitidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados dos principais órgãos regulamentadores mundiais e do Brasil [25,39–42]

HPA	EPA US	Health Canada	OMS	NHMRC NRMMC	Conoma 357/2005 Classe I e II	Conoma 357/2005 Classe III
Naftaleno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Acenaftileno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Acenafteno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Fluoreno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Fenantreno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Antraceno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Fluoranteno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Pireno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Benzo(a)antraceno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Criseno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Benzo(b)fluoranteno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Benzo(k)fluoranteno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Benzo(a)pireno	0,20	0,04	0,70	0,01	0,05	0,70
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Dibenzo(a,h)antraceno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	0,05	N.E.
Benzo(g,h,i)pireleno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
2-Nitrofluoreno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
9-Nitroantraceno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
3-Nitrofluoranteno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
1-Nitropireno	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
9-Fluorenona	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
9,10-Antraquinona	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
2-Metil-antraquinona	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
5,12-Naftacenoquinona	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
N.E. Não estabelecido						

A ausência de VMPs, nas legislações apresentadas, para as concentrações de HPAs e seus derivados em água é um problema que requer maior atenção devido aos níveis elevados de risco à saúde humana quando da exposição a estas substâncias.

2.4.2 Técnicas de Extração, Separação, Detecção e Quantificação aplicadas para determinação de HPAs e seus Derivados Nitrados e Oxigenados em águas superficiais

Para realizar a análise cromatográfica quantitativa de compostos semi-voláteis em águas ambientais é necessário utilizar um método de extração e pré-concentração dos compostos antes da análise, conforme descrito por Coelho *et al.* (2008) [43]. As técnicas mais comuns para extração de HPAs em matrizes aquosas são a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE), ambas transferem os analitos da fase aquosa para um solvente orgânico. Posteriormente, o solvente pode ser evaporado para se obter um pequeno volume e, assim, concentrar os compostos e diminuir os limites de detecção, conforme mencionado em Gebara *et al.* (2013) [44].

Embora seja um método mais antigo e robusto, a LLE ainda é utilizada em análises de alta precisão, principalmente devido à facilidade de acesso aos materiais utilizados e aos baixos custos dos equipamentos. No entanto, a LLE requer um grande volume de amostra e o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, que são evaporados na concentração do analito e lançados na atmosfera, o que pode prejudicar o meio ambiente. Além disso, podem ocorrer emulsões, contaminação das vidrarias e perda do analito. As características de um bom solvente de extração incluem alta eficiência e seletividade na extração do analito, inércia e preferencialmente baixa toxicidade, além de apresentar uma densidade diferente da água para possibilitar uma separação clara das fases. Em geral, são utilizados solventes como n-hexano, tolueno, benzeno, diclorometano ou ciclohexano, conforme descrito por Manoli e Samara (1999) [45].

Em 1996, a EPA propôs dois métodos de LLE para analisar analitos semi-voláteis ou não-voláteis em água, sendo um contínuo e o outro em funil de separação. Até hoje, ambos os métodos são amplamente utilizados. Mais recentemente, Crini *et al.* (2015) [46] analisaram em níveis de ultratraços os 16 HPAs prioritários. Eles utilizaram a LLE para extrair os HPAs de águas de estações de tratamento industrial e municipal e em seguida analisaram as amostras por cromatografia a gás com detecção de espectrometria de massas (GC-MS/MS). Já Edokpayi *et al.* (2016) [47] utilizaram a LLE com os solventes diclorometano e hexano na proporção de 1:1 (v v⁻¹) para extrair os mesmos 16 HPAs prioritários de rios e estações de tratamento de águas residuais. As amostras foram posteriormente tratadas com um cartucho de SPE e analisadas por GC/MS.

A SPE tem sido amplamente utilizada para a extração de HPAs em amostras de água. Durante o processo, a amostra é direcionada para a fase estacionária, na qual os analitos são separados com base no grau de particionamento ou adsorção na fase sólida, conforme descrito por Manoli e Samara (1999) [45].

O primeiro registro do uso da extração em fase sólida SPE para separar HPAs de amostras de água foi relatado por Ogan *et al.* (1978) [48], os quais utilizaram uma coluna contendo C18 como fase estacionária para separar quatro HPAs (FL, PhE, BaP, BPe) em amostras de água potável. Após a separação, os compostos foram dessorvidos e posteriormente separados por cromatografia líquida com uma coluna C18. Desde então, a SPE vem sendo amplamente utilizada para esses fins. Sun *et al.* (2015) [49] identificaram os 16 HPAs prioritários utilizando a SPE e GC-FID em um reservatório na China, concluindo que existia um possível risco carcinogênico para os residentes locais. Além disso, Zhi *et al.* (2015) [50] e Vela *et al.* (2012) [51] também utilizaram a SPE para extrair esses compostos e posteriormente os analisaram por HPLC.

2.5 TIPOS DE AMOSTRAGEM

2.5.1 Amostragem Convencional

A amostragem convencional de água é uma técnica que consiste em coletar amostras pontuais de água de um determinado corpo de água, para análise posterior. Embora seja uma técnica amplamente utilizada em todo o mundo para monitorar a qualidade da água, ela enfrenta vários desafios [52].

Um dos principais desafios da amostragem convencional é a variabilidade espacial e temporal da qualidade da água. A qualidade da água pode variar consideravelmente em diferentes partes de um corpo de água, bem como ao longo do tempo, dependendo de fatores como a época do ano, o clima, as atividades humanas e a geografia local. Isso significa que uma amostra pode não ser representativa do corpo de água e pode não refletir com precisão a qualidade da água em um determinado momento [53].

Outro problema é a logística da coleta de amostras. A coleta de amostras de água em locais remotos ou de difícil acesso pode ser desafiadora, especialmente em condições climáticas adversas ou em áreas com infraestrutura limitada. Além disso, a amostragem convencional de

água pode ter custo elevado e demorada, exigindo equipamentos especializados e pessoal treinado para coletar e transportar as amostras [54].

Por fim, na amostragem convencional podem ocorrer perdas de alguns componentes principalmente por processos de degradação dos analitos, adsorção pelos frascos de coleta de amostras, e deterioração dos compostos durante o transporte e armazenamento [12].

Para minimizar esses efeitos, é importante usar frascos de coleta adequados para evitar a adsorção dos analitos e garantir o armazenamento e transporte das amostras para manter a integridade dos analitos [55]. Além disso, é importante minimizar o tempo entre a coleta da amostra e a análise para evitar a deterioração dos compostos.

A fim de superar esses desafios, novas técnicas de amostragem estão sendo propostas, como amostragem passiva e medidas em tempo real que podem ser mais eficientes na detecção e análise de contaminantes na água [11].

2.5.2 Amostragem passiva

A amostragem passiva pode ser utilizada para avaliar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. O uso de dispositivos passivos ou amostradores passivos, permite que os analitos sejam extraídos e pré-concentrados no próprio local de coleta sem a necessidade de fonte de energia externa, sem o uso de bombas, e sem a intervenção direta do operador. Esses dispositivos são frequentemente utilizados para coletar amostras de água subterrânea, onde o bombeamento pode interferir na composição das amostras [12,56].

A amostragem passiva pode ser uma opção viável para a análise de águas em situações em que o acesso ao local de coleta é difícil ou perigoso, ou em que o custo da coleta de amostras de água é elevado. No entanto, é importante lembrar que a amostragem passiva pode apresentar limitações e possíveis vieses, e que a seleção de pontos de amostragem e a frequência da coleta de amostras devem ser cuidadosamente planejadas para garantir a representatividade dos dados [12].

A utilização de dispositivos para amostragem passiva (PSD) teve início na década de 1970 com o objetivo de analisar poluentes presentes na atmosfera. Posteriormente, foram realizados

estudos para empregar amostradores em ambientes aquáticos, sendo que somente nos anos 80 foram publicados os primeiros resultados. Já para análises de solo e sedimentos, surgiram amostradores alguns anos mais tarde [57,58].

Em 1980, Byrne e Aylott foram os pioneiros na criação de um dispositivo simples para a amostragem de contaminantes orgânicos na água. O dispositivo consistia em um reservatório contendo um solvente orgânico não polar separado da água por membranas poliméricas não porosas. As membranas utilizadas incluíam celulose, cloreto de vinila, fluoreto de polivinilideno e politetrafluoroetileno [59].

Existem atualmente vários tipos de amostradores disponíveis no mercado para diferentes análises e matrizes ambientais. Eles se mostraram uma ferramenta importante na triagem, quantificação e monitoramento de contaminantes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente [11].

Para selecionar o amostrador mais adequado, é importante considerar vários fatores, incluindo as propriedades do contaminante e da matriz ambiental, a duração da amostragem, o objetivo da análise e o custo. Em alguns casos, é recomendável utilizar diferentes tipos de amostradores para obter uma compreensão mais completa das condições ambientais de um local específico. Essa abordagem pode ajudar a garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados da análise, permitindo a implementação de medidas efetivas para proteger a saúde humana e o meio ambiente [58].

A amostragem passiva oferece diversas vantagens em relação aos métodos convencionais, pois utiliza dispositivos pequenos, leves e fáceis de manusear. Esses dispositivos são projetados para serem insensíveis aos interferentes, enquanto são altamente sensíveis ao analito ou aos analitos. Essa abordagem pode ser extremamente útil quando o local de amostragem está longe do laboratório, pois esses dispositivos podem ser facilmente colocados no local a ser monitorado. Além da facilidade de manuseio e baixo custo, os amostradores passivos também permitem a redução no número de recolhas e análises de amostras necessárias, o que contribui significativamente para a diminuição do custo total dos programas de monitorização da qualidade das águas. Outra vantagem importante é a redução da decomposição da amostra durante o transporte e/ou armazenamento, o que pode afetar negativamente os resultados das

análises. Com os amostradores passivos, a amostra é coletada de forma mais gradual e contínua, o que minimiza a possibilidade de alterações na composição da amostra [60].

A figura 03 ilustra um comparativo entre diferentes métodos de amostragem de água: amostragem em tempo real, amostragem convencional, amostragem passiva na região de equilíbrio e amostragem passiva na região cinética. A amostragem convencional, que envolve a coleta de 7 amostras ao longo de um período de 14 dias, não reflete com precisão a concentração real de analitos na água. Isso ocorre porque essa abordagem não consegue captar episódios de contaminação que podem ocorrer durante o período de amostragem. Além disso, esse método é mais caro, já que requer múltiplas coletas.

Por outro lado, a amostragem passiva é mais próxima do valor real, pois considera a concentração média ponderada no tempo (*Time-Weighted Average - TWA*) durante o período de contato dos amostradores com a água [12,59], podendo ser classificada como cinética e de equilíbrio [58,61,62], conforme abordado no próximo tópico dessa dissertação. A amostragem passiva na região cinética é especialmente útil para amostragem em curtos períodos de tempo [54,63], quando se necessita de dados mais rápidos. Na imagem 3, amostragem passiva na região cinética reflete com precisão o valor real da concentração de analitos na água apenas durante os primeiros 6 dias do período de amostragem. Entretanto, esta abordagem não abrange todo o intervalo amostral, o que limita sua capacidade de fornecer uma representação completa das variações na qualidade da água ao longo do tempo.

A amostragem passiva na região de equilíbrio destaca-se como o método que melhor reflete a concentração real de analitos na água, uma vez que cobre a totalidade do período amostral. Essa abordagem oferece uma visão mais abrangente e precisa das variações na qualidade da água ao longo do tempo, em comparação com outras técnicas de amostragem.

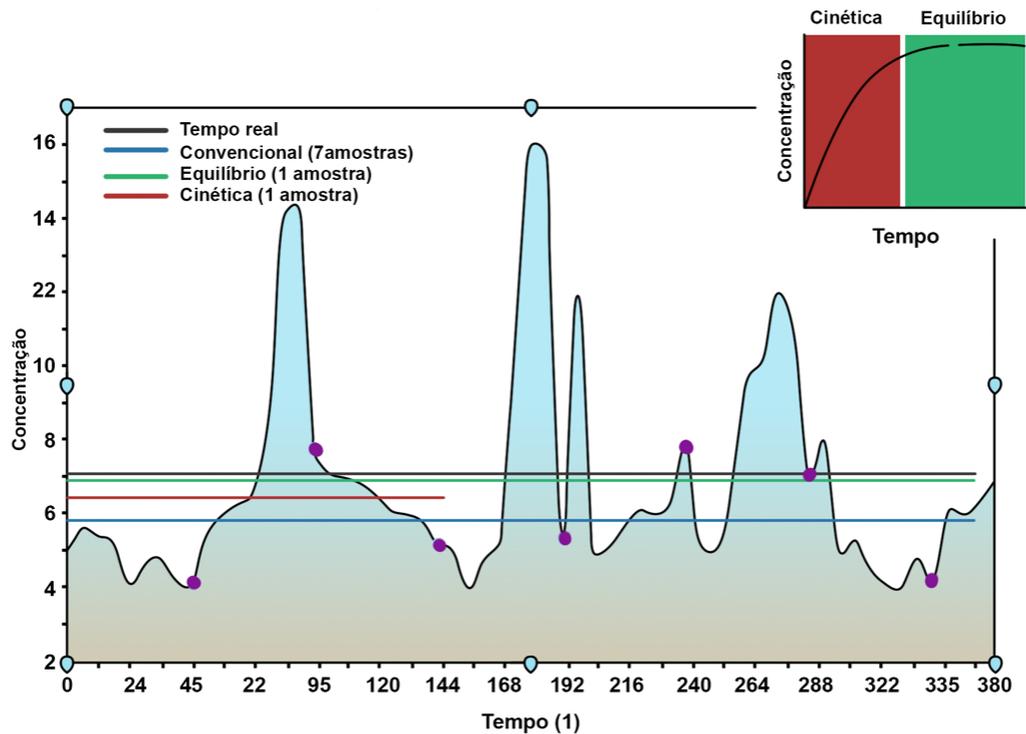


FIGURA 3. Comparativo entre os tipos de amostragem e a concentração real de poluentes no meio aquoso

Fonte: Menezes (2023). (Adaptado pelo autor)

Em resumo, a amostragem passiva é uma abordagem conveniente, eficiente e confiável para monitorar a presença de analitos em ambientes variados [56,60,64,65], proporcionando resultados mais precisos e confiáveis, e com menor custo [12].

Ao colocar dispositivos *in loco* para realizar amostragem, existem diversos fatores que devem ser considerados para a escolha do método de amostragem adequado para um determinado analito. Esses fatores incluem:

- i. Meio de amostragem, como ar, água, solo ou combinações desses, como sedimentos;
- ii. Propriedades químicas e físico-químicas do analito em questão;
- iii. Forma do analito, como ionizado ou adsorvido, e a concentração na amostra;
- iv. Tipo de medida necessária, se quantitativa ou qualitativa;
- v. Duração desejada da amostragem;
- vi. Variabilidade dos parâmetros ambientais próximos ao amostrador ou na amostra em que os amostradores são implantados;
- vii. Custo e disponibilidade de equipamentos e recursos necessários para a amostragem.

Na amostragem passiva ocorre a difusão por gradiente, o que permite capturar poluentes presentes no meio. Essa técnica se baseia no livre fluxo de moléculas do analito - por exemplo, em águas - para o meio de coleta, o chamado amostrador passivo, ao longo de um período de dias ou semanas. Esse processo ocorre de acordo com a primeira lei de Fick, que considera as forças diretivas de difusão e o potencial químico dos analitos nos dois meios. A fase receptora, presente no amostrador passivo, pode ser um solvente, uma resina polimérica ou um adsorvente poroso [52,65].

A primeira lei de Fick é uma lei fundamental da difusão de massa que descreve como uma substância se difunde de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. Essa lei é importante em muitos processos químicos e físicos, desde a difusão de moléculas de oxigênio nos pulmões até a difusão de íons em uma solução [66].

A lei de Fick pode ser expressa por meio da seguinte equação:

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{equação 01})$$

onde J é a taxa de fluxo de massa de uma substância, D é o coeficiente de difusão da substância, C é a concentração da substância e x é a distância entre as duas fases.

A taxa de fluxo de massa J é medida em unidades de massa por unidade de área por unidade de tempo, como $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$. O coeficiente de difusão D é uma medida da facilidade com que a substância se difunde em um meio, como um líquido ou gás. Ele é medido em unidades de comprimento²/tempo, como $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. A concentração C é medida em unidades de massa por unidade de volume, como kg m^{-3} . Finalmente, a distância x é medida em unidades de comprimento, como metros [67,68].

A equação 01 mostra que a taxa de fluxo de massa é diretamente proporcional ao gradiente de concentração, ou seja, a diferença na concentração da substância em duas regiões. Quanto maior for o gradiente de concentração, maior será a taxa de fluxo de massa. Além disso, a taxa de fluxo de massa é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão. Quanto maior for o coeficiente de difusão, maior será a taxa de fluxo de massa. Portanto pode-se prever a taxa de

fluxo de massa de uma substância com base em seu coeficiente de difusão e no gradiente de concentração.

Quando o dispositivo é exposto ao meio em que se deseja estudar o processo de difusão ocorre até que os potenciais químicos da substância que está sendo analisada no material adsorvente e na matriz da amostra alcancem o equilíbrio ou até que o período de amostragem seja concluído. Dependendo das características da barreira, da geometria do amostrador e do tempo de amostragem, um amostrador passivo pode operar em três regimes distintos: fase cinética (linear), fase pseudo-linear (curvilínea) ou fase de equilíbrio [11,64,65]. O funcionamento das fases de um amostrador passivo na captura dos analitos é representado na figura 04.

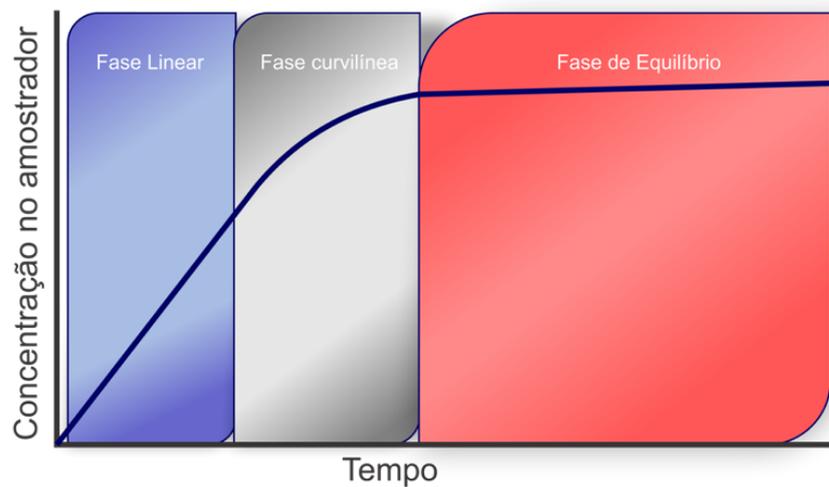


FIGURA 4. Perfil de captura dos analitos pelos amostradores passivos

Fonte: Valenzuela *et al.* (2019). (Adaptado pelo autor)

Na fase linear, a concentração dos analitos no amostrador é baixa e a taxa de difusão é alta. Nesta fase, a captura de analitos é proporcional ao tempo de exposição e à taxa de difusão e a taxa de dessorção dos analitos da fase receptora para a água é desprezível comparada à taxa de captura [52]. Isso significa que quanto maior o tempo de exposição e a taxa de difusão, maior será a quantidade de analitos captados pelo dispositivo. Na fase linear, a curva de captura é linear e pode ser descrita por uma equação matemática simples [69].

Na fase curvilínea, a concentração dos analitos no amostrador começa a aumentar e a taxa de difusão diminui. Nesta fase, a curva de captação perde a linearidade, indicando que a quantidade de analitos captados não aumenta na mesma proporção que o tempo de exposição [60,69]. Isso ocorre porque a quantidade de analitos que podem ser retidos pelo dispositivo é limitada. Além disso, a competição entre os analitos e o material adsorvente/absorvente também afeta a captação dos analitos.

Na fase de equilíbrio, a concentração dos analitos no amostrador atinge um ponto máximo e a taxa de difusão se estabiliza. Nesta fase, a quantidade de analitos captados pelo dispositivo não aumenta mais, pois o equilíbrio entre a taxa de difusão e a taxa de liberação dos analitos do material adsorvente/absorvente é alcançado [52]. Nessa fase, a curva de captação atinge um platô, indicando que a quantidade de analitos captados é constante.

Cada fase é influenciada pela concentração dos analitos no ambiente, pela taxa de difusão e pela interação entre os analitos e o material adsorvente/absorvente. O conhecimento dessas fases é fundamental para a escolha adequada dos dispositivos de amostragem e para a interpretação correta dos dados obtidos.

Embora os amostradores passivos apresentem algumas vantagens em relação aos amostradores ativos, como a simplicidade do processo e a redução do risco de contaminação cruzada, eles também têm algumas desvantagens [11,53].

Os amostradores passivos geralmente apresentam uma taxa de fluxo muito baixa, o que significa que eles podem levar um tempo relativamente longo para coletar uma amostra representativa da água. Isso pode ser um problema se houver mudanças significativas na concentração de contaminantes durante esse tempo [12,52,64,65].

A sensibilidade limitada é outra limitação dos amostradores passivos. Isso ocorre porque a quantidade de contaminante que é coletada depende da taxa de difusão do contaminante da água para o dispositivo de amostragem passiva. Isso pode levar a uma subestimação da concentração de contaminantes na água [52,65].

Os amostradores passivos não são adequados para todos os tipos de contaminantes. Eles são mais eficazes para capturar contaminantes orgânicos voláteis (COVs), mas têm uma eficiência limitada para contaminantes inorgânicos e alguns tipos de compostos orgânicos [65].

A eficácia dos amostradores passivos pode ser influenciada por fatores ambientais, como a temperatura e a velocidade da água. A difusão do contaminante do meio aquático para o dispositivo de amostragem passiva é fortemente influenciada por esses fatores [12].

Os amostradores passivos podem ser afetados por outros compostos presentes na água, como é o caso de HPAs e pesticidas que podem se acumular no dispositivo de amostragem e interferir com a detecção de outros compostos [64]. A interação dos analitos com as propriedades físicas e químicas do meio ambiente pode influenciar o regime de amostragem do dispositivo. Dessa forma, é possível que o equilíbrio seja atingido para alguns poluentes durante a amostragem em campo, enquanto para outros compostos pode não ser alcançado [70].

Calcular as taxas de amostragem passiva em água pode ser uma tarefa desafiadora devido à complexidade do processo de difusão do contaminante da água para o dispositivo de amostragem passiva e à interferência de outros compostos. A seleção cuidadosa do dispositivo de amostragem, do tempo de exposição e da localização da amostragem pode ajudar a garantir um resultado robusto e confiável [53,60]. Determinar com precisão a taxa de amostragem pelo método de calibração, seja em laboratório ou no campo, é uma dificuldade que pode afetar a aplicação quantitativa do amostrador, sendo necessários mais estudos para avaliar a capacidade de detectar variações na concentração e validar o uso de compostos de desempenho e referência [64,71,72]. Tal fato pode dar margem à dúvida quanto à aplicação quantitativa do amostrador.

2.5.3 Modelagem e calibração dos amostradores passivos em águas

A modelagem de calibração de amostradores passivos em águas é uma técnica utilizada para avaliar a quantidade de um determinado poluente presente em um corpo d'água. Para isso, é necessário calibrar o amostrador passivo, de forma a estabelecer uma relação entre a quantidade de poluente presente no corpo d'água e a quantidade capturada pelo amostrador.

A calibração dos amostradores passivos em águas pode ser realizada por meio de modelagens matemáticas, que levam em consideração fatores como a taxa de fluxo de água, o tempo de

exposição do amostrador e a capacidade de captura do poluente pelo dispositivo. As fórmulas utilizadas para esse cálculo podem variar dependendo do tipo de amostrador passivo utilizado [71].

A equação da Lei de Difusão de Massas é fundamental para entender como a amostragem passiva funciona e como os poluentes são coletados nesse processo. Essa abordagem envolve a determinação da quantidade de massa que se deposita no dispositivo de amostragem durante um período de tempo específico, com base em fatores como a velocidade da água, a temperatura e fluxo [73]. Embora essa abordagem seja útil, ela pode ser complexa e exigir a consideração de muitos fatores diferentes, o que pode dificultar a modelagem precisa.

Apesar das diferenças entre três fases de captação do analito, existe uma equação geral que pode ser usada para modelar um perfil gráfico de amostragem passiva, englobando todas essas fases. Essa equação é conhecida como a equação de convecção-dispersão [62], e é dada por:

$$C_{s(t)} = C_w k_{sw} (1 - e^{-ket}) \quad (\text{equação 02})$$

onde:

$C_{s(t)}$ = concentração do analito no amostrador em função do tempo

C_w = concentração do analito na água ou *Time Weighted Average* (TWA)

k_{sw} = coeficiente de partição amostrador-água

k_e = taxa de eliminação do composto no amostrador

t = tempo de exposição

Essa equação pode ser usada para modelar apenas a fase linear, ajustando o valor de D para representar o movimento do poluente sem interação com a matriz, declarando assim que a taxa de transferência ou taxa de amostragem permanece constante, circunscrevendo a equação geral conforme a equação 03 [11].

$$C_w = \frac{n}{R_s t} \quad (\text{equação 03})$$

Onde R_s é a taxa de amostragem, e pode ser definida como o volume de água purificado de um determinado analito em um intervalo de tempo. Por exemplo, se uma substância tem uma taxa de amostragem de $0,250 \text{ L d}^{-1}$, isso quer dizer que em um dia, 250 mL de 1000 mL de água são purificados dessa substância. Essa taxa é influenciada pela velocidade da água, a geometria do dispositivo de amostragem e a concentração do contaminante na água [59,62].

Para a fase curvilínea, o valor de D pode ser ajustado para representar a interação do poluente com a água ou com outros contaminantes presentes na água. Já para a fase de equilíbrio (que é um dos parâmetros escolhidos nesse estudo), a concentração permanece constante e a equação pode ser simplificada para [62]:

$$K_{sw} = \left(\frac{C_s}{C_w} \right)_{eq} \quad (\text{equação 04})$$

Sendo a maneira mais fácil de modelar a amostragem passiva. O coeficiente de partição pode ser também estimado com base na literatura existente, conforme equação 05.

$$K_{sw} = \frac{V_m K_{mw} + V_L K_{Lw}}{V_m + V_L} \quad (\text{equação 05})$$

onde:

K_{sw} = coeficiente de partição amostrador-água

K_{mw} = coeficiente de partição membrana-água

K_{Lw} = coeficiente de partição fase aceptora-água

V_L = volume da fase orgânica

V_m = volume da membrana

Uma vez que o coeficiente de partição é conhecido, é possível calcular a concentração média de poluentes na água, usando a quantidade de poluentes coletados no dispositivo de amostragem e o volume de água que passou pelo dispositivo durante o período de amostragem. Essa abordagem é mais fácil e direta do que o cálculo da taxa de deposição de massa e pode fornecer resultados precisos para muitos tipos de poluentes e condições ambientais.

Em resumo, a calibração de amostradores passivos em águas envolve o uso de equações matemáticas para estabelecer a relação entre a quantidade de poluente presente em um corpo d'água e a quantidade capturada pelo amostrador. A taxa de amostragem é um parâmetro importante nesse processo, pois permite calcular a quantidade de água que passou pelo dispositivo durante um determinado período de tempo. Com os dados obtidos durante a calibração, é possível determinar a concentração de poluentes em corpos d'água.

2.6 PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Um dos principais desafios da amostragem passiva em água é a escolha da fase extratora, que pode afetar a eficiência da amostragem e a qualidade dos resultados obtidos. O uso de solventes como fase extratora pode ser problemático, devido à sua toxicidade, volatilidade, e impacto ambiental.

Uma alternativa promissora é o uso de polímeros como fase extratora, que oferecem vantagens como a possibilidade de reutilização, maior seletividade e menor toxicidade. Além disso, os polímeros podem ser facilmente modificados para aprimorar sua afinidade com os compostos de interesse e sua capacidade de extração.

Zhu *et al.* (2019) utilizaram polímeros porosos à base de β -ciclodextrina como fase extratora em amostragem passiva para monitorar a presença de clorofenóis em águas superficiais. Os resultados indicaram que os polímeros apresentaram uma alta capacidade de extração e uma boa seletividade para os compostos de interesse, além de desempenha estável em uma ampla faixa de pH (3,5-9,3) [74].

O'Bryan *et al.* (2017) [75] desenvolveram uma membrana de inclusão de polímeros (PIM) composta de PVDF-HFP e poli(etilenoglicol) dimetacrilato (PVDF-HFP/PEG-DMA) como uma rede polimérica reticulada semi-interpenetrante. O PIM foi então usado para extração e transporte de tiocianato. O PIM mostrou grande potencial para extração de tiocianato em rejeitos da indústria do ouro, exibindo excelente estabilidade em cinco experimentos repetidos de remoção de tiocianato com poucas mudanças em sua ingestão de fluxo inicial.

Smedes (2007) [76] relatou a utilização de polímeros à base de polidimetilsiloxana (PDMS) para amostragem passiva hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e bifenilas cloradas em água. Os resultados mostraram que os polímeros foram capazes de extrair uma grande variedade de HPAs e bifenilas apresentando uma alta capacidade de extração e uma boa seletividade.

O uso de polímeros como fase extratora na amostragem passiva em água pode oferecer vantagens significativas em relação aos solventes convencionais, como a maior seletividade, menor toxicidade e possibilidade de reutilização. A utilização desses materiais pode ser uma alternativa promissora para o monitoramento ambiental de contaminantes orgânicos em água. Dentre as diversas composições de revestimento, a polidimetilsiloxana (PDMS) é um dos materiais mais versáteis que podem ser utilizados, pois variações na espessura podem levar ao aprisionamento de compostos orgânicos de diferentes massas moleculares. [77].

2.6.1 PDMS - Polidimetilsiloxana

O PDMS é um polímero cuja cadeia principal é composta por unidades de repetição $[\text{SiRR}'\text{O}]$, onde R e R' são grupos metila ligados ao silício. Esse polímero é classificado como semi-inorgânico devido à presença dos grupos siloxano (Si-O) e metil orgânico. É o polímero mais estudado da classe das polissiloxanas, que são polímeros que possuem silício ligado a oxigênio (-Si-O-) em sua cadeia principal. A unidade de repetição é semelhante à do PDMS, com a diferença de que os grupos R e R' podem ser outros, como fenila [78].

A estrutura geral da cadeia do PDMS é apresentada na figura 05, sendo n o número de repetições da unidade monomérica.

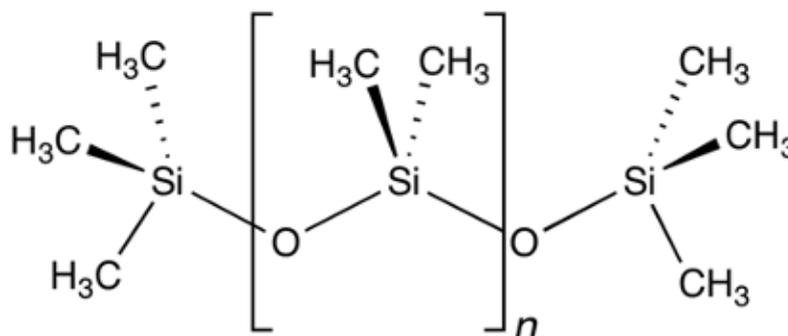


FIGURA 5. Estrutura do PDMS

Ao comparar os elementos silício e carbono com outros elementos, é possível observar que o comprimento das ligações Si-O (1,64 Å) é maior do que o das ligações C-C (1,53 Å). Da mesma forma, o ângulo de ligação O-Si-O (143°) é maior do que o de um tetraedro típico (C-C-C, 109,28°). Diferentemente do carbono, o silício não forma ligações duplas $p\pi-p\pi$, mas utiliza orbitais d para formar ligações múltiplas de maior energia, resultando em cadeias mais estáveis [79]. A estrutura primária da cadeia de PDMS é helicoidal, sendo a parte interna composta por unidades de siloxana e a parte externa por grupos metila [80]. A natureza inorgânica da cadeia do PDMS proporciona alta estabilidade térmica, enquanto os grupos metila (parte orgânica) torna a estrutura semelhante à dos alcanos o que garante propriedades hidrofóbicas a este polímero [79].

A resistência e inércia química dos silicones se referem à estabilidade da cadeia Si-O-Si-O-Si e da ligação C-Si. A flexibilidade da cadeia de siloxano permite que a estrutura se reorganize em diferentes formas, adotando configurações de menor energia devido à liberdade de rotação. Esse rearranjo ocorre de acordo com o ambiente, os grupos funcionais e a interação com moléculas vizinhas [78,81,82]. A flexibilidade destas cadeias faz com que o polímero assumira uma forma compacta quando enovelada [83].

Devido à sua estrutura química e características, o PDMS é amplamente utilizado como agente de captura de compostos hidrofóbicos, como os HPAs [8]. Sua alta hidrofobicidade e baixa polaridade possibilitam a extração e concentração desses compostos de maneira eficiente e

seletiva em meio aquoso [43,80], tornando-o um material de grande interesse em diversas aplicações analíticas e ambientais.

2.7 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

2.7.1 Fundamentos de operação da GCxGC

Na técnica de GCxGC, duas colunas capilares com fases estacionárias diferentes são conectadas em série através de uma interface de transferência modulante. A primeira coluna (¹D) corresponde às colunas convencionais de GC, com comprimento de 10-30 m, diâmetro interno de 0,25-0,32 mm e espessura de filme de 0,25-1 µm. É possível conectar a coluna ¹D a qualquer injetor de GC e utilizar as mesmas técnicas de injeção da GC convencional [18]. A amostra é separada na coluna ¹D até alcançar o modulador, que transfere frações sucessivas do efluente para a segunda coluna (²D). Durante a transferência, a separação na coluna ¹D é mantida e a eluição na coluna ²D deve ser concluída antes da injeção de uma fração consecutiva do eluente.

Para não aumentar o tempo de análise, é necessário um tempo de eluição muito curto na coluna ²D, da ordem de poucos segundos, o que é alcançado com o uso de colunas curtas (cerca de 1 m) com diâmetros internos menores (0,10-0,18 mm) e filmes de fase estacionária com pouca espessura (0,1 µm). A coluna ²D é conectada ao detector, que deve adquirir sinais em alta frequência (no mínimo 50 Hz) para detectar picos estreitos (50-200 ms) resultantes da eluição rápida nessa coluna [18].

2.7.2 Sistemas de Modulação

O modulador é um componente essencial na instrumentação para GCxGC, sendo considerado o "coração" do processo. Sem ele, não é possível realizar uma análise bidimensional abrangente [84]. A função do modulador é dividir o efluente da coluna ¹D em frações discretas e sequenciais e injetá-las na coluna ²D como bandas cromatográficas, por meio de pulsos curtos e repetitivos, dividindo a função em estágios de captura, foco e reinjeção.

Existem atualmente três categorias principais de moduladores usados na GCxGC: térmico, de válvula e baseado em fluxo. Os moduladores térmicos podem ser classificados em aquecedores

e criogênicos. Os aquecedores coletam as bandas de analitos que eluem de 1D um pouco abaixo da temperatura do forno e as liberam através de um aumento de temperatura. Já os criogênicos coletam analitos em temperaturas muito baixas e os liberam um pouco acima da temperatura do forno [18,85]. A modulação térmica apresenta uma vantagem significativa em relação a outros métodos, uma vez que possui maior capacidade de reconcentrar as bandas de analitos durante a captura, em comparação as demais. Essa característica resulta em melhorias notáveis na relação sinal/ruído (S/N), que podem atingir até uma ordem de magnitude maior [20].

É interessante destacar que muitos dos primeiros dispositivos de modulação térmica foram inicialmente desenvolvidos como instrumentos de injeção ou com o objetivo de melhorar o S/N antes da detecção [86]. Para que a modulação térmica funcione adequadamente, é necessário que haja remobilização rápida dos analitos retidos, a fim de produzir bandas estreitas para reinjeção na coluna 2D . Historicamente, essa remobilização foi alcançada por meio de aquecimento direto ou equilíbrio rápido com a temperatura ambiente do forno GC, aproveitando a baixa massa térmica das colunas capilares. Esse processo permite uma reconcentração eficiente dos analitos, resultando em uma melhor separação cromatográfica e em uma análise mais precisa dos componentes da amostra [86,87].

A Figura 06, ilustra o mecanismo de modulação térmica de jato quente e frio, descrito como Modulador de Jato Duplo, desenvolvido por Ledford (2002) [18], com a aplicação de um jato de um fluido criogênico (nitrogênio) diretamente sobre o início da coluna 2D . Nessa ilustração, a coluna capilar possui dois segmentos em loop que passam pelos dois jatos, proporcionando modulação de estágio duplo com apenas dois jatos. O primeiro jato, que é frio, cria dois pontos frios simultaneamente, um na parte inicial e outro na parte final do loop. Já o segundo jato, quente, é ativado periodicamente para deslocar os analitos retidos em cada seção da coluna. Os analitos liberados do ponto frio a montante, juntamente com o potencial avanço, são direcionados para o ponto frio a jusante, enquanto os analitos liberados do ponto frio a jusante são enviados para o final do processo cromatográfico.

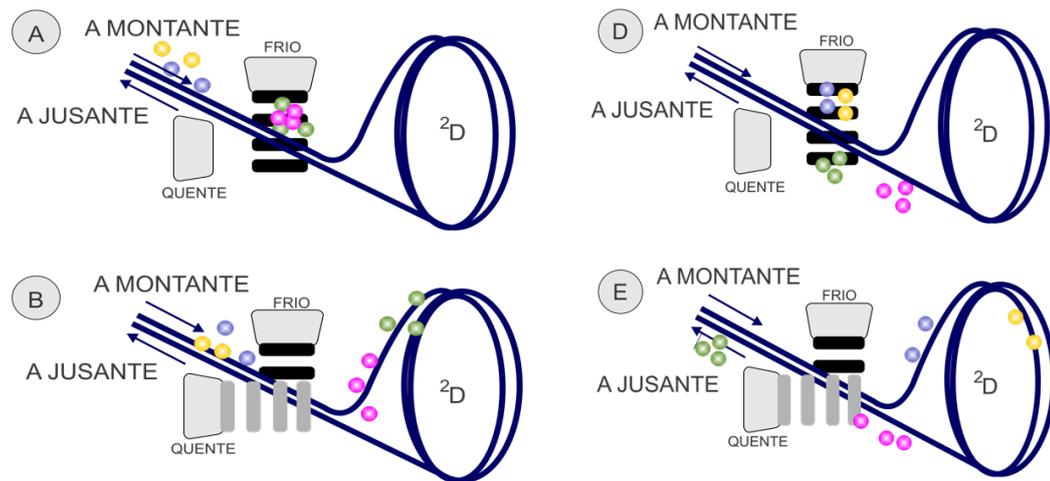


FIGURA 6. Modulação de loop de jato duplo em GCxGC: (A) os compostos não resolvidos na primeira dimensão (1D) são retidos pelo jato frio; (B) a ortogonalidade proporciona a separação desses compostos; (C) o jato frio captura novamente os compostos, reduzindo a largura da banda e aumentando a resolução; e (D) esta melhoria na resolução pode ser claramente observada na análise final

Fonte: Snow (2020). (adaptado pelo autor)

O período de modulação (PM) refere-se ao intervalo de tempo entre duas injeções sucessivas na coluna 2D durante um ciclo completo de modulação. É desejável que os componentes de uma amostra injetada na coluna $2D$ sejam eluídos dentro deste período de tempo entre as injeções. No entanto, na prática, pode ocorrer um efeito conhecido como *Wrap-around*, onde alguns compostos apresentam tempos de eluição na coluna $2D$ que excedem o período de modulação, resultando em picos que aparecem fora do ciclo normal [88].

O sistema GCxGC requer sincronização entre a aquisição do sinal e a modulação para permitir a conversão dos dados de tempo *vs* sinal com base na frequência da modulação [18]. Após a análise, o cromatograma resultante é dividido em cromatogramas menores de acordo com o período de modulação. Esses cromatogramas são posicionados lado a lado e perpendicularmente ao eixo x , que representa o tempo de eluição da coluna 1D em minutos. O eixo y mostra os tempos de retenção dos picos nos cromatogramas 2D em segundos [89]. Os cromatogramas GCxGC, que são gerados com base em diagramas de cores, exibem os picos como elipses, cujas cores e dimensões indicam a intensidade do sinal. A área total de um analito é calculada como a soma das áreas dos picos gerados pela modulação desse analito [90].

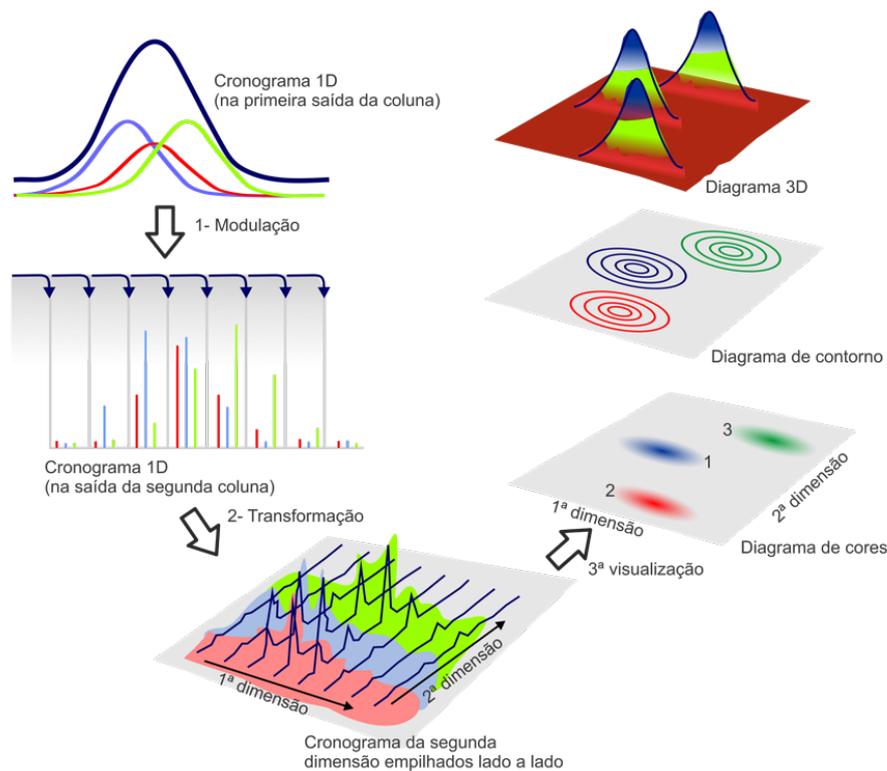


FIGURA 7. Processo de geração dos diagramas por GCxGC

Fonte: Snow (2020). (adaptado pelo autor)

O processo de corrida GC×GC resulta em uma série extensa de cromatogramas de segunda dimensão de alta velocidade, os quais são normalmente dispostos lado a lado para criar um cromatograma bidimensional com uma dimensão representando o tempo de retenção na primeira coluna e a outra, o tempo de retenção na segunda coluna. Para realizar a transformação em uma matriz 2D, frequentemente se utiliza um software desenvolvido em laboratório [18,91]. A visualização dos picos geralmente é realizada no plano 2D, através de cores, sombreamento ou linhas de contorno para indicar a intensidade do sinal. É importante notar que as cores e tons de cinza possuem algumas limitações ao indicar uma ampla gama de intensidades de sinal, muitas vezes sendo necessário utilizar diferentes configurações de contraste para visualizar os picos maiores e menores [18,89].

2.7.3 Atributos Relevantes em GCxGC

Geralmente, as publicações sobre GCxGC enfatizam as principais características desta técnica, incluindo a capacidade de separação ortogonal por dois mecanismos diferentes em uma única corrida cromatográfica, o que resulta em uma alta capacidade de pico e uma melhoria significativa na razão sinal/ruído, permitindo a detecção de limites muito baixos. Além disso, os cromatogramas em duas dimensões estruturados proporcionam uma visualização clara dos componentes de amostras complexas, facilitando sua identificação.

A fim de atender aos requisitos de uma separação bidimensional, é necessário empregar duas colunas com fases estacionárias (FE) de mecanismos de separação diferentes e independentes, que devem ser ortogonais [88,92]. Nas primeiras aplicações de GCxGC, as FE mais comuns eram apolares na coluna ¹D e semipolares ou polares na coluna ²D. No entanto, foi observado que a primeira separação por GCxGC feita por Liu e Phillips (1991) utilizou a FE polar polietileno glicol na coluna ¹D e a FE apolar metil silicone na ²D [93].

De acordo com os textos mais recentes sobre GCxGC, a ortogonalidade não é mais considerada como um objetivo absoluto na técnica, mas, uma combinação adequada entre as dimensionalidades da amostra e do sistema de separação é essencial para uma boa separação. Os cromatogramas GCxGC estruturados, que são importantes para identificar famílias de compostos, podem ser obtidos mesmo em condições não ortogonais, desde que a dimensionalidade do sistema e da amostra estejam ajustadas adequadamente entre si. Portanto, a obtenção de cromatogramas estruturados não depende mais exclusivamente de separações ortogonais [94,95]. Giddings (1995) propôs que a dimensionalidade da amostra se relaciona com a quantidade de variáveis independentes que devem ser especificadas para identificar seus componentes. Por outro lado, a dimensionalidade do sistema é o número de estágios com mecanismos diferentes de separação que são necessários para realizar a separação adequada dos componentes [95].

Na técnica GCxGC a amostra é separada em duas etapas. Primeiramente, a coluna ¹D fraciona o efluente, que é então submetido à separação na coluna ²D. É importante considerar todas as separações realizadas nas duas colunas para avaliar a capacidade de pico total. A capacidade de pico de uma coluna capilar convencional varia de 500 a 1000. A coluna 2D, que é mais curta do que uma coluna convencional, tem uma capacidade de pico individual menor, variando entre

15 e 30 [96]. Sendo assim, o produto das capacidades de pico total resultante da multiplicação das capacidades de pico das duas colunas do GCxGC é alta, variando de 7500 a 30000, resultante da multiplicação das capacidades de pico das duas colunas. Esse valor é superior a qualquer outro arranjo bidimensional [97].

Ao realizar a etapa de foco durante a modulação e efetuar a eluição rápida na coluna 2^D , é possível obter picos estreitos e altos, com uma largura geralmente situada entre 50-200 ms. Essa condição é extremamente vantajosa, pois melhora significativamente a relação sinal-ruído, aumentando, assim, a capacidade de detecção da GCxGC [18].

A técnica de GCxGC é altamente vantajosa para análise de misturas complexas que contêm famílias de compostos homólogos, devido à sua capacidade de gerar cromatogramas estruturados por famílias de compostos, como observado na figura 08. Esses cromatogramas organizam os compostos de forma alinhada e reconhecível no plano de separação, facilitando a identificação de picos desconhecidos mesmo na ausência de padrões e bibliotecas de espectros de massas, ou quando os espectros de massas são semelhantes.

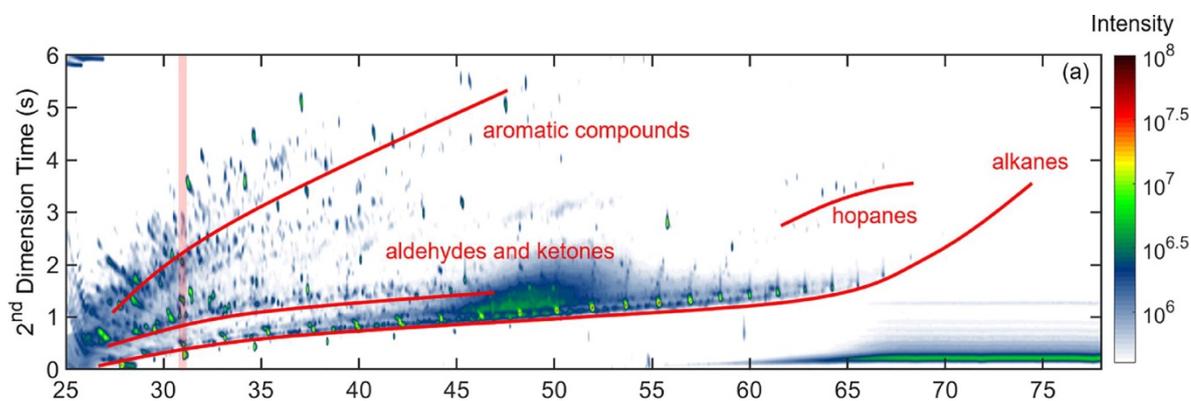


FIGURA 8. Modelo de um digrama com estruturação [98]

Fonte: An et al. (2020).

A técnica de GCxGC inicialmente encontrou aplicação em análises de derivados de petróleo devido à sua adequação para caracterizar produtos de amostras complexas. Através da geração de cromatogramas estruturados, a técnica permite a análise de grupos de compostos presentes em amostras petroquímicas. Posteriormente, a GCxGC foi utilizada com sucesso em outras áreas, incluindo óleos essenciais, aromas e fragrâncias, alimentos e resíduos de pesticidas em

alimentos, meio ambiente, amostras biológicas, análises toxicológicas e forenses, entre outras [73,99–104].

Na área ambiental, especificamente em análises de águas superficiais, a técnica tem sido empregada na identificação de desreguladores endócrinos [56], ácidos graxos de cadeia longa [105], compostos orgânicos polares [106], esteróides [107], fênois [108], pesticidas [109] e compostos orgânicos voláteis e semi voláteis [110], incluindo os HPA que são os analitos alvo deste trabalho.

A GCxGC oferece um grande potencial para resolver problemas de coeluição de compostos em matrizes complexas. No entanto, otimizar um método utilizando essa técnica requer uma abordagem mais complexa e diferenciada do que a GC convencional. Isso ocorre porque fatores como a temperatura e a vazão do gás de arraste têm influência diferenciada nas colunas da GCxGC, mas não podem ser considerados independentes um do outro. Dessa forma, é necessário um planejamento cuidadoso e uma compreensão aprofundada da interação entre esses parâmetros para obter o máximo desempenho da técnica [111]. Além disso, há vários fatores que precisam ser ajustados adequadamente para uma análise bem-sucedida em GCxGC. Por exemplo, o período de modulação é um novo parâmetro que deve ser considerado e ajustado corretamente [112]. Ainda, a escolha adequada das colunas, rampa de aquecimento do forno, vazão do gás de arraste e características técnicas do modulador e do detector, como frequência de aquisição de dados e volume morto, também são essenciais para uma análise precisa em GCxGC [113].

Para sistemas GCxGC, o detector de massas é uma ferramenta essencial pois permite que os compostos sejam identificados com base em seus espectros de massas proporcionando informações sobre a estrutura e a composição dos compostos. Além disso, a alta resolução do detector de massas é crucial para a identificação de compostos que apresentam massas muito próximas.

Um dos detectores de massas mais utilizados em GCxGC é o Q-TOF. Segundo Liu *et al.* (2019), o Q-TOF é um detector de massas de alta resolução e alta sensibilidade, que pode detectar compostos em baixas concentrações e separar compostos com massas muito próximas. Além disso, o Q-TOF é capaz de fornecer informações sobre a estrutura dos compostos, permitindo uma identificação mais precisa [93].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PADRÕES

3.1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Solução padrão da Supelco (Bellefonte, EUA), CRM TCL PAH mix, 1x1 mL, 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, benzene:dicloromethane, CRM48905, Lote No. LRAC3877, validade 09/2023. Os componentes dessa solução e as respectivas abreviaturas e concentrações estão listados na tabela 03.

TABELA 3. Composição da solução padrão de HPAs

Analito	Concentração analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pureza (%)
Naftaleno	2022	100,0
Acenaftileno	2005	99,8
Acenafteno	2031	99,9
Fluoreno	2009	99,4
Fenantreno	2043	99,6
Antraceno	2005	99,9
Fluoranteno	2031	98,5
Pireno	2078	91,6
Banzo(a)antraceno	2002	99,9
Criseno	2026	99,0
Benzo(b)fluoranteno	1998	99,5
Benzo(k)fluoranteno	2043	99,9
Benzo(a)pireno	2037	99,6
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2050	99,0
Dizbenzo(a,h)antraceno	2059	98,5
Benzo(g,h,i)antraceno	1995	99,5

3.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (nitro-HPAs)

Foram utilizados os seguintes nitro-HPAs, todos da Sigma Aldrich (St. Louis, EUA):

- 1-Nitropyrene 99 %, Lote: MKCF8784, Validade: 05/11/2023

- 9-Nitroanthracene 93 %, Lote: MKBQ5303V, Validade: 10/12/2024
- 2-Nitrofluorene 98 %, Lote: STBF2425V, Validade: 03/03/2023
- 3-Nitrofluoranthene 90 %, Lote: MKCK5273, Validade: 30/05/2025

A escolha destes foi baseada em trabalhos anteriores desenvolvidos na Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA) [8].

3.1.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (oxi-HPAs)

Foram utilizados os seguintes oxi-HPAs:

- 9,10-Antraquinone 99,4 %, Supelco (Bellefonte, EUA), Lote: LJB0T34, Validade: 04/2025
- 5,12-Naphthacenequinone 97 %, Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), Lote: MKBR6544V, Validade: 29/04/2023
- 9-Fluorenone 98 %, Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), Lote: STBG8774, Validade: 22/08/2023
- 2-Methylanthraquinone 95%, Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), Lote: BCCD0210, Validade: 09/03/2026

A escolha destes foi também baseada em trabalhos anteriores [8,114].

3.1.4 Alcanos

Padrão de alcanos saturados (C7-C40) em concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em hexano, fornecidos pela MERCK (São Paulo, Brasil) como compostos de referência para cromatografia gasosa.

3.1.5 Solventes

- Diclorometano grau HPLC, Sigma Aldrich, Lote: HS 0044HS (Darmstad, Alemanha)
- Tolueno grau HPLC, Sigma Aldrich, Lote: MKBW3981V (Darmstad, Alemanha)
- Acetonitrila grau HPLC, Carlo Erba, Lote: Code no. 412392 (Darmstad, Alemanha)
- Acetona grau HPLC, Sigma Aldrich, Lote: 1003355000 (St. Louis, Eua)

- Hexano grau HPLC, Supelco, Lote: K53569867132 (Darmstad, Alemanha)

3.2 SOLUÇÕES PADRÃO

O estudo utilizou quatro categorias de soluções de compostos comuns nas matrizes analisadas: HPAs, alcanos, oxi-HPAs e nitro-HPAs.

3.2.1 Solução de HPAs para a construção da curva analítica

Foi realizada a transferência de 1,00 mL da solução padrão de HPA para um balão volumétrico aferido de 25,00 mL (capacidade nominal) seguindo o procedimento operacional padrão 003, elaborado nesse estudo. Posteriormente, o volume foi completado com acetonitrila e a solução transferida para um frasco escuro. Por fim, a solução foi armazenada em uma geladeira à temperatura de -15,00 °C. A concentração dos HPAs está listada na tabela 04.

TABELA 4. Concentrações dos HPAs na solução estoque

HPA	Balão v (mL)	Estoque C ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Incerteza Expandida
Naftaleno	24,88	81,27	$\pm 2,2$
Acenaftileno	24,88	80,59	$\pm 2,6$
Acenafteno	24,88	81,63	$\pm 2,6$
Fluoreno	24,88	80,75	$\pm 3,1$
Fenantreno	24,88	82,11	$\pm 2,7$
Antraceno	24,88	80,59	$\pm 1,5$
Fluoranteno	24,88	81,63	$\pm 2,7$
Pireno	24,88	83,52	$\pm 2,7$
Benzo(a)antraceno	24,88	80,47	$\pm 2,5$
Criseno	24,88	81,43	$\pm 2,0$
Benzo(b)fluoranteno	24,88	80,31	$\pm 2,3$
Benzo(k)fluoranteno	24,88	82,11	$\pm 2,4$
Benzo(a)pireno	24,88	81,87	$\pm 2,4$
Dibenzo(ah)antraceno	24,88	82,40	$\pm 2,4$
Benzo(ghi)perileno	24,88	82,76	$\pm 2,4$
Indeno(1,2,3-cd)pireno	24,88	80,18	$\pm 2,5$

A partir da solução estoque, foram preparadas dez soluções com diferentes concentrações de HPAs por meio de diluições em acetonitrila. As concentrações obtidas foram registradas na tabela 04.

TABELA 5. Composição das soluções de HPAs para a construção de curvas analíticas

Frasco de Solução de HPAs	Valor	Unidade
Frasco 01	32,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 02	16,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 03	8,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 04	4,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 05	500,00	ng L^{-1}
Frasco 06	100,00	ng L^{-1}
Frasco 07	50,00	ng L^{-1}
Frasco 08	20,00	ng L^{-1}
Frasco 09	10,00	ng L^{-1}
Frasco 10	5,00	ng L^{-1}

3.2.2 Solução de nitro-HPAs e oxi-HPAs para a construção da curva analítica

A partir dos 8 padrões de nitro e oxi-HPAs utilizados mencionados no item 3.1.3 foram preparadas soluções estoque na concentração de $2,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Transferindo uma massa específica do padrão para um balão volumétrico aferido e identificado, seguindo o procedimento operacional padrão POP-003 (Desenvolvido no laboratório de Pesquisas da RMCA), com capacidade nominal de 10,00 mL. Em seguida, o volume foi completado com o solvente apropriado, sendo utilizado para cada analito uma das combinações de solvente 1-diclorometano ou 2-diclorometano:tolueno 1:1 ($v v^{-1}$). A solução resultante foi transferida para um frasco escuro e, por fim, armazenada em geladeira. A concentração estoque dos derivados está listada na tabela 06.

TABELA 6. Concentrações dos derivados dos HPAs na solução estoque

Analito	Solvente	Massa (mg)	Balão		Estoque C ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
			Código	v (mL)	
2-Nitrofluoreno	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	20,11	BAL-25	10,02	2,01
9-Nitroantraceno	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	19,96	BAL-08	10,12	1,97
3-Nitrofluoranteno	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	20,11	BAL-29	9,96	2,02
1-Nitropireno	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	20,02	BAL-27	9,98	2,01
9-Fluorenona	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	20,05	BAL-24	10,00	2,01
9,10-Antraquinona	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	20,14	BAL-28	10,07	2,00
2-Metilantraquinona	Diclorometano	20,08	BAL-23	9,97	2,01
5,12-Naftacenoquinona	Diclorometano:Tolueno (1:1 v v ⁻¹)	19,96	BAL-29	9,99	2,00

Com o objetivo de preparar soluções com concentrações variadas de derivados, os compostos foram divididos em dois grupos: o primeiro grupo contendo apenas o composto 9,10-Antraquinona e o segundo grupo contendo todos os demais derivados. Para cada grupo, as soluções foram preparadas por meio de diluição em acetonitrila e as respectivas concentrações obtidas foram registradas na tabela 07.

TABELA 7. Composição das soluções dos dois grupos de derivados de HPAs para a construção de curvas analíticas

Grupo 1 e 2	Valor	Unidade
Frasco 01	32,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 02	16,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 03	8,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 04	4,00	$\mu\text{g L}^{-1}$
Frasco 05	500,00	ng L^{-1}
Frasco 06	100,00	ng L^{-1}
Frasco 07	50,00	ng L^{-1}
Frasco 08	20,00	ng L^{-1}
Frasco 09	10,00	ng L^{-1}
Frasco 10	5,00	ng L^{-1}

3.2.3 Solução de alcanos saturados (C7-C40) para cálculo dos índices de retenção

A solução padrão de alcanos saturados (C7-C40) foi transferida para um balão volumétrico aferido com capacidade nominal de 25,00 mL, seguindo o procedimento operacional padrão 003. Foi adicionado hexano para completar o volume e a solução resultante foi transferida para um frasco escuro e armazenada em geladeira. A concentração obtida foi de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.3 CONSUMÍVEIS

3.3.1 Polidimetilsiloxana PDMS

Para a preparação do polidimetilsiloxano empregado na pesquisa, utilizou-se o kit de elastômero de silicone *Dow Corning Sylgard 184*® (São Paulo, Brasil) à base de platina, que consiste na mistura da base com o componente de reticulação na proporção de 10:1 (m m^{-1}).

Foram desenvolvidas duas fibras para captura de analitos utilizando polímeros. A primeira fibra consistiu em uma microfibras porosa e oca de polipropileno, com revestimento interno de um filme fino de polidimetilsiloxana (PDMS). A segunda fibra possuía as mesmas dimensões, porém era formada exclusivamente pelo elastômero. A capacidade de captura de analitos das duas fibras foi avaliada.

3.3.1.1 Microfibras oca e porosa de polipropileno revestida internamente com PDMS (PP-PDMS)

O processo de produção foi desafiador, devido a alta viscosidade do elastômero Sylgard 184® (São Paulo, Brasil), 3500 cP [115]. Para produzir as fibras PP-PDMS, inicialmente as fibras ocas e porosas de polipropileno foram cortadas em segmentos de 8,0 cm de comprimento. Em seguida, foi realizado um procedimento de desobstrução das fibras utilizando uma seringa cheia de ar e uma agulha hipodérmica descartável de 30x0,8 mm. A agulha foi inserida em uma das extremidades da PPHF e, em seguida, ar foi passado através da fibra, removendo qualquer obstrução presente. As fibras de PPHF foram pesadas e a massa de cada uma das unidades foi anotada, a fim de determinar a massa do PDMS incrementado após a produção. Esse registro é essencial para garantir a consistência e a precisão da produção de fibras revestidas com PDMS.

Para a produção do PDMS utilizando o kit *Sylgard 184*®, a proporção recomendada pelo fabricante entre o silicone e o agente de cura foi de 10:1 m/m. Para a produção, pesou-se 5,00 g de silicone e adicionada a massa correspondente do agente de cura de acordo com a proporção indicada. Essa etapa é crucial para garantir a qualidade e as propriedades desejadas do PDMS produzido. Devido à alta viscosidade da mistura dos dois compostos utilizados na produção do PDMS, inicialmente não foi possível aspirar a solução com uma seringa. Como solução, a mistura foi diluída em hexano na proporção de 2:10 (m m^{-1}), o que reduziu a viscosidade e permitiu a aplicação. Após a diluição, a solução pode ser facilmente sugada com uma seringa, a mesma utilizada na desobstrução da PPHF.

O volume médio da solução resultante injetado da solução resultante foi de 60,0 μL , dentro de cada PPHF. A quantidade precisa de solução injetada foi cuidadosamente controlada para garantir que a fibra estivesse completamente preenchida com a solução de PDMS. Para avaliar a reprodutibilidade das fibras, a quantidade precisa de solução de PDMS injetada em cada fibra foi cuidadosamente controlada, conforme mencionado anteriormente. Esse controle rigoroso foi feito para assegurar que cada fibra produzida tivesse as mesmas propriedades e características, garantindo a reprodutibilidade do processo de produção de fibra PP-PDMS.

O processo de cura do PDMS depositado na fibra foi realizado no forno a uma temperatura de 80 °C por 48 h [115], em formato de “U”, para que a solução não deixasse a fibra. Durante o aquecimento, o solvente hexano foi evaporado, resultando em um elastômero puro dentro da microfibrilha. Esse processo de cura é importante para garantir a integridade estrutural do PDMS e sua aderência à superfície da fibra. O tempo e a temperatura de cura podem variar dependendo das especificidades da aplicação e do agente de cura utilizado.

Após o período no forno, as fibras de PP-PDMS foram resfriadas à temperatura ambiente e, em seguida, a massa final foi verificada para obter uma média da massa de PDMS depositada nas fibras. Esse procedimento possibilitou avaliar a quantidade de PDMS que aderiu à superfície da fibra e verificar se a quantidade depositada estava dentro dos parâmetros desejados para a aplicação específica. A figura 09 representa todo o processo de produção da fibra de extração.



FIGURA 9. Processo de produção da fibra de extração PP-PDMS

A fibra de PP-PDMS pode ser visualizada na figura 10.

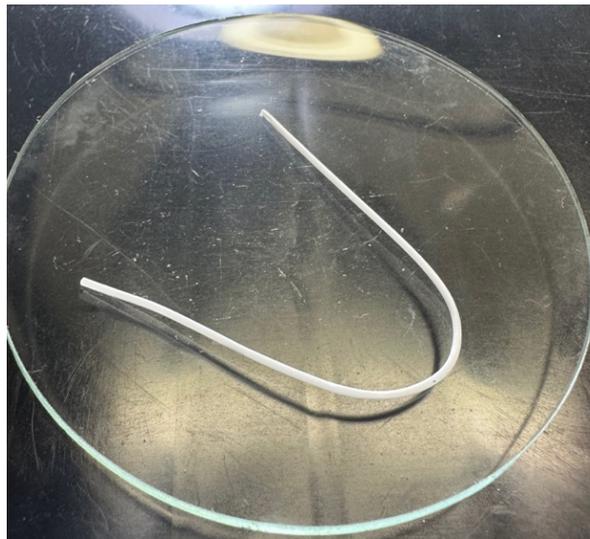


FIGURA 10. Fibra de polipropileno oca e porosa com revestimento interno de PDMS

3.3.1.2 Fibra de PDMS

Para a produção da fibra de PDMS, foi necessário construir um molde de teflon, um material termoplástico resistente a altas temperaturas. O molde foi projetado com sulcos com dimensões específicas para inserir o PDMS, com comprimento de 8cm e espessura de 1 mm, conforme mostra a figura 11. Esse molde garantiu que a fibra de PDMS tivesse a forma e as dimensões

desejadas para a aplicação específica, a fim de reproduzir as mesmas dimensões nas duas fibras o máximo possível.

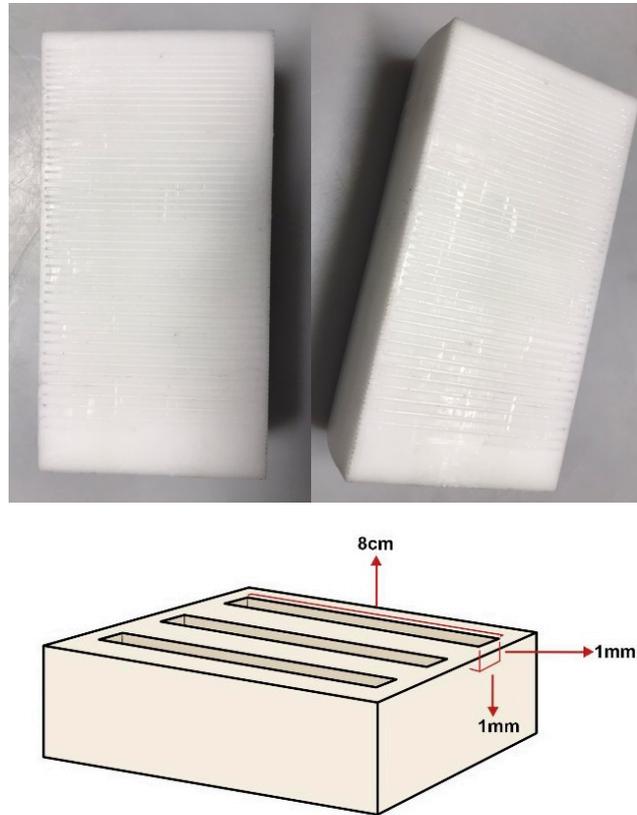


FIGURA 11. Molde de teflon para processo de cura do PDMS

Para a produção do PDMS utilizando o kit *Sylgard 184*[®], a proporção recomendada pela fabricante entre o silicone e o agente de cura foi de 10:1 m/m [116]. Para a produção, pesou-se 5,00 g de silicone e adicionada a massa correspondente do agente de cura de acordo com a proporção indicada. Essa etapa foi crucial para garantir a qualidade e as propriedades desejadas do PDMS produzido.

O produto formado foi depositado nos sulcos do molde. Durante esse processo, é comum a formação de bolhas dentro do molde, o que pode comprometer a qualidade do revestimento da fibra. Para remover as bolhas, uma agulha foi utilizada para percorrer os sulcos, garantindo que a solução de PDMS fosse depositada de forma homogênea e completa no molde. Esse

procedimento foi essencial para garantir que a fibra de PDMS final tivesse uma superfície uniforme e sem defeitos.

O processo de cura do PDMS depositado no molde foi realizado no forno a uma temperatura de 80 °C por 48 h [115]. Após esse período o molde com PDMS foi resfriado em temperatura ambiente. As fibras de PDMS foram retiradas do molde com auxílio de uma seringa, pesadas e armazenadas em frasco isolados, para completa identificação e rastreabilidade. O processo de fabricação é representado na figura 12.

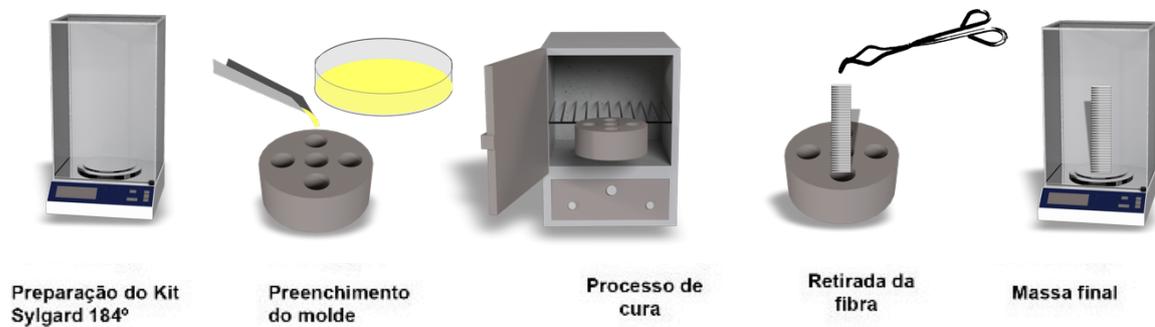


FIGURA 12. Processo de produção da fibra de extração PDMS

A fibra de extração de PDMS, produzida com o molde de teflon pode ser observada na figura 13.

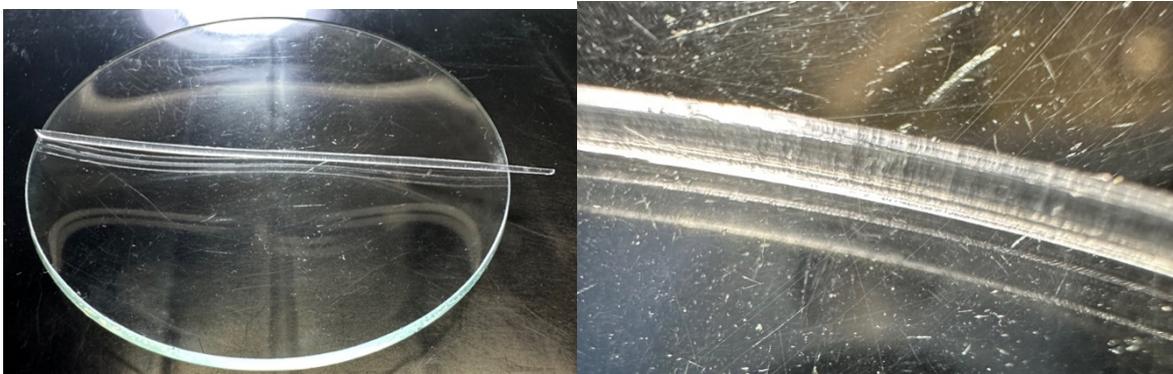


FIGURA 13. Foto da fibra de PDMS com ampliação 06 vezes

Após a produção, todas as fibras foram pesadas para determinar a massa de PDMS utilizada nos processos de extração, numeradas e armazenadas individualmente em frascos, como ilustrado na figura 14, garantindo a rastreabilidade durante toda pesquisa.



FIGURA 14. Frascos com identificação e tipo de fibra armazenado

3.3.2 Análise da consistência reprodutiva das fibras em lotes variados

Para apreciar a consistência na reprodutibilidade das fibras, principalmente em relação ao processo de polimerização do PDMS, testes de extração foram executados. A amostra englobou quatro fibras, oriundas de dois lotes distintos. Apesar das diferenças em seus lotes de origem, estas fibras passaram pelos mesmos processos de extração. Esta abordagem padronizada garantiu a equivalência dos resultados, enriquecendo a compreensão da reprodutibilidade das fibras no âmbito da polimerização do PDMS e sua eficiência em extração.

O teste estatístico escolhido para a análise dos dados obtidos foi o teste t pareado. Este método é essencialmente aplicado para determinar a existência de diferenças significativas entre as médias de duas amostras relacionadas [117], neste caso, as fibras produzidas em diferentes lotes. Conseqüentemente, ele permite uma avaliação quantitativa e rigorosa da homogeneidade do processo de polimerização do PDMS.

3.3.3 Microfibra oca e porosa de polipropileno PPHF

As fibras ocas de membrana de polipropileno foram obtidas de *Underlying Performance Co* (Wuppertal, Alemanha).

3.3.4 Dispositivo de amostragem passiva

Os dispositivos de amostragem passiva foram obtidos de um trabalho anterior de Valenzuela *et al.* (2019) [12]. O amostrador foi composto por um cilindro de alumínio perfurado com 7 cm de comprimento, 2,4 cm de diâmetro externo e 0,2 cm de espessura. Nas quatro faces laterais do cilindro, foram feitas aberturas com diâmetro de 1,0 cm. As extremidades das fibras foram fixadas em uma rolha de cortiça através de quatro agulhas hipodérmicas descartáveis de 30x0,8 mm dispostas em forma de “x”, formando uma configuração de "U". A rolha contendo o sistema de extração foi encaixada no corpo de metal do amostrador.

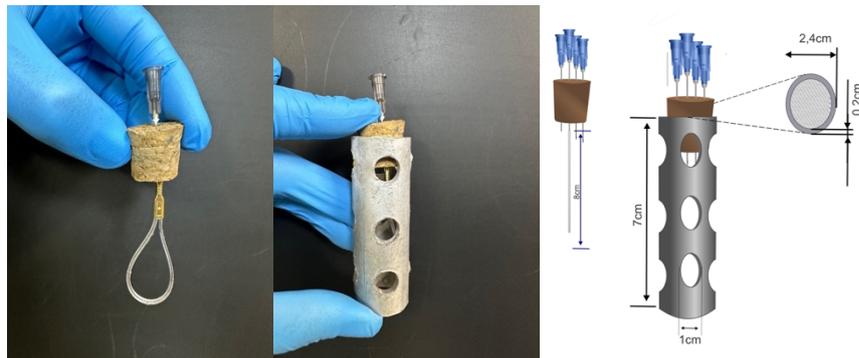


FIGURA 15. Imagem do esquema de montagem do amostrador passivo utilizado

3.3.5 Água ultrapura

Água ultrapura foi preparada a partir da deionização de água canalizada, previamente destilada, através de um sistema de purificação de água *Milli-Q Millipore* (Bedford, E.U.A)

3.4 INSTRUMENTAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de PDMS produzidas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho no Laboratório de Caracterização de Materiais no Campus Nova Gameleira do CEFET-MG, no equipamento da Shimadzu Corporation (Kyoto, Japão), modelo IRPrestige-21, com transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR, nas seguintes condições, preparo de amostra: reflectância total atenuada (ATR); e faixa de trabalho 4000 – 400 cm^{-1} .

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA) e diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais no Campus Nova Gameleira do CEFET-MG, no equipamento Shimadzu (Kyoto, Japão) DTG-60H nas seguintes condições, massa: 10 mg; gás: nitrogênio; vazão: 50 mL min^{-1} ; taxa de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; temperatura inicial: 25 $^{\circ}\text{C}$; temperatura final: 900 $^{\circ}\text{C}$.

3.4.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A análise MEV foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais no Campus Nova Gameleira do CEFET-MG, para verificação da superfície externa e interna das fibras de PDMS, no equipamento Shimadzu (Kyoto, Japão) SSX-550.

3.5 INSTRUMENTAÇÃO PARA SEPARAÇÃO E ANÁLISE

3.5.1 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

As determinações foram feitas em um sistema de cromatografia bidimensional abrangente modelo 7890 da Agilent, (Santa Clara, USA) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução do tipo quadrupolo-tempo de voo 7250 (GCxGC/Q-TOFMS/MS) da Agilent, fabricado em Wilmington (Santa Clara, USA), com velocidade de aquisição de até 50 Hz. O sistema era equipado com um injetor split/splitless, um amostrador automático Agilent GC *autosampler* 80, IP-80 PolyScience e um modulador térmico ZX da Zoex, (Houston, USA), resfriado por nitrogênio líquido. O programa GC *Image* versão 2.9r2 GCxGC-HRMS foi usado

na aquisição dos dados e obtenção dos diagramas de cores, equipado com a biblioteca NIST 17, versão 2.3 (2017).

A figura 16 mostra o sistema cromatográfico utilizado neste trabalho.

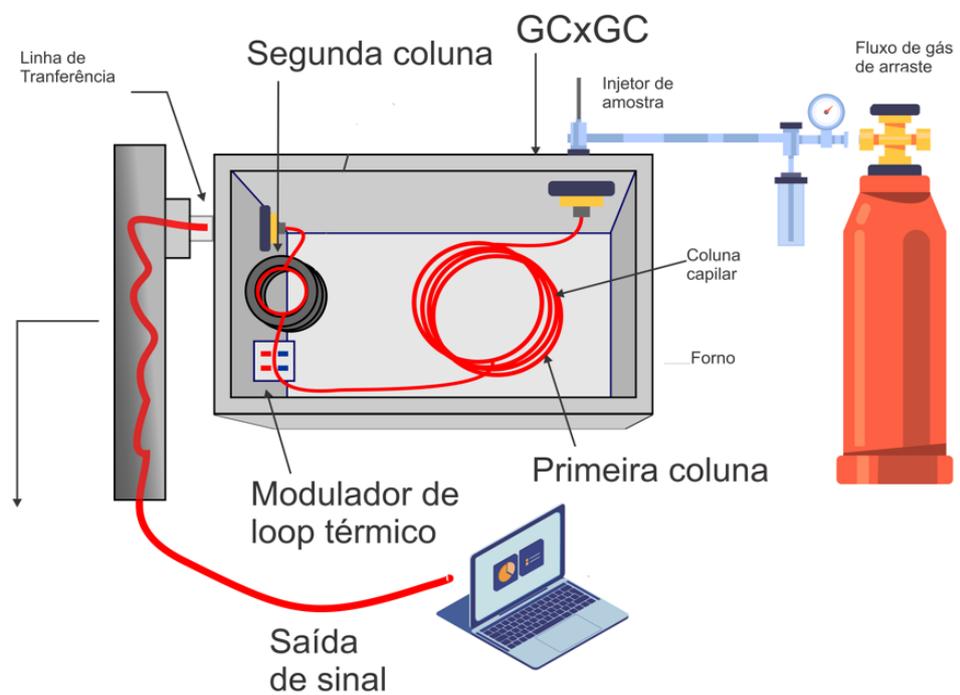


FIGURA 16. Sistema GCxGC/Q-TOFMS/MS

3.5.2 Colunas capilares

Na técnica de separação por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, foram avaliadas três combinações distintas de colunas, conforme detalhado na tabela 8.

TABELA 8. Fases estacionárias e dimensões das colunas empregadas

Fase estacionária	Polaridade	Dimensões (L (m) / d.i (mm) / df (μm)) ¹	Tipo	Marca	Fabricante
(5%-fenil)- metilpolisiloxano	Apolar	30 x 0,25 x 0,25	¹ D	HP-5MS	Agilent
14% Cianopropilfenil Polisiloxano	Média polaridade	2 x 0,15 x 0,15	² D	Rxi-17Sil MS	Restek
(50%-fenil)- metilpolisiloxano	Média polaridade	5 x 0,25 x 0,15	² D	DB-17ht	Agilent
14% Cianopropilfenil Polisiloxano	Média polaridade	2 x 0,10 x 0,10	² D	BP10	SGE

¹ L = comprimento da coluna; d.i. = diâmetro interno; df = espessura de filme.

3.5.3 Câmeras de injeção - *Liners*

Dois *liners* de vidro borossilicato desativado Agilent (Santa Clara, US) foram testados: (a) *liner* ultra inerte, cone duplo sem lã de vidro e (b) *liner* ultra inerte, cone único com lã de vidro. O *liner* “a” foi empregado nas análises das soluções dos padrões de HPAs seus derivados porque foi o mais adequado nas condições cromatográficas adotadas, com injeção no modo *splitless*.

3.5.4 Condições cromatográficas

As amostras foram injetadas no modo sem divisão (*splitless*), usando gás hélio de alta pureza como fase móvel a uma vazão constante de 1,0 mL min⁻¹. O modo de aquisição *full scan* foi ajustado a uma faixa de 40-300 *m/z*, com uma energia de ionização de 70 eV, taxa de aquisição espectral 5 Hz e tempo de aquisição de 200 ms. A corrente do filamento foi fixada em 6,0 μA e a temperatura da fonte de íons em 220,0 °C. A fonte de ionização e a linha de transferência foram mantidos a uma temperatura de 300,0 °C. O forno do GC operou com o seguinte programa de aquecimento: temperatura inicial de 90,0 °C, aquecido a 5,0 °C min⁻¹ até 180,0 °C, mantendo um patamar nessa faixa por 3,0 min, 4,0 °C min⁻¹ até atingir 190,0 °C, mantendo um patamar nessa faixa por 2,5 min, 4,0 °C min⁻¹ até 240,0 °C, mantendo um patamar nessa

faixa por 3,5 min, 5,0 °C min⁻¹ até 245,0 °C, mantendo um patamar nessa faixa por 5,0 min, 1,0 °C min⁻¹ até 247,0 °C, mantendo um patamar nessa faixa por 2,0 min, 13,0 °C min⁻¹ até 285,0 °C, mantendo um patamar nessa faixa por 3,0 min, 5,0 °C min⁻¹ até 300,0 °C e mantido nessa temperatura pelos últimos 5,0 min de corrida, totalizando 62,92 min. Foi selecionado um período de modulação de 8,0 s, com fluxo do jato frio de 20,0 L min⁻¹, seguindo por um jato quente por 350,0 ms a 290,0 °C.

Todas as condições são mais bem visualizadas na tabela 9.

TABELA 9. Condições do sistema GCxGC/Q-TOFMS/MS

Condições do Cromatógrafo	
Volume de Injeção	1,5 µL
Modo de Injeção	Splitless por 1,5 min
Fluxo de He	1,0 mL·min ⁻¹ , fluxo constante
Temperatura do injetor	300,0 °C
Temperatura do Forno (Temp/Rampa/Patamar)	Início – 90,0 °C – 0 min
1: 180,0 °C / 5,0 °C min ⁻¹ / 3,0 min	5: 247,0 °C / 1,0 °C min ⁻¹ / 2,0 min
2: 190,0 °C / 4,0 °C min ⁻¹ / 2,5 min	6: 285,0 °C / 13,0 °C min ⁻¹ / 3,0 min
3: 240,0 °C / 4,0 °C min ⁻¹ / 3,5 min	7: 310,0 °C / 5,0 °C min ⁻¹ / 0 min
4: 245,0 °C / 5,0 °C min ⁻¹ / 5,0 min	
Post Run	310,0 °C por 5,0 min
Tempo de corrida	62,923 min
Condições do Modulador Térmico	
Período de Modulação	8 s
Fluxo do Jato Frio	20,0 L min ⁻¹
Temperatura do Jato Quente	290,0 °C
Tempo do jato Quente	250 ms
Condições do Massas	
Temperatura da Linha de Trans.	300,0 °C
Modo de Ionização	EI / 70eV
Temperatura da Fonte de Íons	220,0 °C
Temperatura do Quadrupolo	150,0 °C
Corrente do Filamento	6 µA
Faixa de Aquisição	40 m/z – 300 m/z
Tempo de Aquisição Espectral	200 ms
Taxa de Aquisição Espectral	5 Hz

As razões massa/carga (m/z) que foram empregadas para uma identificação e quantificação precisa dos analitos em análise, estão indicadas na tabela 10.

TABELA 10. Íons utilizados na quantificação e identificação dos HPAs e seus derivados

Nome	Íon Quant.	Íon Ident.
Naftaleno	128	129; 102
Acenaftileno	152	150; 153
Acenafteno	153	154; 152
Fluoreno	166	165; 167
9-Fluorenona	180	152; 151
Fenantreno	178	176; 179
Antraceno	178	176; 179
9,10-Antraquinona	208	152; 180
Fluoranteno	202	200; 203
2-Metilantraquinona	222	165; 194
2-Nitrofluoreno	211	165; 194
Pireno	202	200; 203
9-Nitroantraceno	223	176; 193
Benzo(a)antraceno	228	229; 227
Criseno	228	229; 227
3-Nitrofluoranteno	247	217; 200
1-Nitropireno	247	217; 200
5,12-Naftacenoquinona	258	202/ 230
Benzo(b)fluoranteno	252	250; 253
Benzo(k)fluoranteno	252	250; 253
Benzo(a)pireno	252	250; 253
Indeno(123cd)pireno	276	274; 277
Dibenzo(ah)antraceno	278	276; 279
Benzo(ghi)perileno	276	274; 277

3.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

O procedimento de extração foi adaptado com base no método desenvolvido por Valenzuela *et al* (2019) [12]. As fibras, criadas neste estudo, foram submetidas a três ciclos de lavagem com uma solução contendo 20,0 mL de água ultrapura, 2,0 mL de metanol e 2,0 mL de acetona, utilizando um banho de ultrassom a 80 °C. A solução de lavagem foi trocada após cada ciclo de ultrassom, conforme imagem 17a. Posteriormente, as fibras foram suspensas na cortiça do amostrador passivo com o auxílio de uma agulha hipodérmica e colocadas em contato com água ultrapura contaminada com uma solução dos analitos, sob agitação constante, para a captura

dos analitos, conforme figura 17b. Após o tempo de sorção, as fibras foram transferidas para um vial de 2,0 mL contendo uma solução extratora de 1500,0 μL , composta por acetonitrila, acetona e diclorometano. Em seguida, as fibras foram submetidas a um banho quente em um equipamento de ultrassom com temperatura controlada, por um tempo pré-determinado, para que ocorresse a dessorção dos contaminantes, conforme figura 17c. Posteriormente, o substrato resultante foi analisado por meio da técnica de GCxGC-QTOFMS/MS.

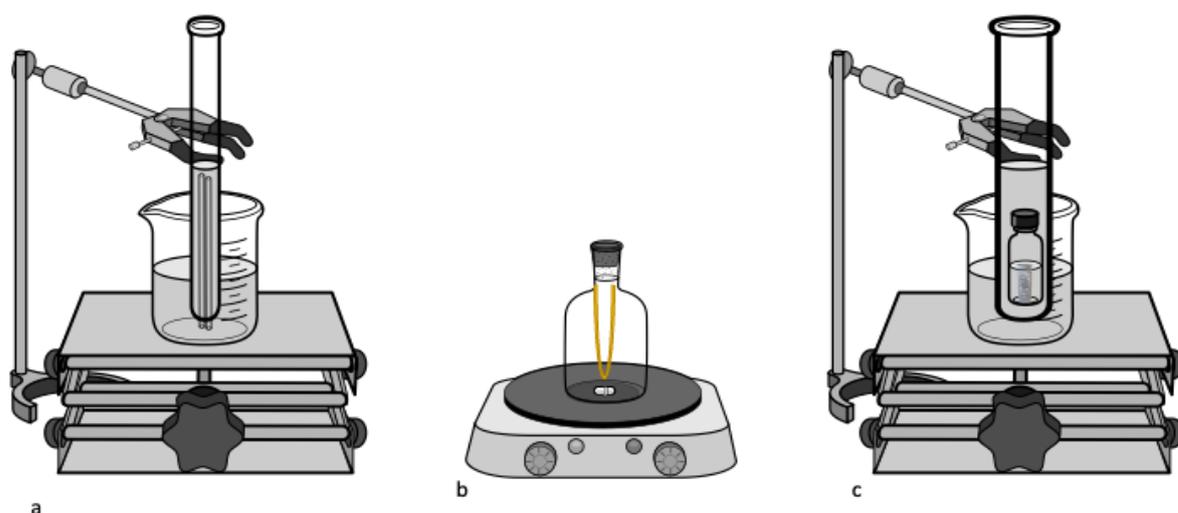


FIGURA 17. Esquemas (a) do processo de limpeza das fibras, (b) do processo de extração e (c) do processo de dessorção

3.6.1 Otimização do processo de dessorção

As fibras podem ser utilizadas como amostradores passivos para a captura de contaminantes presentes no ar ou em soluções líquidas. Após a exposição, essas fibras são submetidas a um processo de dessorção, a fim de liberar os contaminantes capturados, que serão posteriormente analisados por métodos quantitativos.

É importante destacar que o processo de captura ocorre *in situ*, ou seja, as condições nas quais a exposição/adsorção ocorre não podem ser controladas. Dessa forma, a otimização do processo de extração não é possível, visto que não é possível controlar fatores externos, como a temperatura e a umidade relativa do ambiente, por exemplo.

Por outro lado, o processo de dessorção pode ser otimizado, já que as fibras são transportadas para o laboratório e submetidas a condições controladas de temperatura e solventes, a fim de maximizar a liberação dos contaminantes capturados.

Para avaliar quais variáveis são significativas no processo de dessorção das fibras, foram determinadas condições mais significativas, tempo de agitação, rotação do agitador magnético, tempo de banho no ultrassom e temperatura do banho de ultrassom. Essas variáveis foram analisadas em um estudo experimental multivariado, permitindo a identificação das condições ideais para maximizar a liberação dos contaminantes capturados pelas fibras.

A técnica empregada baseia-se em um processo de equilíbrio, com o objetivo de alcançar a máxima eficiência quando o tempo de equilíbrio da extração for atingido. O tempo foi uma variável chave na otimização, tanto para a extração quanto para a dessorção.

A triagem de variáveis é uma técnica essencial no planejamento de experimentos, utilizada para identificar quais variáveis são significativas para o processo em questão e descartar aquelas que não possuem efeito significativo. Essa técnica é frequentemente realizada por meio de planejamentos fatoriais fracionários, que permitem avaliar múltiplas variáveis com um número limitado de experimentos, economizando tempo e recursos e tornando a análise mais eficiente [118].

Para determinar as variáveis significativas desse estudo, foi realizado um planejamento 2^{4-1}_{IV} com ponto central. Os pontos centrais foram utilizados para obter uma estimativa do erro experimental. As variáveis e seus níveis estão representados na tabela 11.

TABELA 11. Variáveis e seus respectivos níveis avaliados no planejamento fatorial 2^{4-1}_{IV} .

FATORES	NÍVEL BAIXO	NÍVEL MÉDIO	NÍVEL ALTO
1-Tempo de extração no agitador (min)	40	50	60
2-Rotação do agitador (rpm)	60	100	140
3-Tempo no ultrassom (min)	2	3	4
4-Temperatura do ultrassom (°C)	60	70	80

Foram realizados nesse planejamento um total de 11 experimentos, conforme descrito na tabela 12.

TABELA 12. Experimentos realizados na otimização do processo de extração

Experimento	Ordem	Fator 1 (min)	Fator 2 (rpm)	Fator 3 (min)	Fator 4 (°C)
7	1	40	140	80	2
3	2	40	140	60	4
10	3	50	100	70	3
2	4	60	60	60	4
9	5	50	10	70	3
8	6	60	140	80	4
11	7	50	100	70	3
4	8	60	140	60	2
5	9	40	60	80	4
6	10	60	60	80	2
1	11	40	60	60	2

3.6.2 Otimização da solução de dessorção

A dessorção dos analitos no PDMS é uma etapa crucial em muitos métodos de análise química. Para conseguir essa solução, diversos solventes podem ser empregados, mas é importante escolher os mais adequados para cada caso.

Para HPAs e seus derivados, os solventes de diluição utilizados foram acetonitrila e diclorometano. Esses solventes são conhecidos por sua capacidade de solubilizar compostos orgânicos e, por isso, são frequentemente utilizados em análises químicas.

Além disso, a acetona também foi utilizada na extração. Esse solvente tem uma boa capacidade de extração de diversos tipos de compostos orgânicos, tornando-o uma escolha comum em muitas aplicações analíticas.

Na tabela 13 estão representados os volumes mínimos e máximos de cada solvente no processo de extração.

TABELA 13. Solventes utilizados no processo de dessorção da fibra de PDMS

COMPOSTO	Volume mínimo (µL)	Volume máximo (µL)
A - Acetonitrila	0	1500,0
B - Acetona	0	1500,0
C - Diclorometano	0	1500,0

Para otimizar a quantidade de cada solvente utilizado na extração dos analitos, foi realizado um planejamento de mistura do tipo *simplex lattice* {3,3}. Esse tipo de planejamento é utilizado para determinar as proporções ótimas de cada componente de uma mistura, de forma a maximizar uma determinada resposta [118]. Nesse planejamento, buscou-se utilizar a menor quantidade possível de diclorometano devido à sua alta volatilidade e reatividade [119], a fim de minimizar a perda de solvente durante a extração e reduzir a possibilidade de formação de compostos indesejados que pudessem interferir na análise química.

TABELA 14. Experimentos realizados no planejamento de misturas

Experimento	Ordem	Acetonitrila (µL)	Acetona (µL)	Diclorometano (µL)
6	1	0	750	750
5	2	750	0	750
3	3	0	0	1500
8	4	250	1000	250
1	5	1500	0	0
13	6	0	0	1500
4	7	750	750	0
9	8	250	250	1000
11	9	1500	0	0
2	10	0	1500	0
12	11	0	1500	0
10	12	500	500	500
7	13	1000	250	250

Para a extração dos analitos com PDMS, o objetivo era maximizar a capacidade de extração, ou seja, obter a maior quantidade possível de analitos na solução de extração. Para isso, foram testadas diferentes proporções de acetonitrila, diclorometano e acetona, utilizando-se um plano de mistura *simplex lattice* {3,3}. Os experimentos realizados estão representados na tabela 14.

Os resultados obtidos a partir desse planejamento de mistura, mostram as proporções ótimas de cada solvente que maximizavam a capacidade de extração dos analitos por PDMS. Dessa forma, foi possível obter uma solução de extração mais eficiente, reduzindo o tempo e o custo das análises químicas realizadas.

Todos os planejamentos realizados foram modelados no software *Design-Expert* 13®, (Minneapolis, EUA).

3.7 SISTEMAS DE CALIBRAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO

O sistema de calibração foi baseado no trabalho desenvolvido por Valenzuela *et al* (2019) [12]. Foi utilizado um sistema de bombeamento de água em aquário conforme figura 18. Foi realizado um experimento em um sistema de bombeamento de água em um aquário, com o objetivo de avaliar a cinética de acumulação de analitos. O sistema consistia em seis aquários de 2,0 L cada, equipados com bombas de água submersíveis de taxa máxima de fluxo de 90,0 L h⁻¹. Para iniciar o experimento, os aquários foram preenchidos com água mineral e contaminados com os analitos em concentração de 35,0 ng L⁻¹.

Em estudos anteriores, foi demonstrado que o esgotamento da fase aquosa pode resultar em coeficientes de partição incertos, com valores que variam em 4 ordens de grandeza [120]. Portanto, nesta pesquisa de amostragem passiva, o método de dosagem passiva é utilizado para prevenir o esgotamento e assegurar concentrações estáveis de água ao longo do experimento.

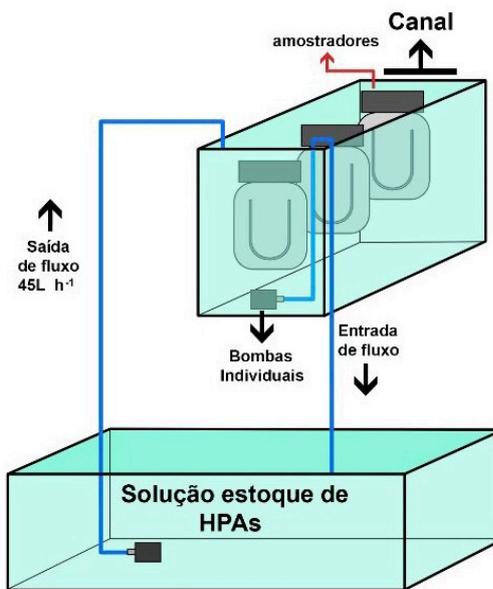


FIGURA 18. Estrutura para calibração e otimização do amostrador passivo

Em cada aquário foram inseridos três amostradores, sendo que as análises foram realizadas em aquários independentes, sem conexão entre eles. Para acompanhar a cinética de acumulação, amostras foram coletadas em intervalos de tempo diferentes (1 h, 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 192 h, 240 h, 288 h e 360 h) e analisadas em triplicata. Durante o processo de calibração de 15 dias, foram coletadas 2 amostras a cada 12 horas para monitorar as concentrações dos HPAs e seus derivados na água, em cada aquário, a fim de calcular o coeficiente de partição amostrador-água.

A calibração do amostrador passivo foi realizada utilizando os modelos pertinentes e todos os experimentos foram realizados em triplicata. Ao todo, foram coletadas 240 amostras durante o experimento.

É importante ressaltar que, embora os resultados obtidos neste experimento possam fornecer informações valiosas sobre a cinética de acumulação dos analitos, o ideal seria realizar a calibração dos amostradores passivos *in loco*, ou seja, em campo. Isso porque, ao calibrar os amostradores diretamente no local de interesse, é possível obter taxas de amostragem mais robustas [11,53], que refletem melhor a exposição real das espécies ao contaminante.

Além disso, ao realizar a calibração *in loco*, é possível levar em consideração fatores que podem influenciar a absorção do contaminante, como a presença de outras substâncias na água, a temperatura e as características do ambiente. Portanto, é importante considerar esses fatores ao interpretar os resultados obtidos neste experimento e lembrar que a calibração *in loco* é geralmente a melhor opção para obter informações precisas sobre a exposição de espécies aos contaminantes em um determinado ambiente.

As avaliações *ex situ* geralmente são mais vantajosas, pois evitam os custos e as dificuldades associadas à implementação no campo. Além disso, a introdução de misturas pode favorecer o estabelecimento de condições de equilíbrio, diminuindo assim o tempo necessário para a obtenção de dados [36].

3.7.1 Efeito da taxa de fluxo das bombas

Para avaliação da taxa de fluxo foram realizadas modificações nas bombas, utilizando uma taxa de fluxo média de 45,0 L h⁻¹. O estudo foi realizado avaliando as seguintes taxas de fluxo: 0 L h⁻¹, 45,0 L h⁻¹ e 90,0 L h⁻¹. Os testes foram realizados em triplicata.

3.8 CURVAS ANALÍTICAS

Para a análise das soluções de HPAs e seus derivados, conforme indicado nas tabelas 04 e 06, foram realizadas triplicatas em condições cromatográficas específicas, de acordo com as informações da tabela 9. Além disso, foram elaboradas curvas analíticas para o método de calibração, a fim de avaliar figuras de mérito como o limite de detecção (LOD), o limite de quantificação (LOQ), a linearidade, a seletividade, a precisão e a recuperação.

A garantia da qualidade das medições químicas é crucial e deve ser comprovada através de métodos rastreáveis e comparáveis. Isso é essencial para garantir que os resultados da análise química cumpram com as regulamentações nacionais e internacionais, que exigem valores precisos e confiáveis. Para isso, é necessário um processo de validação bem definido e documentado, que possa fornecer às agências reguladoras evidências concretas de que os métodos e sistemas utilizados são apropriados para o propósito desejado.

Para este estudo foram seguidas as orientações do guia da *Eurachem* [121].

3.8.1 Seletividade

Embora a *Eurachem* não forneça uma definição específica de "seletividade" apenas para cromatografia gasosa, ela define a seletividade em química analítica como uma medida da capacidade de um método analítico em diferenciar e quantificar o analito de interesse em presença de outras substâncias presentes na amostra (interferentes) [121].

A seletividade é uma propriedade essencial para um bom método analítico, pois afeta diretamente a precisão e a exatidão dos resultados. Métodos altamente seletivos são capazes de separar com eficiência os componentes da amostra e minimizar a interferência de outras substâncias, permitindo a obtenção de resultados mais precisos e confiáveis [122].

Na verificação da seletividade, a única etapa envolveu a comparação visual dos diagramas gerados pela análise das soluções padrão, com e sem matriz, para avaliar a separação dos 24 compostos em estudo.

3.8.2 Linearidade

A linearidade de um método analítico é caracterizada pela sua habilidade em produzir resultados que são proporcionalmente relacionados à concentração do analito em uma faixa de concentração específica. A avaliação da linearidade é geralmente realizada por meio da plotagem de um gráfico que demonstra a correlação linear entre o sinal medido e a concentração da substância, o qual é conhecido como curva de calibração ou curva analítica. Dentro da faixa de trabalho utilizada para calcular a linearidade, o método deve fornecer resultados com uma incerteza aceitável [121].

Na pesquisa realizada, utilizou-se um total de sete pontos para determinar a curva de calibração do método. Esses pontos foram realizados em triplicatas autênticas, garantindo maior confiabilidade e precisão dos resultados.

O ajuste da curva foi feito pelo método dos mínimos quadrados. Utilizando o teste *t* (*Student*) foi avaliada a homoscedasticidade dos resíduos, o que permitiu verificar se a variabilidade dos resíduos é constante em todas as concentrações analisadas.

Calculou-se também o desvio padrão relativo e os coeficientes de correlação e determinação. Através da técnica estatística denominada *Analysis of Variance* (ANOVA), foi possível determinar a porcentagem de variação explicada pelo modelo em relação à porcentagem máxima de variação explicável, ou seja, é possível avaliar o quanto de variação pode ser explicado pela regressão linear adotada. O teste F é utilizado para verificar se a regressão é significativa, avaliando a adequação do modelo adotado aos dados obtidos.

3.8.3 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) são parâmetros essenciais em análises com baixas concentrações, uma vez que permitem determinar com precisão o menor valor mensurável e o menor valor quantificável de uma substância em uma amostra [121].

O LOD é definido como a menor concentração de um analito que pode ser detectada com uma certa margem de confiabilidade em relação ao sinal do branco. De acordo com a definição da *Eurachem*, o limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração de um analito em uma amostra que pode ser quantificada com uma incerteza aceitável e com um determinado nível de confiança.

Foram realizadas dez réplicas de brancos (amostras contendo apenas água sem HPAs) para a determinação do LOD e LOQ.

3.8.4 Precisão – Repetibilidade e Precisão intermediária

A precisão é um parâmetro importante na análise de dados experimentais, pois está diretamente relacionada à variabilidade dos resultados obtidos. Na análise química, a precisão pode ser avaliada de distintas maneiras, nessa pesquisa verificou-se a repetibilidade e a precisão intermediária.

Foram avaliadas a repetibilidade e precisão intermediária em três níveis de concentração: baixa (ponto 2), média (ponto 4) e alta (ponto 6). As concentrações dos pontos 2, 4 e 6 variaram para três grupos de analitos. Para os 16 HPAs, as concentrações foram de 18,00 ng L⁻¹, 51,00 ng L⁻¹ e 84,00 ng L⁻¹, respectivamente. Já para o analito 9,10-ANTQ, os valores empregados foram 30,00 ng L⁻¹, 58,00 ng L⁻¹ e 86,00 ng L⁻¹. Para os demais derivados, as concentrações utilizadas nos três pontos foram 23,00 ng L⁻¹, 54,00 ng L⁻¹ e 86,00 ng L⁻¹.

As análises foram realizadas em 6 réplicas, sendo que a repetibilidade foi avaliada no mesmo dia das análises, garantindo a repetibilidade dos resultados obtidos. Já para a precisão intermediária, as análises foram realizadas em dias diferentes, permitindo avaliar a variabilidade dos resultados em diferentes momentos.

3.8.5 Recuperação

A recuperação é um parâmetro crucial no processo de validação de métodos analíticos, e é comumente avaliada por meio de um teste de fortificação, que é realizado empiricamente em três níveis de concentração: próximo ao limite de detecção, próximo à concentração máxima da faixa linear de trabalho e em uma concentração intermediária ao intervalo estimado.

Para o cálculo da recuperação relativa, utilizou-se a equação abaixo:

$$\boxed{\text{Recuperação}(\%) = \frac{C_1}{C_2} \times 100} \quad (\text{equação 06})$$

onde:

C_1 = concentração do analito obtido na amostra fortificada

C_2 = concentração do analito adicionado à amostra fortificada

O estudo de recuperação foi realizado através de 6 replicatas, nos pontos 2, 4 e 6 da curva de calibração.

3.9 LIMPEZA DAS VIDRARIAS

É fundamental garantir que os utensílios volumétricos estejam completamente limpos antes de serem utilizados em análises laboratoriais. Para isso, é necessário adotar alguns cuidados específicos na hora da limpeza desses aparelhos de vidro.

As vidrarias utilizadas durante o desenvolvimento do projeto foram previamente lavadas com a finalidade de remover todos os compostos orgânicos indesejáveis. Toda vidraria foi lavada com detergente neutro e enxaguada abundantemente. Em seguida, cada frasco era imerso em solução alcoólica de NaOH 5,0% (m v⁻¹), por algumas horas, sendo em seguida lavadas em solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ e, novamente, enxaguada em água destilada e depois com água ultrapura. Todas as vidrarias de precisão foram submetidas a um processo de secagem em temperatura ambiente, seguido pelo condicionamento em papel alumínio e armazenamento em local adequado até o momento da utilização. Já as demais vidrarias passaram por um processo de secagem em forno a uma temperatura de 100°C, foram armazenadas em recipientes fechados e guardadas em um ambiente limpo, a fim de assegurar sua integridade e qualidade antes do uso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PDMS UTILIZADO

As fibras de PDMS produzidas nessa pesquisa foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.1.1 Espectroscopia na Região do infravermelho

Através da espectroscopia na região do infravermelho, é possível identificar as bandas características de grupos funcionais da molécula do PDMS e caracterização do material, pois são elas que permitem a detecção de contaminantes e a análise qualitativa e do PDMS. Além disso, o estudo das bandas características permite a detecção precoce de problemas relacionados às características químicas, físicas e de estabilidade do material.

A figura 19 apresenta os espectros na região do infravermelho obtidos.

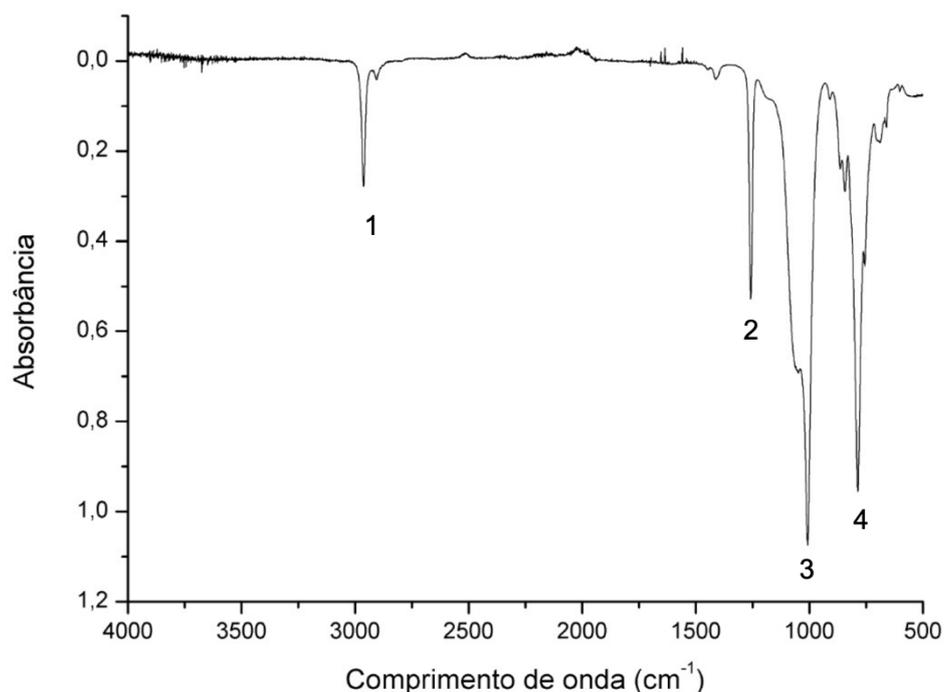


FIGURA 19. Espectros obtidos na FTIR da fibra de PDMS

Os picos de maior intensidade foram identificados na imagem de 1 a 4. Como mostrado, o espectro mostra uma banda (3) de absorção muito forte observada em $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ atribuída aos modos de estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si [77,123]. As bandas observadas em (4) são atribuídas à vibração de alongamento Si–C e à deformação simétrica do grupo Si–CH₃ [124,125]. Ao passo que, em 1260 cm^{-1} , a banda (2) se referem a deformação assimétrica angular de H–C no grupo Si–CH₃ [126].

As bandas observadas em (1) $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico das ligações H–C nos radicais metil [127]. Com exceção das bandas observadas em (1), as demais bandas identificadas no espectro confirmam que o composto analisado é de fato PDMS. As características das bandas de absorção observadas em torno de 1000 cm^{-1} e em 1260 cm^{-1} correspondem aos valores de referência da literatura para as vibrações específicas das ligações Si–O–Si e Si–CH₃ presentes na estrutura do PDMS [77,124,125,127]. Portanto, é possível afirmar que a análise espectral foi confirmatória para a presença de PDMS no dispositivo.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

O aquecimento de polímeros pode fornecer informações valiosas sobre estabilidade térmica [77,128] nas cadeias poliméricas, incluindo a ruptura de ligações químicas. Durante a variação da temperatura do material, é possível observar uma perda de massa, devido à liberação de produtos resultantes da quebra das ligações químicas. Esses eventos térmicos podem ser usados como uma ferramenta importante na caracterização da estabilidade térmica [129].

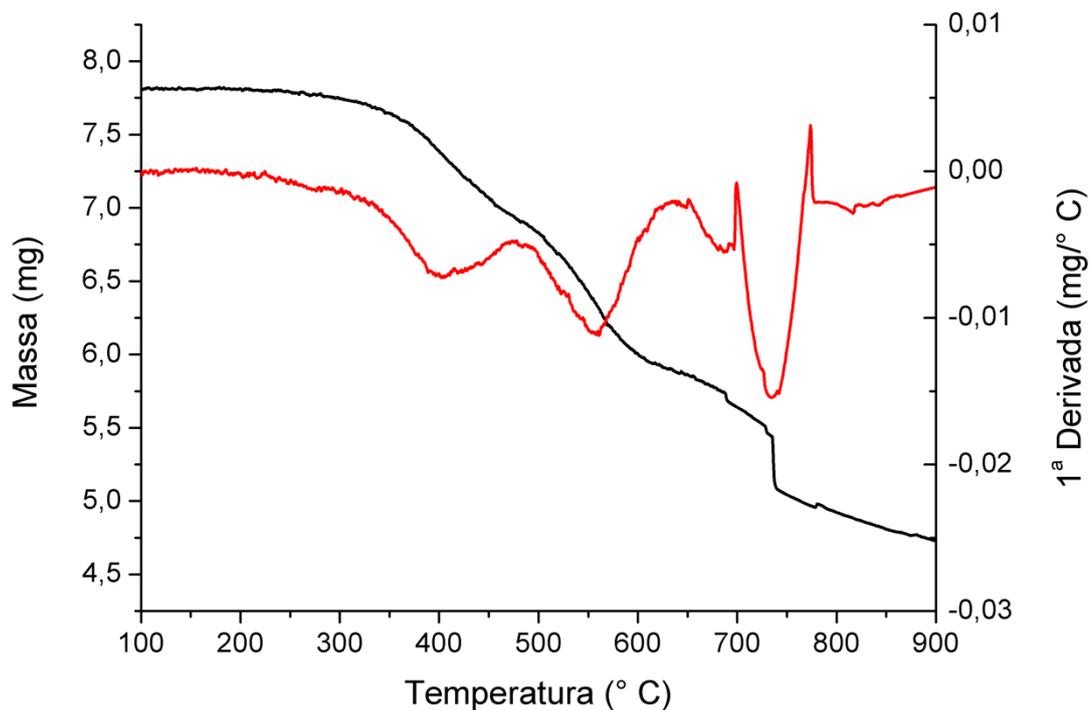


FIGURA 20. Curva de TG e DTG para o PDMS

A figura 20 mostra a curva termogravimétrica obtida para um pedaço da fibra de PDMS em uma atmosfera de nitrogênio. A linha preta representa a curva TG, indicando a variação da massa do material em função da temperatura, enquanto a curva em vermelho representa a primeira derivada DTG. Essa análise térmica é fundamental para a caracterização da estabilidade térmica do material, permitindo a determinação das temperaturas de decomposição e da quantidade de resíduo deixada após a decomposição. Assim, a combinação das informações fornecidas pelas curvas TG e DTG é uma técnica útil e poderosa para a caracterização de materiais poliméricos.

A primeira etapa de decomposição térmica ou despolimerização do PDMS ocorre em torno de 400 °C e envolve, principalmente, a quebra da cadeia principal do polímero, resultando na formação de oligômeros cíclicos voláteis, sem a geração de resíduos sólidos. Esses resultados são consistentes com os resultados de outros estudos relatados na literatura [130–132].

Durante a degradação térmica, o PDMS pode apresentar dois mecanismos distintos: a "degradação por descompactação" (*unzip degradation*) e a "degradação por rearranjo"

(*rearrangement degradation*). A primeira ocorre em temperaturas de 400 °C a 500 °C e resulta na geração de siloxanos cíclicos de diferentes dimensões. Já a segunda ocorre acima de 500 °C e envolve a clivagem heterolítica e o rearranjo da ligação Si–O–Si, gerando espécies de baixo peso molecular [128]. Há evidências de que o material pode apresentar ambos os tipos de mecanismos de degradação.

A curva de degradação observada próximo à temperatura de 700 °C pode ser explicada pelo processo de cura do PDMS utilizando o molde. Durante a cura, a parte superior do polímero foi exposta à atmosfera do forno, o que permitiu a polimerização em presença de oxigênio atmosférico, que teve um efeito catalítico na reação, acelerando o processo de despolimerização do PDMS. Isso pode resultar em uma perda de peso mais acentuada entre 400 °C e 600 °C [133,134].

Por outro lado, a lateral e a parte inferior da fibra foram produzidas dentro do molde de teflon, simulando um processo de cura em atmosfera inerte. Isso significa que o processo de cura ocorreu sem o efeito catalítico do oxigênio. De acordo com relatos na literatura, quando o PDMS é curado em uma atmosfera de nitrogênio, as amostras apresentam uma leve perda de peso contínua em estágios até atingir a temperatura de 750 °C [134].

A identificação e compreensão desses mecanismos de degradação térmica são cruciais para o entendimento do comportamento do PDMS sob diferentes condições de processamento e uso. Um fator importante destacado pela análise é a faixa de trabalho segura do PDMS em análises químicas. Como a primeira degradação ocorre em torno de 400 °C, o material deve permanecer intacto durante a utilização em procedimentos que envolvam temperaturas inferiores a essa faixa, caso dessa pesquisa.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Através da análise MEV, não foi observada a formação de cavidades em toda extensão do material, sem nenhuma indicação de aglomeração ou formação de fases no mesmo. É importante ressaltar que a morfologia do PDMS não apresenta naturalmente cavidades, como pode ser observado no trabalho de WAHEED *et al* (2017) [135]. Confirmando o processo mencionado anteriormente sobre a cura do material em atmosfera inerte simulada, é importante

ressaltar que, devido à cura ter ocorrido inicialmente na parte superior do material, as camadas interiores foram curadas gradualmente. Como pode ser observado na figura abaixo.

A figura 21, apresenta as micrografias para a fibra de PDMS, nas magnitudes de 20x, 50x e 100x.

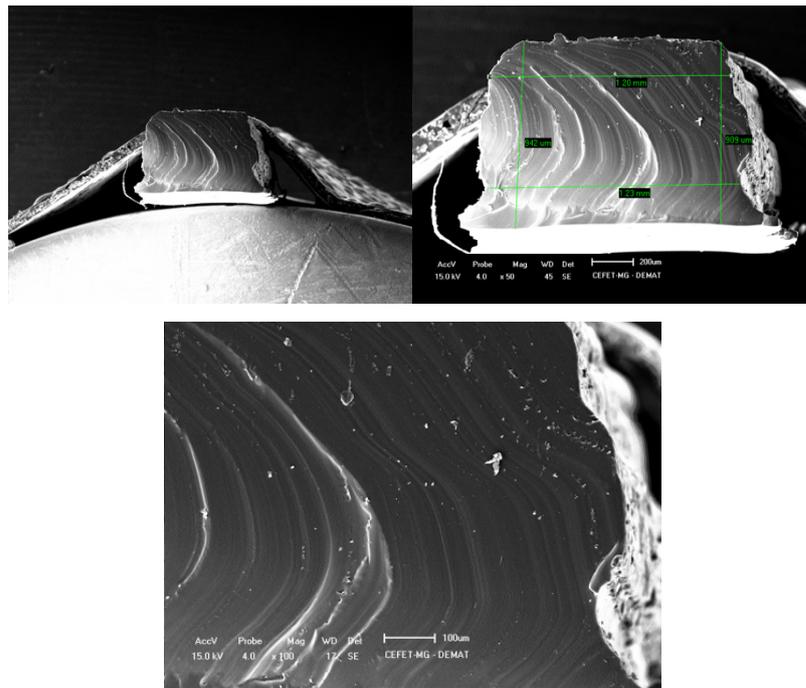


FIGURA 21. Micrografias para a fibra de PDMS nas magnitudes de 20x, 50x e 100x, respectivamente

4.1.4 Estudo do processo de produção das fibras em relação a capacidade de extração dos HPAs

O estudo de reprodutibilidade referente ao processo de cura e reticulação do polidimetilsiloxano (PDMS) foi devidamente avaliado e os resultados foram interessantes, conforme resultados representados na figura 22. Esta avaliação ocorreu através da implementação do teste t pareado, uma técnica estatística amplamente usada para comparar duas médias populacionais e determinar se há uma diferença significativa entre elas.

A análise estatística realizada revelou que, num nível de confiança de 95%, os lotes não apresentaram diferenças significativas para os 24 pares de volumes de pico de analitos extraídos dos dois lotes distintos. Especificamente, o p-valor obtido na análise foi de 0,8119. Como este

valor é maior do que 0,05, a diferença observada entre os lotes não é considerada estatisticamente significativa [136].

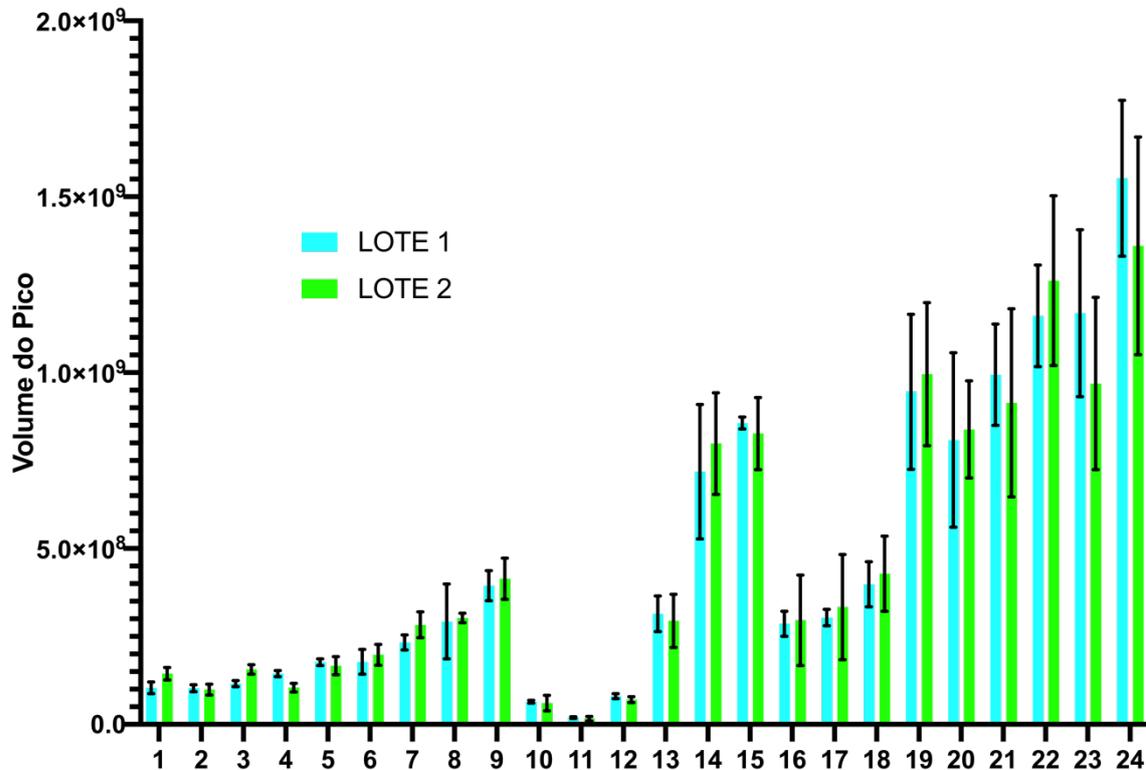


FIGURA 22. Gráfico apresentando os resultados médios e desvio padrão para o estudo de comparação da capacidade de extração das fibras produzidas em lotes distintos. (n=3)

O gráfico demonstrado na figura 23 foi gerado a partir da análise estatística realizada e ilustra o pareamento realizado entre os pares de analitos. Ele também evidencia os valores médios calculados das diferenças entre os grupos. Notavelmente, estas diferenças médias convergem para o valor zero, indicando uma ausência de disparidades significativas entre os grupos.

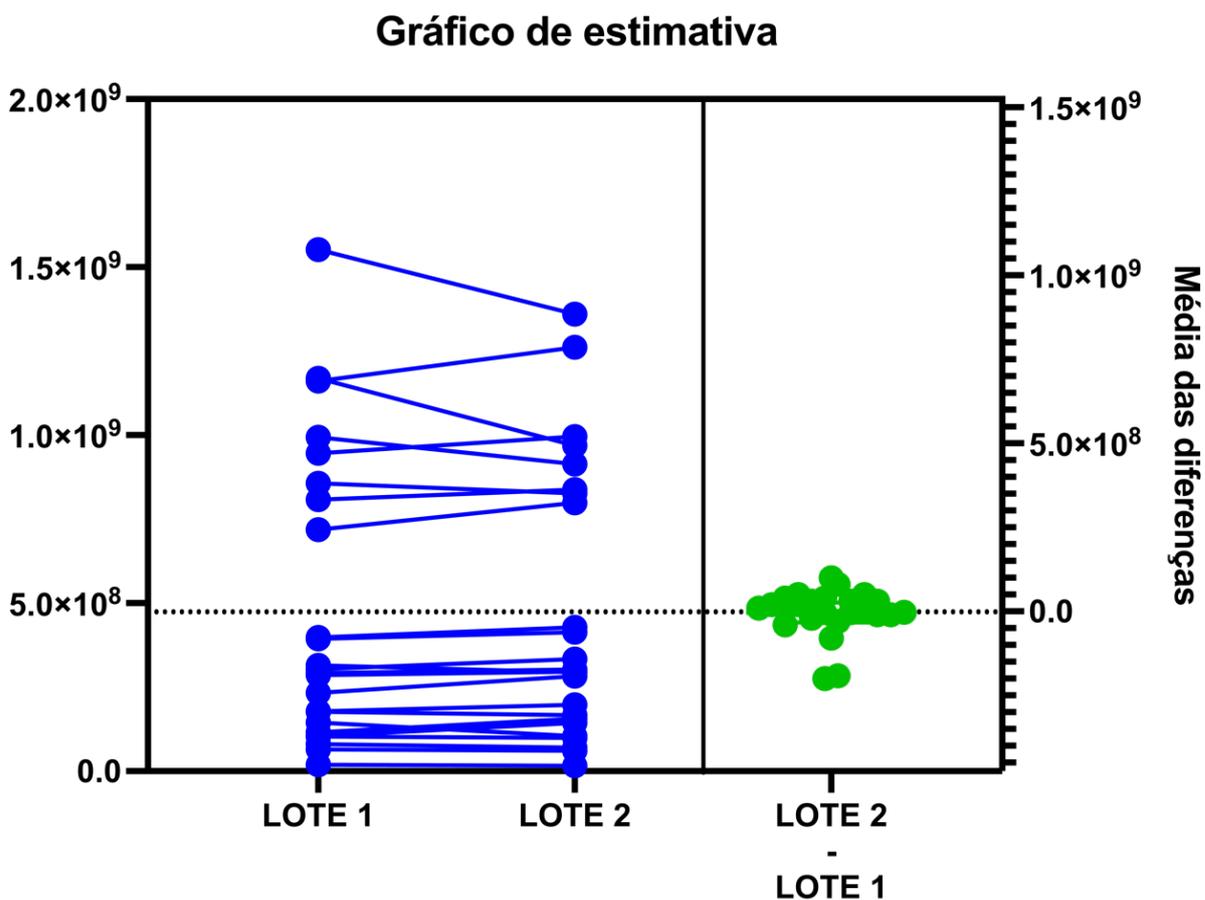


FIGURA 23. Comparação dos volumes de pico dos analitos extraídos dos dois lotes de fibra através do teste t pareado.

4.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAS E SEUS DERIVADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

Os itens apresentados a seguir mostram os resultados obtidos na investigação das condições cromatográficas para a análise de HPAs e seus derivados por GCxGC, bem como as conclusões sobre o desempenho do sistema utilizado e a avaliação dos parâmetros de validação do método estudado.

4.2.1 Seleção das colunas cromatográficas para a análise de HPAs e seus derivados por GCxGC

Para desenvolver um método GCxGC otimizado, é importante selecionar duas colunas analíticas com características de interação distintas (ortogonalidade) com os componentes presentes na amostra. Para aproveitar o conhecimento prévio obtido com a 1D-GC, geralmente

é recomendado utilizar a coluna convencional utilizada para a separação dos compostos de interesse como uma das dimensões da GCxGC, enquanto a outra dimensão é escolhida entre colunas que apresentam mecanismos de separação diferentes.

A análise de oxi-HPAs, HPAs e seus derivados nitrogenados e oxigenados por 1D-GC é comumente realizada utilizando uma coluna com a fase estacionária de baixa polaridade como 5% fenil metil polisiloxano (5% fenil) [8,25,114,137–144]. Já para a análise de nitro-HPAs, é recomendado o uso de uma coluna com fase estacionária de polaridade média, como a 50% fenil metil polisiloxano (50% fenil) [29,145–147].

Ao analisar HPAs e seus derivados utilizando GCxGC, a combinação de fases estacionárias mais comumente mencionada na literatura é o modo convencional (ou normal), onde a coluna ¹D utiliza a fase estacionária não polar 5% fenil. Para a coluna ²D, há duas opções de FE mais usadas conforme foi apresentado na tabela 8.

1 - A FE de média polaridade, contendo 50% de fenil, é amplamente utilizada em diversos trabalhos da literatura [148–155]. Essa FE apresenta uma interação altamente seletiva entre os compostos aromáticos e os grupos fenila, permitindo a separação desses compostos em suas respectivas famílias, incluindo a distinção entre os componentes alifáticos e aromáticos encontrados em frações complexas do petróleo. Além disso, a FE fenil metil polisiloxano é caracterizada por sua resistência térmica, tornando-a uma excelente opção para análise de compostos com pontos de ebulição elevados [156].

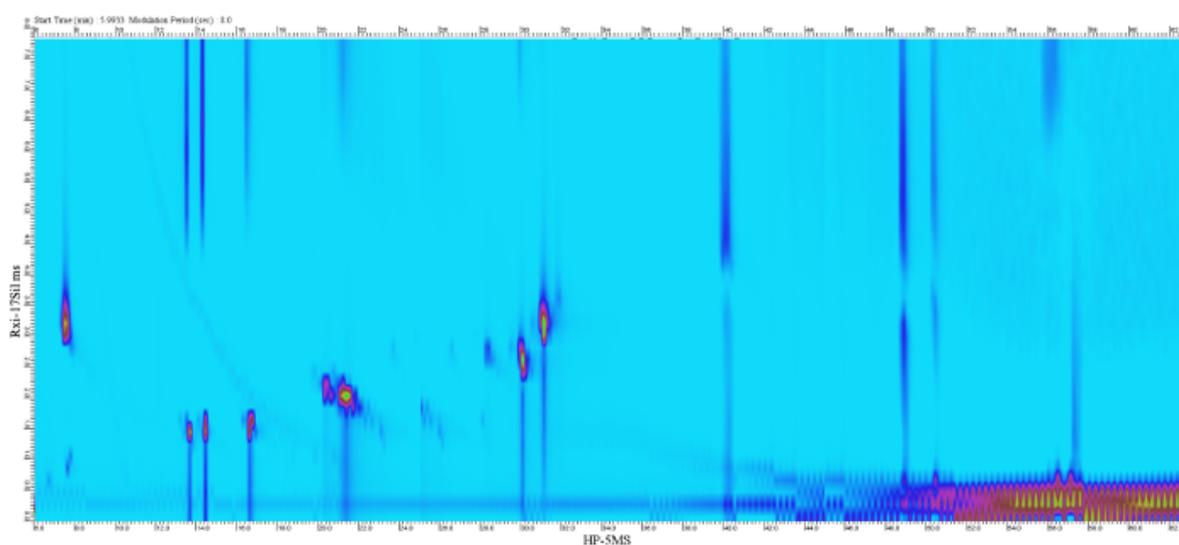
2 - A FE de média polaridade, contendo 14% cianopropilfenil dimetil polisiloxano (denominada cianopropil) [113,147,157,158]. A presença de pares de elétrons livres em fases estacionárias polares e semipolares, como cianopropil, contribui para uma separação mais eficiente de compostos contendo oxigênio e nitrogênio. Isso ocorre devido às interações dipolo permanente-dipolo permanente que se estabelecem entre os compostos e a fase estacionária, aproveitando a polaridade dessas FEs [157].

TABELA 15. Conjuntos de colunas utilizadas no sistema GCxGC

Conjunto de Colunas	Coluna ¹ D (Nome Comercial)	Coluna ² D (Nome Comercial)
CC1	HP-5MS	Rxi-17Sil MS
CC2	HP-5MS	BP-10
CC3	HP-5MS	DB-17ht

Com base na literatura, as combinações listadas na tabela 15 foram utilizadas e testadas, empregando o mesmo método e mesmas condições descrito na tabela 07, o processo se deu por injeção direta de uma solução com os analitos utilizados em uma concentração de 250 ng L⁻¹.

A figura 24 exibe o diagrama de cores resultante do uso da primeira combinação de colunas (CC1). Nota-se que houve pouca interação entre os analitos na coluna ²D, além disso os compostos apresentaram caldas na segunda dimensão, o que sugere uma limitada capacidade da fase estacionária em reter e separar esses analitos. Cabe ressaltar que a utilização desse conjunto de colunas também resultou em um elevado sangramento da coluna quando o programa de temperatura do forno atingiu os 250°C, indicando uma possível degradação da fase estacionária e comprometendo a qualidade da separação cromatográfica.

**FIGURA 24.** Diagrama de cores resultante da combinação das colunas ¹D-HP-5MS e ²D-Rxi-17Sil MS (eixo X – min/eixo Y – s)

Ao analisar o diagrama de cores obtido a partir da segunda combinação de colunas (CC2), figura 25, observou-se que houve uma boa capacidade de retenção e separação dos analitos na ²D. No entanto, os compostos IcdP, dBan e Bpe foram identificados (região indicada na imagem através do círculo vermelho) com uma baixa resolução de pico, sugerindo uma limitada capacidade da fase estacionária da coluna ²D em separar efetivamente esses compostos. Fato que pode ser explicado pela característica da coluna BP-10, que apresenta o menor Diâmetro Interno (D.I.) entre as três colunas utilizadas. Isso pode ocasionar um aumento na pressão em temperaturas mais elevadas, afetando a qualidade da separação cromatográfica. Além disso, a região de separação dos três analitos na coluna BP-10 ocorre em temperaturas superiores a 290,0 °C, o que pode contribuir ainda mais para o aumento da pressão

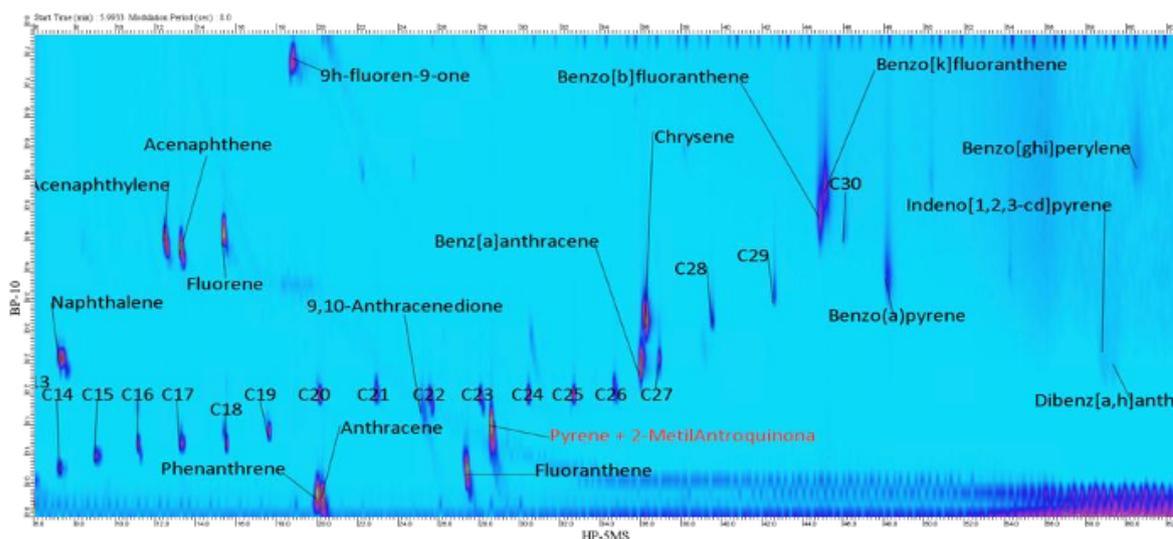


FIGURA 25. Diagrama de cores para HPA e derivados usando a combinação das colunas ¹D HP-5MS e ²D BP-10 (eixo X – min/eixo Y – s)

Na figura 26, podemos observar o diagrama de cores resultante do uso do conjunto de colunas CC3. É evidente uma melhoria significativa na separação e resolução dos analitos na segunda dimensão, principalmente pela utilização da coluna DB-17ht, que possui a mesma fase estacionária da coluna Rtx-17 Sil MS, mas se difere pela sua maior extensão e diâmetro interno, aumentando, assim, o número de pratos teóricos na separação. Além disso, a coluna DB-17ht apresenta um limite de temperatura mais elevado em comparação às outras colunas testadas na ²D, o que possibilita reduzir o sangramento da coluna e aumentar a sensibilidade do método. O estudo prosseguiu com o uso do conjunto de colunas CC3, composto pela coluna ¹D HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e pela coluna ²D DB-17ht (5 m x 0,25 mm x 0,15 µm).

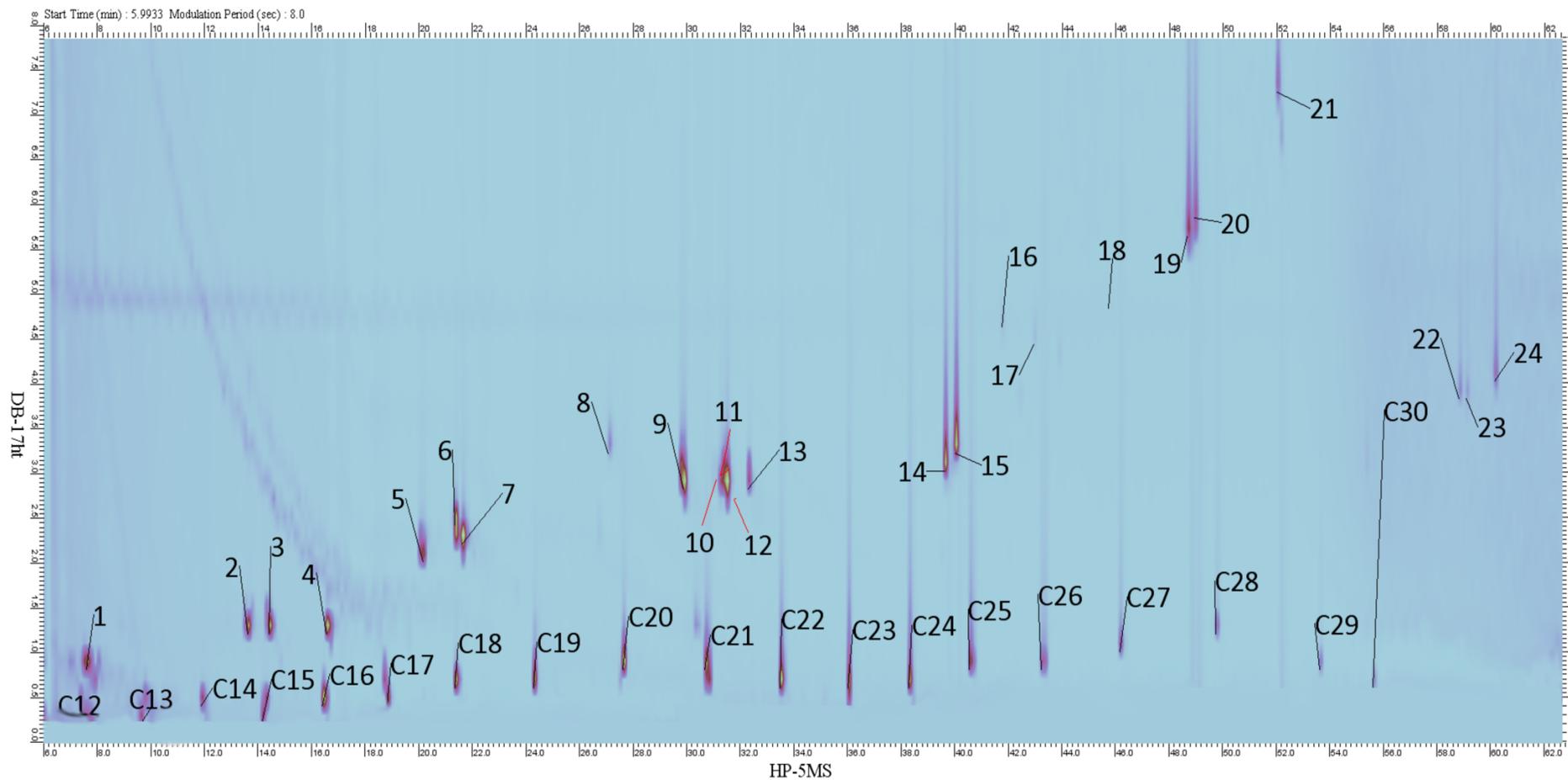


FIGURA 26. Diagrama de cores para HPAs e derivados usando a combinação das colunas ¹D HP-5MS e ²D DB-17h

Na tabela 16 estão identificados os HPAs e seus derivados com seus respectivos tempos de retenção na ¹D e ²D, bem como os tempos de retenção na primeira dimensão determinados nessa pesquisa. Os diagramas de cores dos íons extraídos de cada analito, bem como os seus respectivos espectros de massas estão relacionados no Apêndice 2.

TABELA 16. Tempos de retenção das duas dimensões ¹D-HP-5MS e ²D-Rxi-17Sil MS, determinados para os HPAs e seus derivados estudados

Nome	Íon Quant.	Íon Ident.	¹ tr (min)	² tr (s)
(1) Naftaleno	128	129; 102	7,46	0,81
(2) (Acenaftileno	152	150; 153	13,33	1,21
(3) Acenafteno	153	154; 152	14,13	1,21
(4) Fluoreno	166	165; 167	16,40	1,21
(5) 9-Fluorenona	180	152; 151	19,86	2,01
(6) Fenantreno	178	176; 179	21,19	2,42
(7) Antraceno	178	176; 179	21,33	2,21
(8) 9,10-Antraquinona	208	152; 180	26,93	3,22
(9) Fluoranteno	202	200; 203	29,73	2,82
(10) 2-Metilantraquinona	222	165; 194	31,06	2,82
(11) 2-Nitrofluoreno	211	165; 194	31,19	2,84
(12) Pireno	202	200; 203	31,20	2,82
(13) 9-Nitroantraceno	223	176; 193	32,13	2,82
(14) Benzo(a)antraceno	228	229; 227	39,46	3,02
(15) Criseno	228	229; 227	39,73	3,22
(16) 3-Nitrofluoranteno	247	217; 200	42,26	4,63
(17) 1-Nitropireno	247	217; 200	43,73	4,43
(18) 5,12-Naftacenoquinona	258	202/ 230	45,60	4,83
(19) Benzo(b)fluoranteno	252	250; 253	48,66	5,64
(20) Benzo(k)fluoranteno	252	250; 253	48,79	5,84
(21) Benzo(a)pireno	252	250; 253	51,86	7,25
(22) Indeno(123cd)pireno	276	274; 277	58,66	3,83
(23) Dibenzo(ah)antraceno	278	276; 279	58,93	3,83
(24) Benzo(ghi)perileno	276	274; 277	59,99	4,03

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A CAPACIDADE DE EXTRAÇÃO DOS HPAS E SEUS DERIVADOS ENTRE AS DUAS FIBRAS PRODUZIDAS

Foi conduzido um estudo para avaliar a capacidade de absorção de duas fibras produzidas neste experimento em relação aos 24 analitos. Ambas as fibras foram submetidas aos mesmos parâmetros de extração para determinar qual delas seria mais adequada para avançar na pesquisa.

Todas as análises foram realizadas em triplicata. A imagem 27 apresenta o gráfico dos resultados.

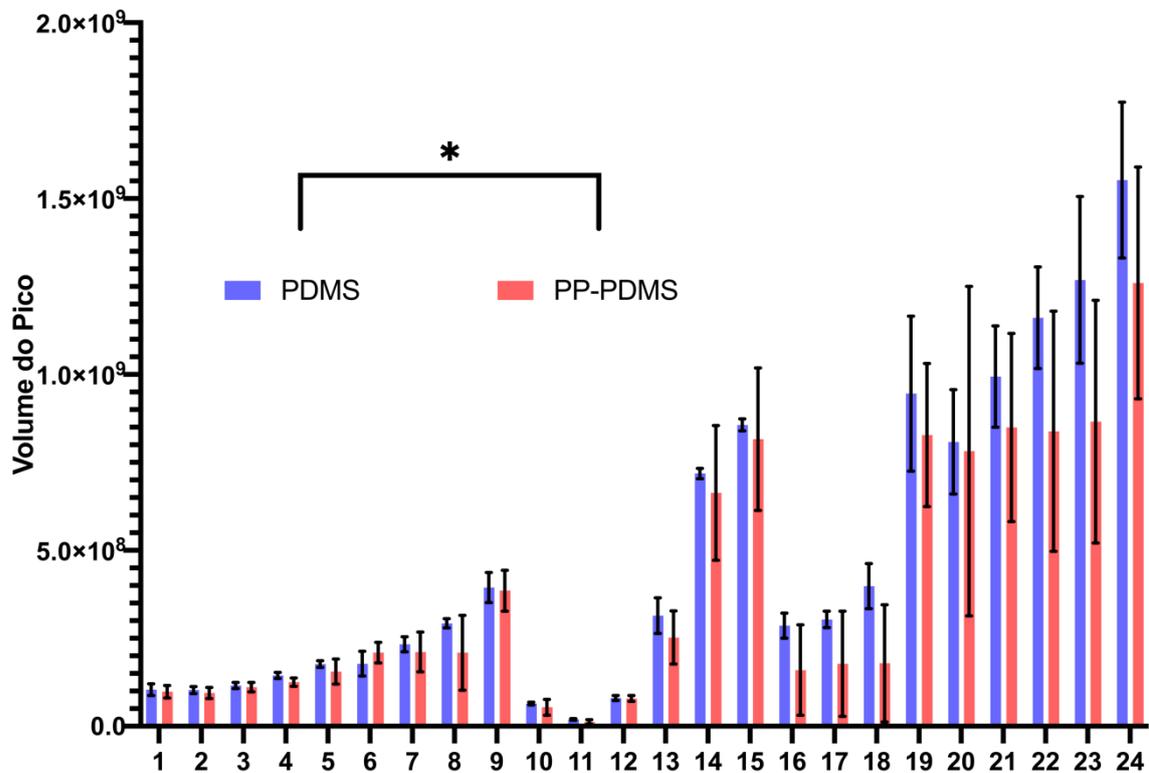


FIGURA 27. Estudo comparativo entre as extrações de HPAs e derivados com as fibras de PDMS e PP_PDMS e seus respectivos desvios padrão (n=3)

Com base no gráfico apresentado, pode-se observar que a fibra produzida exclusivamente com PDMS apresentou maior eficácia na captura dos analitos em comparação à fibra de PP_PDMS. Além disso, os resultados obtidos para a fibra de PDMS apresentaram menor variação em relação à fibra de PP_PDMS, possivelmente devido à sua maior superfície de contato com a matriz. A variação na superfície de contato das fibras de PP_PDMS pode ser atribuída às irregularidades no processo de produção dessas fibras. Isso ocorre devido à distribuição heterogênea dos polímeros no interior da matriz de fibra de polipropileno (HFPP) e à presença de inclusões ou bolhas de ar, que podem afetar a qualidade e uniformidade das fibras produzidas [159].

Após análise dos dados, empregou-se o teste t pareado, um método estatístico que compara duas médias para verificar se há diferenças significativas [136]. No caso, comparou-se a eficácia das fibras de PDMS e PP_PDMS na extração de analitos.

Com um nível de confiança de 95%, confirmou-se que as fibras de PDMS e PP_PDMS apresentaram resultados diferentes na extração dos analitos. A fibra de PDMS mostrou-se mais eficaz, com menor variação nos resultados, o que sugere maior consistência em seu desempenho. Diante destas limitações operacionais optou-se por prosseguir apenas com a fibra de PDMS.

4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Foram realizados testes multivariados de otimização do processo de extração para alcançar rendimentos de extração mais elevados de forma consistente e repetitiva, obtendo-se os seguintes resultados.

4.4.1 Avaliação do efeito memória

O efeito memória das fibras foi minuciosamente avaliado após a implementação do ciclo de limpeza desenvolvido. Conforme ilustrado no diagrama da Figura 28, o processo provou-se eficiente na completa extração de todos os analitos da fibra em questão. Assim, a fibra pode ser reutilizada em novas extrações sem a persistência de analitos anteriores, prevenindo a superestimação dos resultados.

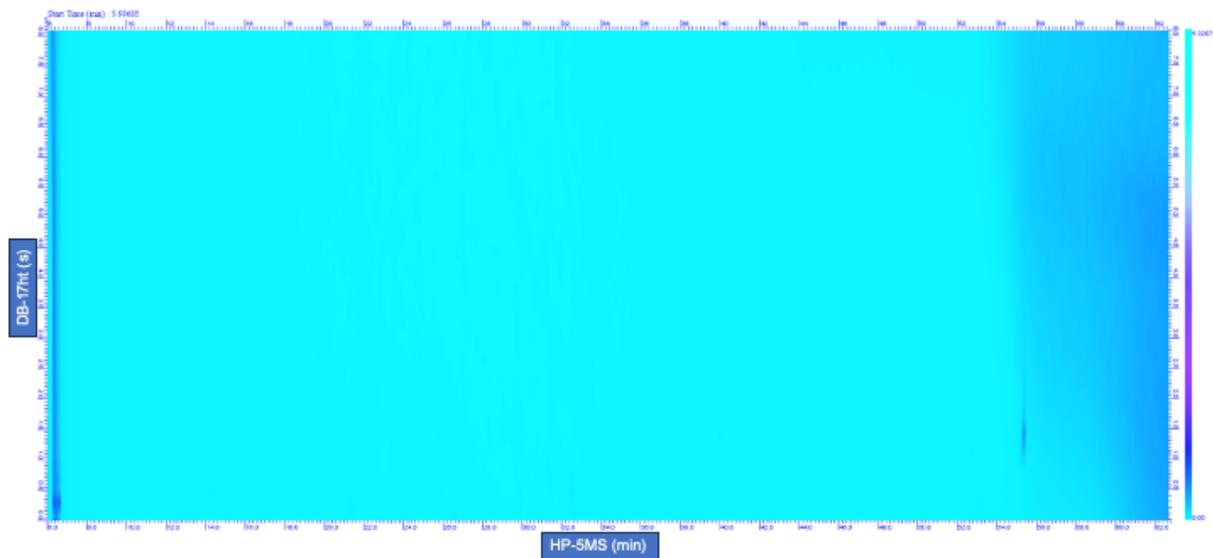


FIGURA 28. Diagrama de cores obtido após ciclo de limpeza das fibras de PDMS

4.4.2 Extração

Após a seleção da fibra para o processo de extração, foram escolhidas algumas variáveis para a realização da otimização multivariada, incluindo a temperatura de dessorção, os tempos de extração e de dessorção, e o nível de agitação.

A temperatura é uma variável crucial que influencia a eficiência da dessorção, pois afeta diretamente o coeficiente de distribuição e de difusão dos compostos [8,12]. O aumento da temperatura pode acelerar a transferência de massa e, conseqüentemente, reduzir o coeficiente de partição. Além do mais, é importante evitar o uso de temperaturas excessivamente altas durante o processo de dessorção, pois isso pode resultar na perda de HPAs mais leves [137]. No entanto, para HPAs mais pesados, temperaturas mais elevadas podem ser benéficas, aumentando a transferência de massa [8,114]. Cabe destacar que o processo de dessorção é endotérmico, o que significa que ocorre absorção de calor durante o processo.

A agitação promove a renovação dos analitos nos poros da fibra e aumenta a transferência de massa da fase aquosa, resultando em maior eficiência de extração e redução do tempo necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico [12].

TABELA 17. Experimentos realizados no planejamento 2^{4-1}_{IV} com suas respectivas respostas

Experimento	Ordem	Fator 1 (min)	Fator 2 (rpm)	Fator 3 (min)	Fator 4 (°C)	RESPOSTA (x 10 ⁴)
7	1	40	140	80	2	25,28
3	2	40	140	60	4	15,50
10	3	50	100	70	3	14,53
2	4	60	60	60	4	11,80
9	5	50	10	70	3	19,99
8	6	60	140	80	4	25,00
11	7	50	100	70	3	25,26
4	8	60	140	60	2	20,54
5	9	40	60	80	4	17,98
6	10	60	60	80	2	31,86
1	11	40	60	60	2	11,21

Fator 1: Tempo de extração

Fator 2: Rotação do agitador

Fator 3: Tempo de dessorção no ultrassom

Fator 4: Temperatura do banho de ultrassom

Os experimentos foram realizados em um planejamento fatorial 2^{4-1}_{IV} , com o intuito de verificar quais condições foram realmente significativas no processo de otimização. A resposta dos experimentos foi calculada como a média geométrica das respostas de todos os 24 analitos. A média geométrica é mais apropriada do que a média aritmética em certas situações, principalmente quando se trabalha com multirespostas, pois a média geométrica é menos influenciada por valores extremos.

A análise da importância de cada variável no domínio experimental avaliado foi realizada por meio do gráfico de Pareto, que foi gerado a partir da média geométrica das áreas de todos os analitos. Conforme pode ser observado na figura 29, apenas uma das variáveis estudadas, dentro de suas respectivas faixas de trabalho, foi considerada significativa (p -valor < 0,05) no nível de confiança de 95%. A variável que demonstrou uma influência positiva na resposta foi a temperatura de dessorção, sugerindo que incrementos na temperatura potencializam a eficiência do processo de dessorção. Dada a natureza endotérmica da dessorção, é evidente que um aumento de temperatura favorece esta fase, promovendo uma maior eficiência na liberação dos analitos.

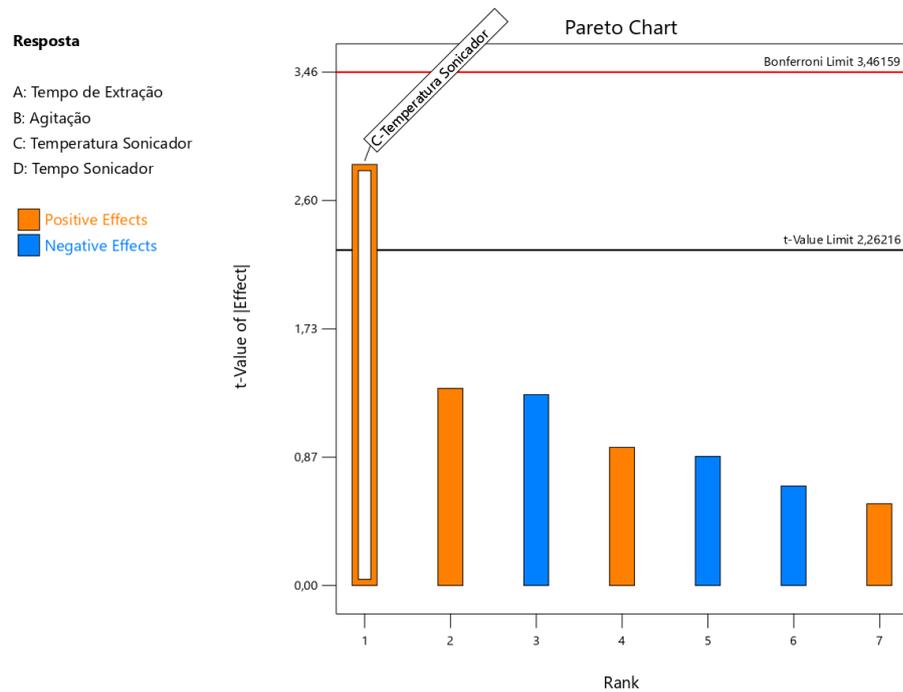


FIGURA 29. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fracionário realizado para avaliar a influência das variáveis (1) temperatura de dessorção, tempo (2) extração e (3) dessorção e (4) nível de agitação, na eficiência da extração de HPAs e seus derivado

No gráfico de Pareto, é possível identificar as variáveis que apresentam efeito negativo na otimização, ou seja, quanto maior o nível, menor é a eficácia do processo de otimização, bem como aquelas que possuem efeito positivo. Como apenas uma das variáveis apresentou efeito significativo no procedimento, o planejamento foi finalizado nessa etapa, com as seguintes condições, representadas na figura 30.

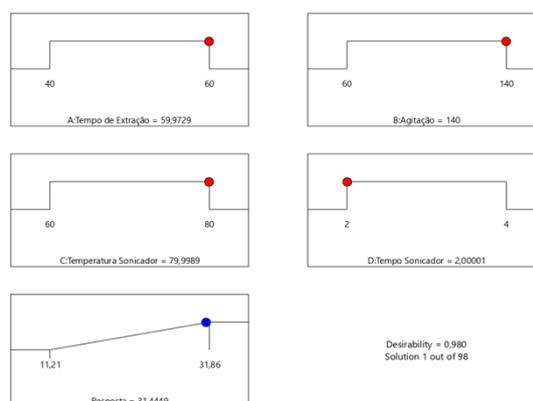


FIGURA 30. Método analítico de extração otimizado. tempo de extração (a) = 60 min, agitação (b) = 140 rpm, temperatura do ultrassom (c) = 80 °c e tempo no ultrassom (d) = 2 min

4.4.3 Solução extratora

A seleção adequada de solventes é fundamental para garantir a recuperação completa dos analitos extraídos pelas fibras de PDMS. Os solventes utilizados na dessorção precisam ter alta afinidade pelos compostos, possuir estabilidade térmica e serem inertes ao material da fibra utilizada.

Neste trabalho, foram testados três tipos de solvente, acetonitrila, diclorometano e acetona. Esses solventes são comumente utilizados no processo de diluição dos analitos. Foi realizado um estudo de otimização de misturas do tipo *Simplex Lattice* {3,3} para determinar a quantidade exata de cada solvente em um total de 1500,0 µL de solução que fornece a melhor capacidade de retirada dos analitos das fibras de PDMS.

O modelo proposto foi avaliado a partir da média geométrica das áreas de todos os analitos, conforme tabela 18.

TABELA 18.Resposta gerada do processo de otimização da mistura extratora pelo planejamento simplex lattice {3,3}

Ordem	A-Acetonitrila (μL)	B-Acetona (μL)	C-Diclorometano (μL)	RESPOSTA ($\times 10^4$)
1	0	750	750	2,11
2	750	0	750	0
3	0	0	1500	0
4	250	1000	250	15,02
5	1500	0	0	12,72
6	0	0	1500	0
7	750	750	0	10,67
8	250	250	1000	0
9	1500	0	0	12,86
10	0	1500	0	15,43
11	0	1500	0	15,37
12	500	500	500	17,92
13	1000	250	250	17,98

O parâmetro otimizado no método, foi determinado com a condição que gerasse um resultado máximo utilizado a menor quantidade possível de diclorometano, devido a sua alta volatilidade. A resposta foi avaliada em ordem de desejabilidade pelo modelo quadrático especial descrito na equação 07, com ajuste alto ($R^2 = 0,9979$) e satisfazendo o nível de significância de 0,05.

Equação final em termos do n pseudos componentes da mistura.

$$Resposta = 12,75A + 15,36B + 0,042C - 14,20AB - 26,08AC - 22,86BC + 954,57A^2BC + 464,97AB^2C - 218,67ABC^2$$

(equação 07)

Conforme as superfícies de contorno e superfície de resposta mostrados na figura 31, há uma região de maior desejabilidade mais próxima dos componentes A e B.

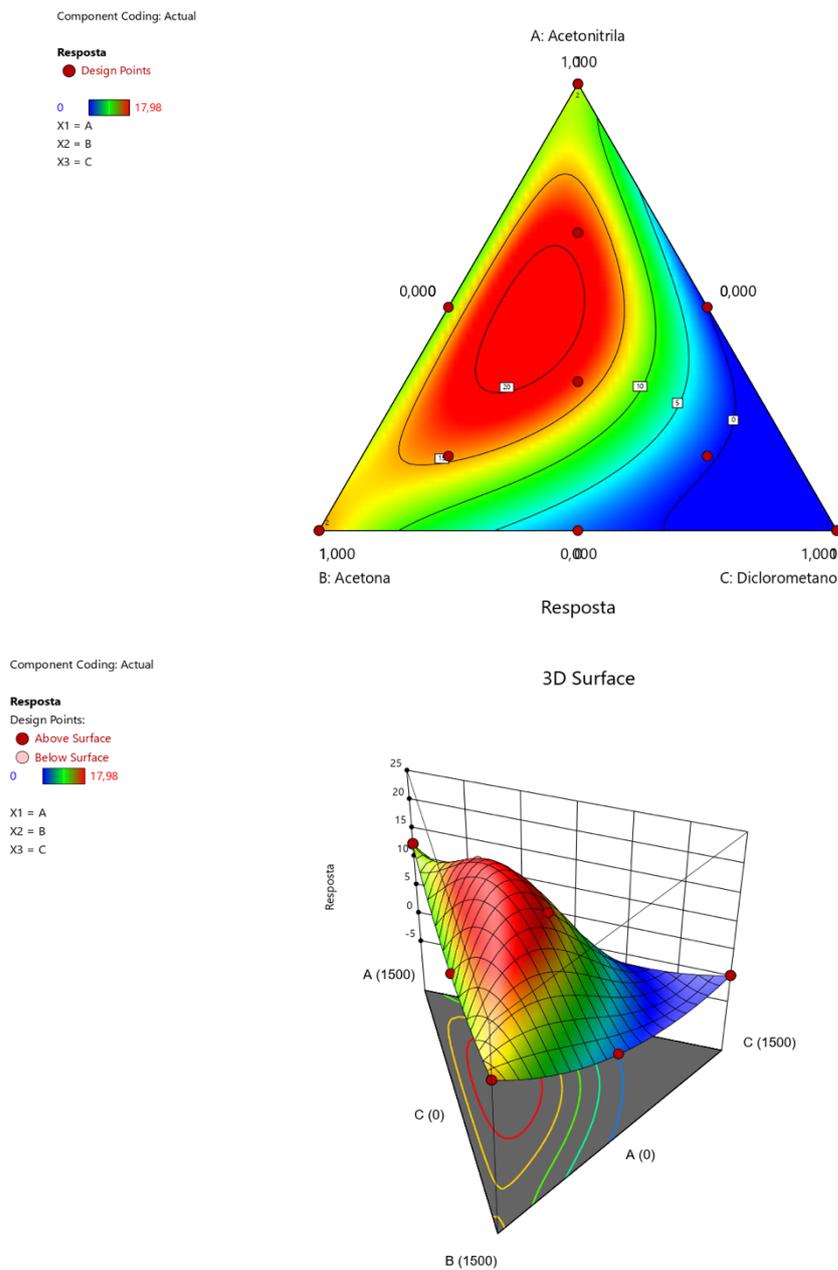


FIGURA 31. Superfície de contornos (esquerda) e superfície de resposta (direita) do modelo especial quadrático *simplex lattice* {3,3}

Os resultados do estudo de otimização de misturas mostraram que a melhor combinação de solventes para a dessorção dos analitos das fibras de PDMS foi obtida com uma mistura de 540,0 μL de acetona, 860,0 μL de acetonitrila e 100,0 μL de diclorometano. Essa combinação de solventes apresentou a melhor capacidade de extração e maior seletividade para a análise dos analitos (figura 32).

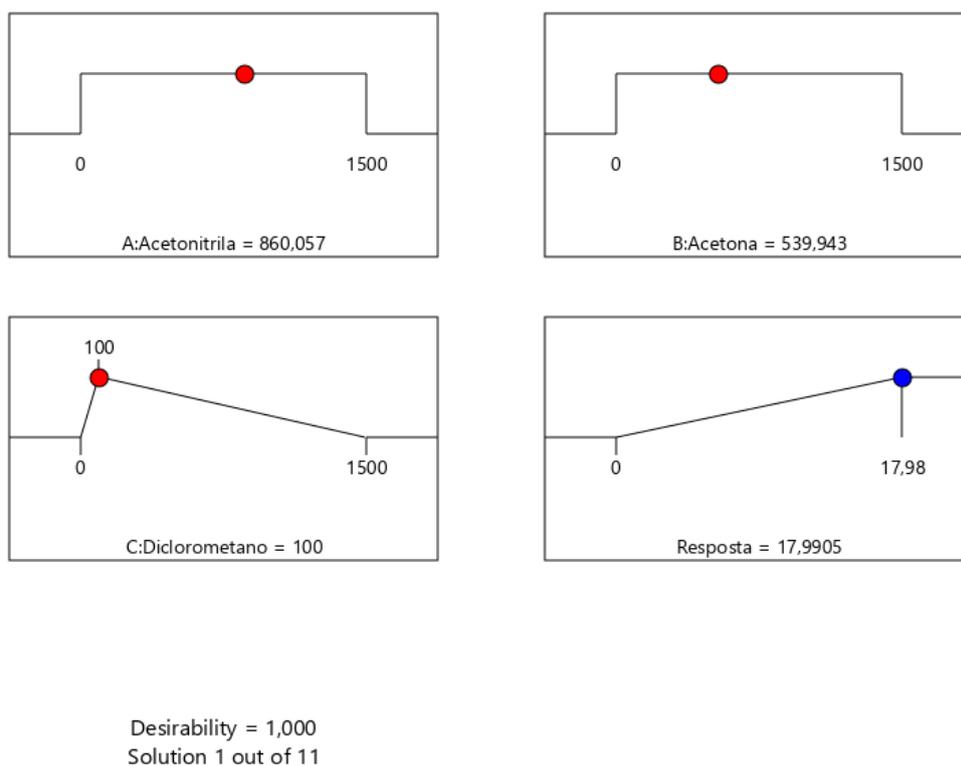


FIGURA 32. Proporção da mistura de extração, para volume final de 1500,0 µL

4.5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PELO ESTUDO DAS FIGURAS DE MÉTODO

Para os ensaios de validação foram utilizadas as soluções de trabalho apresentadas nas tabelas 04 e 06.

Seguindo o Guia *Eurachem* [121], os principais parâmetros de desempenho analítico dos métodos propostos foram avaliados e, geralmente, a seletividade é o primeiro parâmetro a ser considerado na validação de um método analítico, pois sua garantia é crucial para a confiabilidade dos demais parâmetros de interesse.

Em GCxGC, a seletividade é geralmente avaliada por meio da análise visual dos diagramas correspondentes aos analitos de interesse em diferentes regiões do cromatograma bidimensional. Isso pode ser alcançado por meio da identificação dos picos na primeira dimensão e sua correlação com os picos na segunda dimensão. A utilização do modo SIC em software de tratamento de dados é um fator importante na análise de dados cromatográficos,

pois permite a seleção de íons específicos que correspondem a analitos de interesse, a sensibilidade e a seletividade do método analítico, reduzindo a interferência de outros compostos presentes na amostra e permitindo a detecção de analitos em concentrações mais baixas.

4.5.1 Linearidade

Para determinar a linearidade, foram construídas curvas de calibração plotando os valores de área em função das concentrações dos 24 analitos, utilizando o método de regressão linear [160]. Os conjuntos de valores das áreas obtidas durante a análise das soluções foram inicialmente submetidos ao teste de *Dixon* para verificar a presença de *outliers*. Foi utilizado o teste de *Cochran* para verificar a homoscedasticidade entre os grupos, a presença de homoscedasticidade garante que os erros padrão e os intervalos de confiança são confiáveis, e que as inferências realizadas a partir dos dados são válidas [136]. Após essas verificações, os valores foram então utilizados para avaliar os resultados obtidos.

A curva de calibração foi construída com base em sete níveis de concentração equidistantes entre si [121], permitindo uma avaliação da linearidade do método em toda a faixa de concentração dos analitos. Essa abordagem pode aumentar a precisão e a confiabilidade das medidas, garantindo que a curva de calibração seja adequada para a determinação quantitativa dos analitos em amostras desconhecidas. A escolha da faixa de trabalho inicial, com limite máximo de 200,0 ng L⁻¹, foi baseado em estudos anteriores da literatura [161] e em testes específicos para avaliar a sensibilidade do método para cada analito. Essa abordagem permitiu garantir que a faixa de trabalho fosse adequada para a detecção e quantificação precisa dos analitos, considerando a sensibilidade do método para cada composto.

Os analitos foram divididos em três grupos e, para cada um deles, foi estabelecida uma faixa de trabalho específica a fim de calcular a linearidade, conforme indicado na tabela 19. Essa estratégia permitiu uma avaliação mais precisa e direcionada da linearidade para cada grupo de analitos, considerando suas características e particularidades.

TABELA 19. Níveis de concentração (ng L^{-1}) da primeira curva de calibração para os 3 grupos de analitos

Pontos da Curva (ng L^{-1})	16 HPAs	9,10-ANTQ	Demais Derivados
1	2,00	16,00	7,00
2	35,00	46,70	39,20
3	68,00	77,30	71,30
4	101,00	108,00	103,50
5	134,00	138,70	135,70
6	167,00	169,30	167,80
7	200,00	200,00	200,00

Os resultados mostraram que após o ponto 4 das curvas, ocorreu uma estabilidade da área dos picos, indicando uma possível saturação das fibras de PDMS, conforme indicado na figura 33.

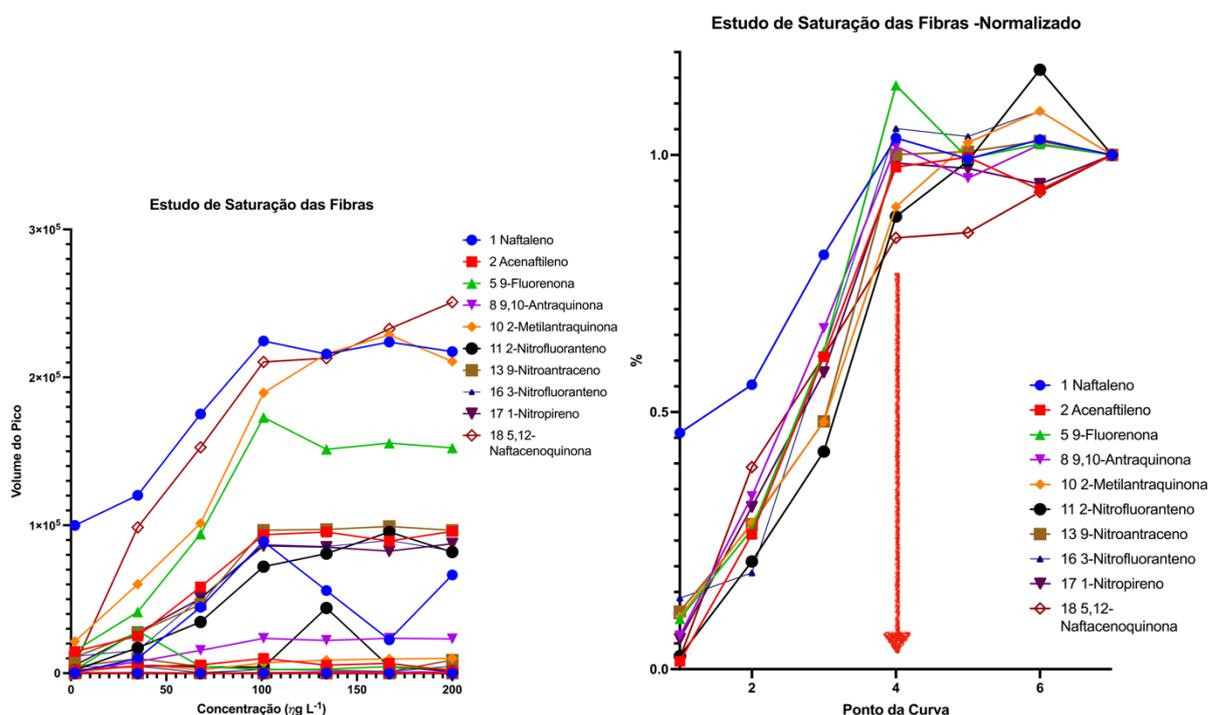


FIGURA 33. Gráfico de linearidade referente as primeiras curvas de calibração utilizadas

O ponto 4 refere-se a concentrações médias de cerca de $100,0 \text{ ng L}^{-1}$ para cada um dos três grupos de compostos. A partir dessas informações, novas faixas de concentração foram usadas para cada classe de compostos, como descrito na tabela 20.

TABELA 20. Níveis de concentração da curva de calibração para HPAs e derivados

Níveis	HPAs (ng L ⁻¹)	9,10-ANTQ (ng L ⁻¹)	Demais Derivados (ng L ⁻¹)
1	2,00	16,00	7,00
2	18,00	30,00	23,00
3	35,00	44,00	39,00
4	51,00	58,00	54,00
5	67,00	72,00	70,00
6	84,00	86,00	86,00
7	100,00	100,00	100,00

Para análise da linearidade foram considerados os coeficientes de determinação (R^2) dos modelos lineares, a análise de resíduos pelo teste t (*Student*) e os gráficos dos resíduos avaliados visualmente e pelo teste de Cochran [121]. A linearidade foi calculada pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Na tabela 21, são apresentados os resultados obtidos, todas as análises foram realizadas em triplicatas autênticas.

TABELA 21. Coeficientes de determinação (R^2), e faixa de trabalho dos modelos lineares dos 24 analitos

^a HPAs	Linearidade (R^2)	Faixa de trabalho (ng L ⁻¹)	
		Mínimo	Máximo
Naftaleno (1)	0,9635	0,33	100,00
Acenaftileno (2)	0,9095	2,99	100,00
Acenafteno (3)	0,9067	5,05	100,00
Fluoreno (4)	0,9763	0,75	100,00
9-Fluorenona (5)	0,9449	1,08	100,00
Fenantreno (6)	0,9509	1,27	100,00
Antraceno (7)	0,9451	1,56	100,00
9,10-Antraquinona (8)	0,9607	13,17	100,00
Fluoranteno (9)	0,9689	1,07	100,00
2-Metilantraquinona (10)	0,9176	2,13	100,00
2-Nitrofluoreno (11)	0,9002	2,03	100,00
Pireno (12)	0,9768	1,04	100,00

^a HPAs	Linearidade (R ²)	Faixa de trabalho (ng L ⁻¹)	
		Mínimo	Máximo
9-Nitroantraceno (13)	0,9213	5,03	100,00
Benzo[a]antraceno (14)	0,9264	1,61	100,00
Criseno (15)	0,9399	1,16	100,00
3-Nitrofluoranteno (16)	0,9398	6,65	100,00
1-Nitropireno (17)	0,9475	5,30	100,00
5,12-Naftacenoquinona (18)	0,9584	2,40	100,00
Benzo[b]fluoranteno (19)	0,9746	1,52	100,00
Benzo[k]fluoranteno (20)	0,9727	1,59	100,00
Benzo(a)pireno (21)	0,9544	1,27	100,00
Indeno[123-c,d]pireno (22)	0,9605	2,08	100,00
Dibenzo[a,h]antraceno (23)	0,9234	0,47	100,00
Benzo[g,h,i]perileno (24)	0,9434	0,72	100,00

^a compostos listados em ordem de eluição na ¹D

O uso dos coeficientes de determinação (R²) para verificar a linearidade de um modelo linear ainda é uma prática comum em trabalhos. No entanto, essa abordagem é considerada inadequada, uma vez que as concentrações são pré-estabelecidas e fixas durante a regressão, o que impede a variável $C_{ng L^{-1}}$ de assumir valores verdadeiramente contínuos [162]. Dessa forma, é importante adotar outras metodologias e técnicas para avaliar a linearidade de modelos analíticos, a fim de garantir a confiabilidade e precisão das análises realizadas. A falta de ajuste dos modelos foi avaliada por análise de variância [121], nenhum modelo apresentou falta de ajuste significativa ($MS_{LOF}/MS_{PE} < F_{crit}, p > 0,05$). Já a homoscedasticidade foi verificada pelo teste de Cochran ($C_{exp} < C_{crit}, 0,95, 7, 3, p < 0,05$) [121], todos os modelos estão de acordo, a análise visual dos gráficos também foi realizada.

4.5.2 Resultados dos Limites de Detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

TABELA 22. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para cada analito em matriz de água mineral

HPA	LOD (ng L ⁻¹)	LOQ (ng L ⁻¹)
Naftaleno (1)	0,07	0,33
Acenaftileno (2)	0,68	2,99
Acenafteno (3)	1,14	5,05
Fluoreno (4)	0,17	0,75
9-Fluorenona (5)	0,24	1,08
Fenantreno (6)	0,29	1,27
Antraceno (7)	0,35	1,56
9,10-Antraquinona (8)	0,88	3,88
Fluoranteno (9)	0,24	1,07
2-Metilantraquinona (10)	0,48	2,13
2-Nitrofluoreno (11)	0,46	2,03
Pireno (12)	0,24	1,04
9-Nitroantraceno (13)	1,14	5,03
Benzo[<i>a</i>]antraceno (14)	0,36	1,61
Criseno (15)	0,26	1,16
3-Nitrofluoranteno (16)	1,50	6,65
1-Nitropireno (17)	1,20	5,30
5,12-Naftacenoquinona (18)	0,54	2,40
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (19)	0,34	1,52
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno (20)	0,36	1,59
Benzo(a)pireno (21)	0,29	1,27
Indeno[123-c,d]pireno (22)	0,47	2,08
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno (23)	0,11	0,47
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno (24)	0,16	0,72

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos estão apresentados na tabela 22, e foram calculados de acordo com a metodologia recomendada pela *Eurachem* (2014), a partir do desvio-padrão de 10 brancos [121]. A determinação desses valores foi realizada por meio da extração em uma matriz livre de HPAs, utilizando água mineral.

Além disso, é importante destacar que os LOQs determinados foram utilizados como limites inferiores da faixa de trabalho do método, como apresentado na tabela 16. É satisfatório observar que os valores obtidos atendem aos limites máximos estipulados pela legislação para esses compostos, o que reforça a adequação e confiabilidade do método analítico proposto.

4.5.3 Repetibilidade e Precisão intermediária

TABELA 23. Valores de RSD para precisão intra e interdia em três soluções diferentes para cada composto

HPA	Precisão RSD (%)					
	^a Ponto 2		^b Ponto 4		^c Ponto 6	
	Intradia	Interdia	Intradia	Interdia	Intradia	Interdia
Naftaleno (1)	12	19	12	18	16	14
Acenaftileno (2)	1	15	2	16	12	15
Acenafteno (3)	7	19	18	17	14	12
Fluoreno (4)	20	16	20	17	10	10
9-Fluorenona (5)	7	7	16	14	11	9
Fenantreno (6)	8	8	12	16	13	11
Antraceno (7)	20	15	8	14	18	16
9,10-Antraquinona (8)	6	8	14	5	10	11
Fluoranteno (9)	13	9	13	10	10	18
2-Metilantraquinona (10)	8	2	6	10	19	15
2-Nitrofluoreno (11)	11	2	10	1	12	20
Pireno (12)	14	6	16	18	6	13
9-Nitroantraceno (13)	5	18	12	13	18	14
Benzo[<i>a</i>]antraceno (14)	18	13	18	9	13	9
Criseno (15)	7	9	20	11	9	17
3-Nitrofluoranteno (16)	3	11	16	14	11	7
1-Nitropireno (17)	8	14	18	10	14	11
5,12-Naftacenoquinona (18)	14	6	10	11	10	14
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (19)	19	18	1	8	11	15
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno (20)	11	13	18	18	8	17
Benzo[<i>a</i>]pireno (21)	15	9	13	13	11	14
Indeno[123- <i>c,d</i>]pireno (22)	14	5	5	9	20	17
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno (23)	14	18	18	11	9	10
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno (24)	13	2	5	14	15	16

^aConcentração: dos HPAs – 18,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 30,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 23 ng L⁻¹

^bConcentração: dos HPAs – 51,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 58,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 54 ng L⁻¹

^cConcentração: dos HPAs – 84,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 86,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 86 ng L⁻¹

Os resultados mostram que nos níveis estudados todos os valores de coeficiente de variação se encontram entre 1 % e 20 %, nos níveis estudados. Durante a validação de métodos analíticos de traços ou impurezas, a taxa aceitável de RSD é de até 20 % [163,164], e valores superiores a 30 % geralmente não são aceitos [117].

4.5.4 Recuperação

A recuperação foi avaliada em três níveis de concentração distintos, sendo realizadas seis réplicas para cada ponto. Dessa forma, foram realizadas um total de dezoito extrações e análises

para determinar a recuperação do método analítico. Cada réplica consistiu na adição de uma quantidade conhecida do analito à amostra, seguida do processo de extração e análise, a fim de avaliar a eficiência do método na recuperação do analito. Os valores encontrados foram discriminados na tabela 24.

TABELA 24. Ensaios de recuperação avaliados em três níveis distintos de concentração

HPA	Recuperação (%)		
	^a Nível 2	^b Nível 4	^c Nível 6
Naftaleno (1)	111	74	97
Acenaftileno (2)	106	72	115
Acenafteno (3)	89	99	84
Fluoreno (4)	113	102	99
9-Fluorenona (5)	92	90	73
Fenantreno (6)	117	104	110
Antraceno (7)	113	112	99
9,10-Antraquinona (8)	108	93	98
Fluoranteno (9)	93	96	100
2-Metilantraquinona (10)	82	114	85
2-Nitrofluoreno (11)	96	117	87
Pireno (12)	76	96	98
9-Nitroantraceno (13)	86	112	94
Benzo[<i>a</i>]antraceno (14)	84	96	113
Criseno (15)	80	87	96
3-Nitrofluoranteno (16)	96	115	97
1-Nitropireno (17)	81	111	92
5,12-Naftacenoquinona (18)	95	93	97
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (19)	74	103	98
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno (20)	91	98	105
Benzo[<i>a</i>]pireno (21)	91	113	95
Indeno[123- <i>c,d</i>]pireno (22)	98	102	112
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno (23)	88	84	108
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno (24)	82	110	110

^aConcentração: dos HPAs – 18,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 30,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 23 ng L⁻¹

^bConcentração: dos HPAs – 51,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 58,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 54 ng L⁻¹

^cConcentração: dos HPAs – 84,00 ng L⁻¹; do 9,10-ANTQ – 86,00 ng L⁻¹; dos demais derivados – 86 ng L⁻¹

De acordo com os resultados observados na tabela 18, as porcentagens de recuperação variaram de 72% a 117% em todo estudo. A *Eurachem* não estabelece limites para a recuperação. Pela literatura a faixa de 50% a 120% é recomendada [160,165].

A tabela 25 apresenta o compilado de todos os resultados dos parâmetros de validação do método proposto.

TABELA 25. Resumos das principais figuras de mérito avaliadas

°HPA	°Recuperação (%)	°Linearidade (R ²)	°Precisão RSD (%)		°LOD (ng L ⁻¹)	°LOQ (ng L ⁻¹)
			Intra	Inter		
Naftaleno (1)	97	0.9635	16	14	0,07	0,33
Acenaftileno (2)	115	0.9095	12	15	0,68	2,99
Acenafteno (3)	84	0.9067	14	12	1,14	5,05
Fluoreno (4)	99	0.9763	10	10	0,17	0,75
9-Fluorenona (5)	73	0.9449	11	9	0,24	1,08
Fenantreno (6)	110	0.9509	13	11	0,29	1,27
Antraceno (7)	99	0.9451	18	16	0,35	1,56
9,10-Antraquinona (8)	98	0.9607	10	11	0,88	3,88
Fluoranteno (9)	100	0.9689	10	18	0,24	1,07
2-Metilantraquinona (10)	85	0.9176	19	15	0,48	2,13
2-Nitrofluoreno (11)	87	0.9002	12	20	0,46	2,03
Pireno (12)	98	0.9768	6	13	0,24	1,04
9-Nitroantraceno (13)	94	0.9213	18	14	1,14	5,03
Benzo[<i>a</i>]antraceno (14)	113	0.9264	13	9	0,36	1,61
Criseno (15)	96	0.9399	9	17	0,26	1,16
3-Nitrofluoranteno (16)	97	0.9398	11	7	1,50	6,65
1-Nitropireno (17)	92	0.9475	14	11	1,20	5,30
5,12-Naftacenoquinona (18)	97	0.9584	10	14	0,54	2,40
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (19)	98	0.9746	11	15	0,34	1,52
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno (20)	105	0.9727	8	17	0,36	1,59
Benzo[<i>a</i>]pireno (21)	95	0.9544	11	14	0,29	1,27
Indeno[123- <i>c,d</i>]pireno (22)	112	0.9605	20	17	0,47	2,08
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno (23)	108	0.9234	9	10	0,11	0,47
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno (24)	110	0.9434	15	16	0,16	0,72

°Compostos listados em ordem de eluição (1D); °Concentração dos HPA 84.00 ng L⁻¹, concentração dos derivados 86.00 ng L⁻¹, n=6; °n=3; °n=10.

A tabela 26 apresenta uma comparação entre diferentes resultados para a análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados por cromatografia gasosa em amostras de matriz aquosa, encontrados na literatura.

A implementação da integração dos picos de volume foi efetuada de forma automática, através do software GC Image. Esse processo foi habilitado pela injeção de padrões, o que permitiu a criação de moldes. Em comparação com a integração manual, a modalidade automática se revelou superior em vários aspectos.

Em primeiro lugar, a precisão foi notavelmente aprimorada. A automação ajudou a mitigar possíveis erros de cálculo, resultando em uma precisão mais alta nas medidas de volume de pico. Em segundo lugar, a eficiência do processo também melhorou significativamente. A

integração automática é muito mais rápida, o que contribui para uma maior produtividade geral, permitindo que mais análises sejam concluídas em um período de tempo mais curto.

Por último, mas não menos importante, a automação ajudou a reduzir erros sistemáticos no processo. Isso porque a integração automática minimiza o potencial para erros humanos que podem surgir durante a integração manual.

TABELA 26. Comparação dos dados encontrados nessa pesquisa com a literatura

Fonte	Analitos	Deteção	LOD e LOQ (ng L ⁻¹)	Recuperação (%)
Este Trabalho	16 HPAs	GCxGCQTOF- MS/MS	LOD 0,07	72 – 117
	4 nitro-HPAs 4 oxi-HPAs		LOQ 0,33	
Tobiszewski <i>et al.</i> 2014 [166]	16 HPAs	GCxGCTOF- MS	-	73 – 133
Sulej- Suchomska <i>et al.</i> 2016 [167]	10 HPAs	GCxGCTOF- MS	LOD 0,23 LOQ 0,67	63 – 108
Dohmann <i>et al.</i> 2019 [168]	48 HPAs	GC-APLI- QTOF-MS	LOD 50 LOQ 500	60 – 157
Kong <i>et al.</i> 2019 [74]	16 HPAs	GC-MS	LOD 0,30	75 – 104
	11 nitro-HPAs		LOQ 27,0	
Bianchi <i>et al.</i> 2019 [169]	16 HPAs	GC-MS	LOD 1 LOQ 7	85 – 117
Zang <i>et al.</i> 2020 [170]	8 HPAs	GC-MS	LOD 20 LOQ 50	83 – 118
Yiantzi <i>et al.</i> 2021 [171]	16 HPAs	TD-GC-IT-MS	LOD 11	94 – 101
	4 nitro-HPAs 4 oxi-HPAs		LOQ 15	

É notável que poucos trabalhos foram realizados utilizando a técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente. Essa técnica é uma ferramenta poderosa para a identificação e quantificação de HPAs, mas sua aplicação ainda é limitada na literatura.

Um dos primeiros trabalhos publicados neste campo foi realizado por Tobiszewski *et al.* (2014) [166]. Neste estudo, os pesquisadores empregaram a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) para a extração de HPAs presentes em amostras de água. Posteriormente, em 2016, Sulej-Suchomska *et al.* [167] publicaram outro trabalho pioneiro, neste caso, a microextração em fase sólida headspace (HS-SPME) foi utilizada para extrair os HPAs presentes nas amostras de água. Os LODs, LOQs e recuperações encontrados pelos autores, estão em consonância com os encontrados nessa pesquisa.

4.6 CALIBRAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO

A calibração de um dispositivo de amostragem passiva é um processo crítico para o desenvolvimento de um método confiável de monitoramento ambiental.

4.6.1 Determinação dos coeficientes de partição

TABELA 27. Coeficientes de partição amostrador-água para HPAs e derivados estudados

Composto	Grupo	Log K_{sw} (L kg ⁻¹)	Log K_{ow}
Naftaleno	-	2,78 ± 0,13	3,37
Fluoranteno	-	5,01 ± 0,02	5,18
Acenaftileno	-	4,10 ± 0,08	4,00
Pireno	-	3,94 ± 0,12	5,22
Fenantreno	-	3,52 ± 0,05	4,57
Antraceno	-	3,74 ± 0,02	4,54
Fluoreno	-	4,02 ± 0,02	4,18
Acenafteno	-	3,78 ± 0,01	4,00
Benzo(k)fluoranteno	-	4,92 ± 0,04	5,80
Dibenzo(ah)antraceno	-	5,98 ± 0,24	6,50
Benzo(b)fluoranteno	-	5,36 ± 0,15	6,04
Criseno	-	4,75 ± 0,12	5,75
Benzo(a)pireno	-	5,96 ± 0,11	6,50
Benzo(a)antraceno	-	4,12 ± 0,17	5,91
Indeno(123cd)pireno	-	5,32 ± 0,01	6,58
Benzo(ghi)perileno	-	5,89 ± 0,01	7,10
1-Nitropireno	Nitro	5,15 ± 0,12	4,69

Composto	Grupo	Log K _{sw} (L kg ⁻¹)	Log K _{ow}
9-Nitroantraceno	Nitro	4,53 ± 0,10	4,80
3-Nitrofluoranteno	Nitro	5,12 ± 0,09	5,00
2-Nitrofluoreno	Nitro	4,27 ± 0,02	3,97
9,10-Antraquinona	Oxi	2,78 ± 0,01	3,39
9-Fluorenona	Oxi	4,01 ± 0,04	3,58
2-Metilantraquinona	Oxi	3,65 ± 0,05	3,84
5,12-Naftacenoquinona	Oxi	4,16 ± 0,02	4,62

Um estudo univariado do tempo de extração de analitos foi realizado para o método de amostragem passiva desenvolvido usando amostrador de PDMS. A faixa de captação cinética para todos os analitos situou-se entre 2 e 9 dias, enquanto o equilíbrio químico foi alcançado entre 3 e 10 dias de contato, conforme ilustrado na Figura 34 e na Tabela 27. A partir dos resultados obtidos, um tempo de extração de 10 dias foi adotado nos experimentos para avaliar os parâmetros de desempenho do método analítico. Além disso, os coeficientes de partição foram calculados usando a equação 02 e estão descritos na tabela 28. As concentrações médias dos analitos na água, obtidas a partir das réplicas, exibiram um coeficiente de variação máximo de 22 %.

TABELA 28. Valores de coeficientes de partição PDMS-água (K_{sw}) determinados experimentalmente e descritos na literatura [36,172–174]

^a Analito	Este estudo	Reininghaus <i>et al.</i> (2020)	Jonker <i>et al.</i> (2007)	Muijs <i>et al.</i> (2009)	Perron <i>et al.</i> (2013)	^b Variação média
NA	2,78	2,62	-	-	-	0,16
PHE	3,52	4,06	3,8	3,73	4,51	0,51
ANT	3,74	4,19	3,83	3,83	4,5	0,35
AcP	3,78	3,52	-	-	-	0,26
PY	3,94	4,73	4,27	4,28	4,62	0,54
FL	4,02	3,65	-	-	5,02	0,32
AcPy	4,1	3,83	-	-	-	0,27
BaA	5,12	4,12	4,77	4,78	5,66	0,29
CRY	4,75	5,33	4,69	4,7	5,63	0,34
BkF	4,92	5,86	5,19	5,23	4,85	0,36
BaP	5,96	5,22	5,24	5,22	5,96	0,55
FLU	5,01	4,63	4,2	4,2	4,99	0,51
IcdP	5,82	6,37	5,64	5,63	5,61	0,01
BbF	5,36	4,64	5,21	5,18	4,85	0,39
BPe	5,89	6,95	5,61	5,61	5,6	0,05

dBAn	5,98	5,72	5,52	5,52	5,68	0,37
------	------	------	------	------	------	------

^aForam listados apenas os analitos que foram utilizados em outros estudos, para fins de comparação

^bOs valores foram determinados como sendo a média de variação dos resultados dessa pesquisa com os valores encontrados na literatura.

Os altos valores dos coeficientes de partição desses compostos, relacionados a sua hidrofobicidade, tornaram a extração com o PDMS mais fácil. As medições apresentaram variabilidade, nas triplicatas, inferiores a 0,24 unidades logarítmicas. Em geral os valores de K_{sw} foram menores que os respectivos K_{ow} , exceto para 9-fluorenona, acenaftileno, 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno. A maior variabilidade foi observada para o analito dibenzo(ah)antraceno. Esta diferença também foi identificada por Muijs *et al.* (2009) e Reininghaus *et al.* (2020) [36,173]. Essa variabilidade provavelmente se deve à baixa solubilidade do dibenzo(ah)antraceno, que pode ter ocasionado sua precipitação. Devido à lenta cinética de dissolução dos precipitados, isso pode resultar em condições instáveis de equilíbrio [36].

Os valores encontrados neste estudo se encontram em harmonia com os valores encontrados em estudos utilizando o PDMS como fase aceitadora, conforme descrito na tabela 22. Segundo Gilbert *et al.* (2019) [175] uma mesma classe de polímeros de silicone deve variar, no máximo, em 0,40 unidades logarítmicas o seu coeficiente de partição.

A figura 34, apresenta os valores logarítmicos de K_{sw} em relação ao K_{ow} correspondente para os HPAs deste estudo e resultados encontrados na literatura. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para a regressão foi de 0,8031, enquanto Reininghaus *et al.* (2020) [36] encontraram um R^2 de 0,8895. A diferença nos valores de R^2 pode ser parcialmente atribuída aos analitos que apresentam menor razão entre a massa molecular e o logaritmo do K_{ow} ($\log K_{ow}$).

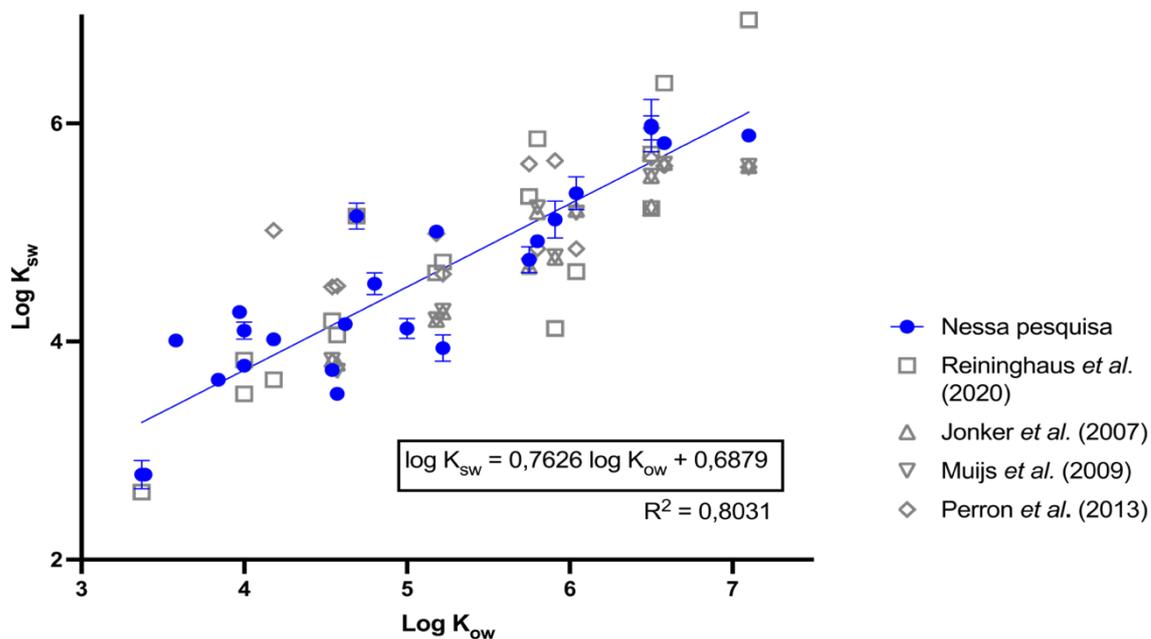


FIGURA 34. Relação entre os valores de Log K_{ow} e Log médio K_{sw} . Em azul os valores encontrados nesse estudo e em cinza valores da literatura (conforme tabela 22)

O estabelecimento dos valores de K_{sw} é especialmente útil para estimar a concentração corrigida dos HPAs na água (C_w), através da medição das concentrações desses compostos na fase orgânica obtidas através de amostragem passiva na modalidade de equilíbrio.

Na Figura 35, são apresentados os perfis de amostragem passiva para todos os 24 analitos investigados neste estudo. A figura ilustra claramente as regiões de captação da amostragem passiva para cada um dos analitos, destacando as diferenças nas concentrações e distribuições espaciais desses compostos ao longo da área estudada. Após 10 dias de monitoramento, observou-se que o sistema alcançou a região de equilíbrio para todos os 24 analitos estudados.

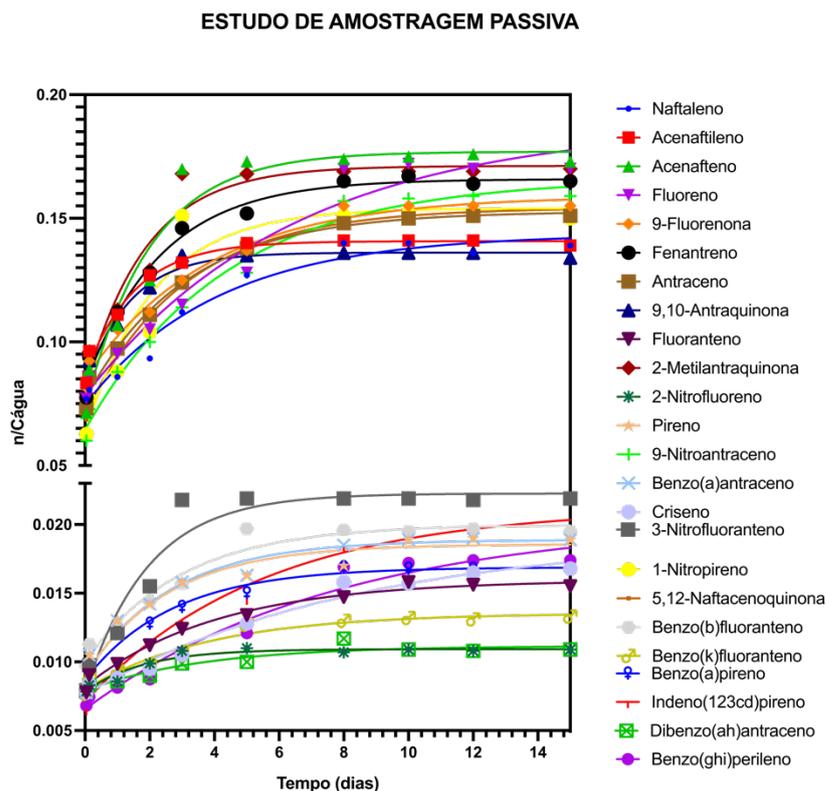


FIGURA 35. Perfis das curvas de aquisição no processo de calibração dos amostradores passivos

Valores similares de tempo para atingir o equilíbrio foram observados por Qin *et al.* (2010) [176], que empregaram amostradores passivos de PDMS com dimensões de 10 mm de comprimento e 1 mm de largura. No estudo de Qin *et al.* (2010), fluoreno, antraceno, fluoranteno e pireno foram analisados, e o tempo de equilíbrio foi alcançado em 10 dias, corroborando os resultados obtidos na presente pesquisa.

4.6.2 Determinação das taxas de amostragem passiva

Até o momento, poucos estudos foram conduzidos utilizando esse tipo de calibração. Contudo, pesquisas realizadas por Zhang *et al.* (2008) [177] e Mazzella *et al.* (2010) [178] indicam que as taxas de amostragem (R_s) obtidas no campo foram superiores às obtidas em laboratório, sugerindo que o método de calibração *in situ* pode ser mais confiável.

Estão representados na tabela 28 as taxas de amostragem passiva (R_s) calculadas a partir da faixa linear do perfil de captação dos amostradores passivos (figura 03) e pela equação 03. As massas dos analitos nos amostradores foram calculadas considerando que todos compostos

foram dessorvidos da fibra de PDMS utilizada no processo. Os valores ficaram na faixa de 1,05 mL D⁻¹ a 7,85 mL D⁻¹.

TABELA 29. Parâmetros determinados durante o processo de calibração com as fibras de PDMS. Taxas de amostragem (R_s), tempos de amostragem e concentração média na água

Composto	Grupo	Log K _{ow}	Concentração na água (ng L ⁻¹) (n=15)	RSD (%)	R _s (mL d ⁻¹)	RSD (%)	Tempo de Amostragem (dias)
Naftaleno	-	3,30	28,13	4	6,96	12	8
Fluoranteno	-	5,16	28,29	25	4,94	13	10
Acenaftileno	-	3,93	31,91	12	7,85	8	5
Pireno	-	4,88	32,68	5	5,43	9	10
Fenantreno	-	4,46	32,78	29	7,35	8	8
Antraceno	-	4,45	33,66	13	6,65	17	8
Fluoreno	-	4,18	33,89	2	6,65	14	8
Acenafteno	-	3,92	34,52	6	6,40	13	3
Benzo(k)fluoranteno	-	6,11	36,57	14	1,94	22	5
Dibenzo(ah)antraceno	-	6,50	36,93	6	1,54	18	8
Benzo(b)fluoranteno	-	5,78	37,12	34	2,59	22	5
Criseno	-	5,73	38,89	8	3,40	16	8
Benzo(a)pireno	-	6,13	38,94	27	1,75	19	8
Benzo(a)antraceno	-	5,76	39,64	20	2,75	11	8
Indeno(123cd)pireno	-	6,70	43,42	36	1,05	16	8
Benzo(ghi)perileno	-	6,63	46,15	7	1,12	15	8
1-Nitropireno	Nitro	5,06	32,33	15	5,76	30	3
9-Nitroantraceno	Nitro	4,80	33,10	16	5,43	15	8
3-Nitrofluoranteno	Nitro	4,70	33,60	11	5,42	29	3
2-Nitrofluoreno	Nitro	3,97	38,33	18	4,94	30	2
9,10-Antraquinona	Oxi	3,39	34,05	8	7,77	22	3
9-Fluorenona	Oxi	3,58	33,54	14	7,77	15	8
2-Metilanttraquinona	Oxi	3,90	38,45	13	7,35	22	3
5,12-Naftacenoquinona	Oxi	4,60	42,50	26	6,18	20	5

Observa-se uma baixa tendência de aumento das taxas de amostragem com a diminuição da hidrofobicidade dos HPAs. Os valores mais baixos de R_s foram encontrados para indeno(123cd)pireno e benzo(ghi)perileno que possuem os maiores K_{ow}. Em contrapartida a maior taxa de amostragem não foi encontrada para o naftaleno, composto que possui a maior solubilidade em água. Os dados apresentados na tabela 29 mostram claramente que a taxa de amostragem não é influenciada apenas pelo coeficiente de partição octanol-água.

Li *et al.* (2010) afirmaram que o pH tem um papel crucial na eficácia do adsorvente. Para analitos ácidos, a adsorção é mais eficiente em amostras de água com pH baixo, enquanto para

analitos alcalinos, a adsorção é mais eficiente em amostras com pH alto [179]. Outros pesquisadores também não encontraram uma tendência geral observável para os compostos estudados com base no coeficiente de partição [180,181]. Os valores de R_s podem ser afetados por fatores como temperatura, pH, fluxo de água, salinidade e incrustação, tornando necessária uma análise da água, da membrana e do adsorvente para entender os mecanismos de captação. Além disso, ainda não está claro se existe um processo de adsorção competitiva, em que um composto fracamente retido pode ser substituído por outro com maior afinidade pelo adsorvente ao longo do tempo de exposição [71].

Embora haja uma ampla gama de valores de taxas de amostragem descritos na literatura para diferentes compostos, é importante utilizar amostradores com as mesmas características, condições ambientais semelhantes e métodos de extração equivalentes para permitir comparações adequadas.

5 APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS

Determinadas as taxas de amostragem passiva e estabelecidas as regiões cinéticas e de equilíbrio para cada HPA, o novo sistema de extração foi aplicado para análise de águas superficiais coletadas na região metropolitana de Belo Horizonte. O primeiro estudo de aplicação do sistema foi conduzido com o objetivo de avaliar a capacidade da fibra em extrair os HPAs. Esse estudo foi fundamental para determinar a eficácia do sistema e identificar quaisquer limitações que precisassem de ajustes antes de sua implementação completa.

Com base nos tempos de amostragem de cada analito, foi realizada uma simulação da amostragem passiva no laboratório. Foram coletadas amostras de água do Córrego Sarandi, em Contagem/MG, até a Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte/MG. A região de coleta para este estudo foi selecionada com base em um incêndio ocorrido no dia 11 de outubro de 2022, na cidade de Contagem. O incidente aconteceu em uma empresa especializada na fabricação de solventes para tintas. Segundo informações fornecidas pelo Corpo de Bombeiros, tanques contendo álcool, tolueno e solvente thinner que tem em sua composição uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos [182], foram envolvidos na combustão [183].

Foram selecionados seis pontos de coleta (figura 36). A escolha dos pontos de amostragem foi baseada tanto na facilidade de acesso quanto na localização a montante do fluxo de água, em sentido a lagoa da Pampulha. Essa estratégia de seleção dos pontos de coleta teve como objetivo verificar se a fonte de HPAs e derivados poderia estar relacionada ao incêndio ocorrido, mesmo que essa relação não fosse o foco principal do estudo.

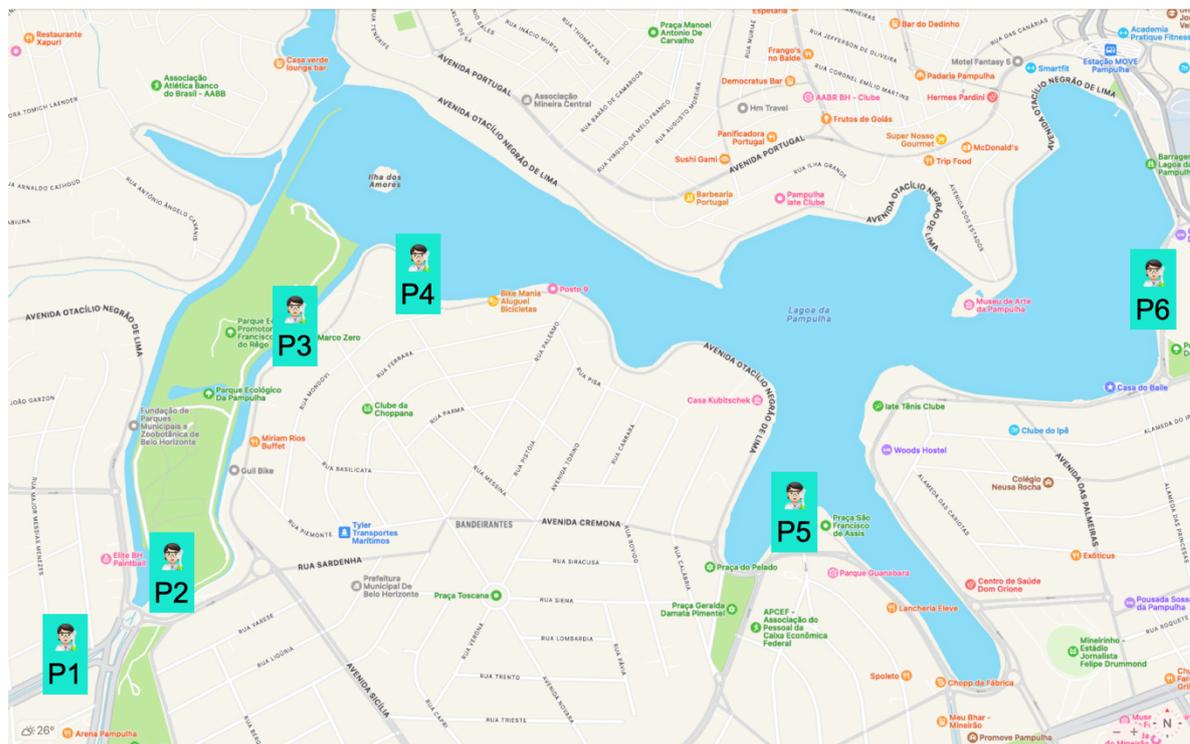


FIGURA 36. Pontos de coleta de água para simulação da amostragem passiva

Em cada um dos seis pontos de coleta, foram coletadas três amostras de água em frascos âmbar de 500 mL, totalizando 18 amostras. Os frascos âmbar foram escolhidos para minimizar a exposição das amostras à luz e, assim, evitar possíveis degradações fotoquímicas dos analitos [27,33]. As amostras de água foram então condicionadas em gelo para preservar a integridade das substâncias químicas presentes e garantir a estabilidade das amostras durante o transporte até o laboratório.

Após a chegada das amostras ao laboratório, foi montado um sistema de extração conforme indicado no item 3.6.

Ao analisar a concentração e distribuição dos HPAs nos pontos selecionados, foi possível obter informações adicionais sobre a influência do evento no meio ambiente local e avaliar a necessidade de medidas de mitigação específicas. Os pontos estão descritos na figura 33.

As concentrações dos analitos determinadas para cada ponto (coordenadas cartesianas) estão descritas na tabela 30.

TABELA 30. Resultados da simulação da amostragem passiva em fontes hídricas com o amostrador desenvolvido. HPAs detectados e seus respectivos valores de concentração (ng L⁻¹)

	P1 (19,86351° S, 44,00120° O)	P2 (19,86062° S, 43,99687° O)	P3 (19,85261° S, 43,99368° O)	P4 (19,85153° S, 43,99003° O)	P5 (19,85951° S, 43,98012° O)	P6 (19,85173° S, 43,96775° O)
Naftaleno	2,79	2,78	2,81	2,63	2,66	2,7
Acenaftileno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acenafteno	21,61	22,6	25,13	20,5	-	21,17
Fluoreno	2,53	2,86	2,36	2,09	-	2,14
9-Fluorenona	145,7	145,05	145,5	145,63	145,67	145,81
Fenantreno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Antraceno	2,06	2,07	2,62	2,25	2,67	2,84
2-Nitrofluoreno	-	-	17,64	13,12	14,5	-
Pireno	4,05	4,1	4,84	-	-	-
Benzo(a)antraceno	13,34	14,01	-	-	-	-
Criseno	9,59	11,04	-	-	-	-
3-Nitrofluoranteno	10,23	-	-	-	-	-

Dos vinte quatro HPAs e derivados nitrados e oxigenados incluídos neste estudo foram detectados doze e quantificados um total de dez.

Os HPAs com até quatro anéis aromáticos em sua estrutura podem ter origem tanto em fontes petrogênicas quanto pirogênicas [184]. No entanto, os HPAs de maior massa molar, que possuem uma estrutura com mais anéis aromáticos, são predominantemente emitidos por fontes pirogênicas [27]. Da mesma forma, os derivados nitrados e oxigenados dos HPAs também estão majoritariamente associados a processos pirogênicos [185,186].

Nas análises realizadas foram identificados naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, 9-fluorenona, fenantreno, antraceno, 2-nitrofluoreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno e 3-nitrofluoranteno. A presença desses compostos no ambiente pode ser indicativa de diferentes fontes e processos, conforme discutido anteriormente.

Os HPAs de menor massa molar, como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno, possuem até quatro anéis aromáticos em sua estrutura e podem ser

provenientes de fontes petrogênicas e pirogênicas. Já os HPAs de maior massa molar, como pireno, benzo(a)antraceno e criseno, que contêm mais anéis aromáticos, são predominantemente emitidos por fontes pirogênicas.

Além disso, os derivados nitrados e oxigenados dos HPAs, como 9-fluorenona, 2-nitrofluoreno e 3-nitrofluoranteno, também foram detectados nas análises e estão, em sua maioria, associados a processos pirogênicos. A identificação desses compostos e a correlação com suas respectivas estruturas e possíveis fontes de emissão fornecem informações valiosas para compreender a origem dos poluentes e auxiliar na elaboração de estratégias de controle e mitigação de impactos ambientais.

A maior parte deles (10 HPAs e seus derivados) foram encontrados no local P1. Observou-se uma tendência de diminuição gradual na concentração dos HPAs e seus derivados à medida que nos deslocamos a montante dos pontos de coleta. Essa tendência pode ser atribuída à dispersão, diluição e degradação natural dos compostos no ambiente, conforme se afastam das possíveis fontes de emissão.

A simulação da amostragem passiva em laboratório permitiu avaliar a eficácia do sistema em extrair os analitos em águas superficiais coletadas em corpos d'água altamente impactados por ações antropogênicas. Portanto, o método proposto apresenta boa seletividade, elevadas sensibilidade e precisão, e potencial para ser utilizado em amostragens passivas *in situ*.

6 CONCLUSÃO

Este estudo apresentou o desenvolvimento de uma nova metodologia de amostragem passiva utilizando um dispositivo de PDMS como fase extratora, possibilitando a eficiente coleta de HPAs, oxi-HPAs e nitro-HPAs em águas superficiais. Adicionalmente, desenvolveu-se um método GCxGC/TOFMS/MS para a determinação destes compostos.

Foram realizadas análises de caracterização das fibras de PDMS. Pela análise termogravimétrica conclui-se que o polímero apresentou dois mecanismos de degradação e que o processo de cura ocorreu sobre efeito de oxigênio na parte superior da fibra e em atmosfera inerte dentro do molde. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o processo de cura se deu por camadas. A análise por espectroscopia do infravermelho confirmou a presença do PDMS na fibra.

Os parâmetros do processo de dessorção com fibra de PDMS foram cuidadosamente otimizados, incluindo o modo de extração, tempo de extração, temperatura durante a extração, agitação na extração e a solução extratora.

O método GCxGC/TOFMS/MS foi validado para análise de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs, comprovando sua aplicabilidade e eficiência na determinação desses compostos em amostras de águas superficiais. Apresentando boa seletividade, assim como bons ajustes do modelo linear pelo método dos mínimos quadrados ordinários, com $R^2 > 0,90$, recuperações entre 72,0% e 117,0% e precisões inter e intradia nas faixas de 7,0 a 20,0% e 6,0 a 20,0% (RSD), respectivamente. Os limites de detecção e quantificação determinados são adequados para análises em níveis de traço, tornando o método apropriado para a determinação dos 24 HPAs e derivados em amostras ambientais. O estudo evidencia claramente que a técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas é capaz de ser utilizada em análises de matrizes complexas.

Os resultados obtidos com o uso do amostrador passivo demonstraram que essa abordagem de amostragem é uma ferramenta valiosa no monitoramento da qualidade da água em ambientes com baixos níveis de poluentes. O amostrador calibrado em laboratório apresentou maiores tempos de exposição (maior região cinética) com períodos de equilíbrio para os analitos variando de 3 a 10 dias e taxas de amostragem variando de 1,05 mL d⁻¹ a 7,85 mL d⁻¹. Há poucos dados na literatura sobre amostragem passiva de HPAs.

É importante ressaltar que este trabalho tem um caráter exploratório e preliminar em relação à amostragem passiva. No entanto, os resultados apresentados fornecem subsídios para futuras pesquisas de monitoramento na análise de HPAs e seus derivados.

Os dados obtidos são fundamentais para avaliar o impacto dos HPAs no ambiente aquático. As informações geradas servem não apenas para expandir nossa compreensão sobre a presença e distribuição desses compostos, mas também têm implicações diretas na gestão ambiental.

Com base nas análises realizadas, espera-se que possam contribuir para uma discussão mais aprofundada junto aos órgãos responsáveis, buscando revisar e, se necessário, modificar a legislação atual relativa à presença desses compostos em águas superficiais. Esse estudo serve, portanto, para reforçar a necessidade de um monitoramento mais efetivo e de uma legislação mais rigorosa, a fim de proteger nossos ecossistemas aquáticos da contaminação por HPAs.

Finalmente, os resultados deste estudo indicam que a amostragem passiva é uma ferramenta útil no monitoramento da qualidade da água em ambientes com baixos níveis de poluentes. A detecção de poluentes ambientais relevantes utilizando esta estratégia sugere seu potencial como um complemento à amostragem instantânea. É necessário aperfeiçoar o sistema de amostragem passiva para possibilitar um monitoramento mais completo e preciso da presença de poluentes na água. Este estudo estabelece uma base sólida para futuras pesquisas e aplicações práticas na área de análise e monitoramento de poluentes emergentes em águas superficiais, auxiliando na preservação da qualidade da água e na proteção da saúde humana e do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] Moret S, Conte LS. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: Occurrence and analytical methods. *J Chromatogr A* 2000;882:245–53. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00079-0).
- [2] Bansal V, Kim KH. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environ Int* 2015;84:26–38. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.016>.
- [3] Zhao C, Xu J, Shang D, Zhang Y, Zhang J, Xie H, et al. Application of constructed wetlands in the PAH remediation of surface water: A review. *Sci Total Environ* 2021;780:146605. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146605>.
- [4] Zhang R, Han M, Yu K, Kang Y, Wang Y, Huang X, et al. Distribution, fate and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmosphere and surface water of multiple coral reef regions from the South China Sea: A case study in spring-summer. *J Hazard Mater* 2021;412:125214. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125214>.
- [5] Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt J Pet* 2016;25:107–23. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- [6] Cao Z, Liu J, Luan Y, Li Y, Ma M, Xu J, et al. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China. *Ecotoxicol* 2010 195 2010;19:827–37. <https://doi.org/10.1007/S10646-010-0464-5>.
- [7] Zelinkova Z, Wenzl T. The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review. *Polycycl Aromat Compd* 2015;35:248–84. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.918550>.
- [8] dos Santos RR, Vidotti Leal LD, de Lourdes Cardeal Z, Menezes HC. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and oxygenated derivatives in coffee brews using an efficient cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry method. *J Chromatogr A* 2019;1584:64–71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.046>.
- [9] Chung SW, Chung HY, Toriba A, Kameda T, Tang N, Kizu R, et al. An environmental quinoid polycyclic aromatic hydrocarbon, acenaphthenequinone, modulates cyclooxygenase-2 expression through reactive oxygen species generation and nuclear factor kappa B activation in A549 cells. *Toxicol Sci* 2007;95:348–55. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl150>.
- [10] Martínez Bueno MJ, Hernando MD, Agüera A, Fernández-Alba AR. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 2009;77:1518–27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.047>.
- [11] Valenzuela EF, Menezes HC, Cardeal ZL. Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review. *Environ Chem Lett* 2020;18:1019–48. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00998-8>.
- [12] Valenzuela EF, Menezes HC, Cardeal ZL. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. *Anal Chim Acta* 2019;1054:26–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.017>.
- [13] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen KE. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Anal Chem* 1999;71:2650–6. <https://doi.org/10.1021/ac990055n>.
- [14] Adeniji AO, Okoh OO, Okoh AI. Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Sediment of Buffalo River Estuary, South Africa and Their Health Risk Assessment. *Arch Environ Contam Toxicol* 2019 764 2019;76:657–69.

- <https://doi.org/10.1007/S00244-019-00617-W>.
- [15] Viñas P, Campillo N, Aguinaga N, Pérez-Cánovas E, Hernández-Córdoba M. Use of headspace solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusions. *J Chromatogr A* 2007;1164:10–7. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.06.056>.
- [16] Flores RM, Doskey P V. Using multidimensional gas chromatography to group secondary organic aerosol species by functionality. *Atmos Environ* 2014;96:310–21. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.046>.
- [17] Amaral MSS, Nolvachai Y, Marriott PJ. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Advances in Technology and Applications: Biennial Update. *Anal Chem* 2020;92:85–104. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05412>.
- [18] Snow NH. Basic multidimensional gas chromatography n.d.
- [19] Allan SE, Smith BW, Anderson KA. Impact of the deepwater horizon oil spill on bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in gulf of Mexico coastal waters. *Environ Sci Technol* 2012;46:2033–9. <https://doi.org/10.1021/es202942q>.
- [20] GCxGC: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente n.d. <https://www.leco.com/gcxgc> (accessed March 14, 2023).
- [21] Readman JW, Fillmann G, Tolosa I, Bartocci J, Villeneuve JP, Catinni C, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut Bull* 2002;44:48–62. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8).
- [22] Neff J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates, and biological effects 1979.
- [23] UNEP/IOC/IAEA. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies n.20 1992:75.
- [24] Bouloubassi I, Saliot A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs Anthropogenic/natural inputs Estuary Hydrocarbons Mediterranean Sediments in estuarine sediments using hydrocarbon markers. *Oceanol Acta* 1993;16:145–61.
- [25] Regulamentos Nacionais de Água Potável Primária | US EPA n.d. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Organic> (accessed February 27, 2023).
- [26] Ding C, Ni HG, Zeng H. Parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in rice and implications for human health in China. *Environ Pollut* 2012;168:80–6. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.04.025>.
- [27] Rosimeire Resende dos Santos. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICICLÍCOS AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E OXIGENADOS EM ALIMENTOS E AR ATMOSFÉRICO. UFMG, 2020.
- [28] Lundstedt S, White PA, Lemieux CL, Lynes KD, Lambert IB, Öberg L, et al. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[475:SFATHO\]20CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[475:SFATHO]20CO;2) 2007;36:475–85. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36).
- [29] Kawanaka Y, Sakamoto K, Wang N, Yun SJ. Simple and sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particles by gas chromatography-negative ion chemical ionisation tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2007;1163:312–7. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.06.038>.
- [30] Portet-Koltalo F, Oukebdane K, Dionnet F, Desbène PL. Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter. *Anal Chim Acta* 2009;651:48–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.038>.

- [31] Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. OMS; 2005.
- [32] Pereira Netto AD, Moreira JC, Dias AEXO, Arbilla G, Ferreira LF V., Oliveira AS, et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Quim Nova* 2000;23:765–73. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422000000600010>.
- [33] Sousa CLR. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em água e material particulado em suspensão na Baía de Todos os Santos e Aratu 2016:0–88.
- [34] Zagatto PA, Bertoletti E. *Ecotoxicidade aquática: princípios e aplicações* 2008:472.
- [35] Replinger S, Katka S, Toll J, Church B, Saban L. Recommendations for the derivation and use of biota–sediment bioaccumulation models for carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Integr Environ Assess Manag* 2017;13:1060–71. <https://doi.org/10.1002/IEAM.1951>.
- [36] Reininghaus M, Parkerton TF, Witt G. Comparison of In Situ and Ex Situ Equilibrium Passive Sampling for Measuring Freely Dissolved Concentrations of Parent and Alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments. *Environ Toxicol Chem* 2020;39:2169–79. <https://doi.org/10.1002/ETC.4849>.
- [37] IARC: A poluição do ar ao ar livre é uma das principais causas ambientais de mortes por câncer – IARC n.d. <https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-outdoor-air-pollution-a-leading-environmental-cause-of-cancer-deaths/> (accessed March 17, 2023).
- [38] Durant JL, Busby WF, Lafleur AL, Penman BW, Crespi CL. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res Toxicol* 1996;371:123–57. [https://doi.org/10.1016/S0165-1218\(96\)90103-2](https://doi.org/10.1016/S0165-1218(96)90103-2).
- [39] Barboza V de S, Pinto FR. Resoluções Conama. *Compêndio Amaz Noções Sobre Meio Ambient* 2021:6–10. <https://doi.org/10.22533/at.ed.1272122032>.
- [40] Health Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table Prepared by the Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment March 2006. *Environments* 2012:1–16.
- [41] WHO. 8. Chemical Aspects. *Guidel Drink Qual* 2006:145–96.
- [42] Water N, Management Q. *Australian Drinking Water Guidelines* 6. 2013.
- [43] Coelho E, Ferreira C, Almeida CMM. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons by SPME-GC-FID in environmental and tap waters. *J Braz Chem Soc* 2008;19:1084–97. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000600006>.
- [44] Gebara SS, Ré-Poppi N, Do Nascimento ALCS, Raposo JL. Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. *Quim Nova* 2013;36:1030–7. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700018>.
- [45] Manoli E, Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends Anal Chem* 1999;6:417–28.
- [46] Crini N, Druart C, Amiot C, Gavaille S, grégorio C. Discharge waters: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels by a GC-MS/MS method. *Environ Eng Manag J* 2015;14:1195–202. <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.130>.
- [47] Edokpayi JN, Odiyo JO, Popoola OE, Msagati TAM. Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa. *Int J Environ Res Public Health* 2016;13. <https://doi.org/10.3390/IJERPH13040387>.
- [48] Ogan K, Katz E, Slavin W. Concentration and determination of trace amounts of several polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *J Chromatogr Sci*

- 1978;16:517–22. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/16.11.517>.
- [49] Sun C, Zhang J, Ma Q, Chen Y. Human Health and Ecological Risk Assessment of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Source Water from a Large Mixed-Use Reservoir. *Int J Environ Res Public Heal* 2015, Vol 12, Pages 13956-13969 2015;12:13956–69. <https://doi.org/10.3390/IJERPH121113956>.
- [50] Zhi H, Zhao Z, Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere* 2015;119:1134–40. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.09.054>.
- [51] Vela N, Martínez-Menchón M, Navarro García G, Perez Lucas G, Navarro S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. *J Photochem Photobiol A Chem* 2012;232:32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.02.003>.
- [52] Vrana B, Allan I, Greenwood R, Mills G, Dominiak E, Svensson K, et al. Passive Sampling Techniques for Monitoring Pollutants in Water. *TrAC Trends Anal Chem* 2005;24:845–68. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- [53] Vrana B, Allan IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, et al. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC - Trends Anal Chem* 2005;24:845–68. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- [54] Booij K, Vrana B, Huckins JN. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. *Compr Anal Chem* 2007;48:141–69. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48007-7](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48007-7).
- [55] Stephens BS, Müller JF. Chapter 15 Techniques for quantitatively evaluating aquatic passive sampling devices. *Compr Anal Chem* 2007;48:329–49. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48015-6](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48015-6).
- [56] Minho LAC, Valenzuela EF, Cardeal Z de L, Menezes HC. Novel miniaturized passive sampling devices based on liquid phase microextraction equipped with cellulose-grafted membranes for the environmental monitoring of phthalic acid esters in natural waters. *Anal Chim Acta* 2022;1231:340405. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2022.340405>.
- [57] Palmes ED, Gunnison AF. Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants. <Http://DxDoiOrg/101080/0002889738506810> 2010;34:78–81. <https://doi.org/10.1080/0002889738506810>.
- [58] Seethapathy S, Górecki T, Li X. Passive sampling in environmental analysis. *J Chromatogr A* 2008;1184:234–53. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.07.070>.
- [59] Huckins JN, Booij K, Petty JD. Introduction to Passive Sampling. *Monit Org Chem Environ* 2006:1–28. https://doi.org/10.1007/0-387-35414-X_1.
- [60] Vrana B, Mills GA, Dominiak E, Greenwood R. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ Pollut* 2006;142:333–43. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2005.10.033>.
- [61] Chen Y, Pawliszyn J. Chapter 1 Theory of solid phase microextraction and its application in passive sampling. *Compr Anal Chem* 2007;48:3–32. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48001-6](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48001-6).
- [62] Ouyang G, Pawliszyn J. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *J Chromatogr A* 2007;1168:226–35. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.01.133>.
- [63] Bartkow ME, Orazio CE, Gouin T, Huckins JN, Müller JF. Chapter 6 Towards quantitative monitoring of semivolatile organic compounds using passive air samplers. *Compr Anal Chem* 2007;48:125–37. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48006-5](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48006-5).
- [64] Morin N, Miège C, Coquery M, Randon J. Chemical calibration, performance,

- validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends Anal Chem* 2012;36:144–75. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2012.01.007>.
- [65] Kot A, Zabiegała B, Namieśnik J. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC - Trends Anal Chem* 2000;19:446–59. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00223-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00223-X).
- [66] Mauro JC. Fick's Laws of Diffusion. *Mater Kinet* 2021;39–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823907-0.00026-1>.
- [67] Dayananda MA. A Direct Derivation of Fick's Law from Continuity Equation for Interdiffusion in Multicomponent Systems. *Scr Mater* 2022;210:114430. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2021.114430>.
- [68] Khan M, Hussain A, Malik MY, Salahuddin T, Aly S. Numerical analysis of Carreau fluid flow for generalized Fourier's and Fick's laws. *Appl Numer Math* 2019;144:100–17. <https://doi.org/10.1016/J.APNUM.2019.05.018>.
- [69] Ahrens L, Daneshvar A, Lau AE, Kreuger J. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *J Chromatogr A* 2015;1405:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.044>.
- [70] Kot-Wasik A, Zabiegała B, Urbanowicz M, Dominiak E, Wasik A, Namieśnik J. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal Chim Acta* 2007;602:141–63. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.09.013>.
- [71] Harman C, Allan IJ, Vermeirssen ELM. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environ Toxicol Chem* 2012;31:2724–38. <https://doi.org/10.1002/ETC.2011>.
- [72] Liu HH, Wong CS, Zeng EY. Recognizing the limitations of performance reference compound (PRC)-calibration technique in passive water sampling. *Environ Sci Technol* 2013;47:10104–5. https://doi.org/10.1021/ES403353D/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2013-03353D_0002.JPEG.
- [73] Toledo EFV, <http://lattes.cnpq.br/4650489178695213>. Novos procedimentos de extração aplicados à análise de agrotóxicos usando amostragem passiva, cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente 2021.
- [74] Kong J, Zhu F, Huang W, He H, Hu J, Sun C, et al. Sol-gel based metal-organic framework zeolite imidazolate framework-8 fibers for solid-phase microextraction of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J Chromatogr A* 2019;1603:92–101. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2019.06.063>.
- [75] O'Bryan Y, Truong YB, Cattrall RW, Kyrtzis IL, Kolev SD. A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. Application to the transport of thiocyanate. *J Memb Sci* 2017;529:55–62. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2017.01.057>.
- [76] Smedes F. Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. *Compr Anal Chem* 2007;48:407–48. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48019-3](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48019-3).
- [77] Caldeira GS. Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas. *Trab Diss* 2020:102.
- [78] Mark JE. Some Interesting Things about Polysiloxanes. *Acc Chem Res* 2004;37:946–53. <https://doi.org/10.1021/AR030279Z>.
- [79] Lee JD, Toma HE, Araki K, Rocha RC. *Química inorgânica não tão concisa* 1999:544.

- [80] Khorasani MT, Mirzadeh H, Kermani Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. *Appl Surf Sci* 2005;242:339–45. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2004.08.035>.
- [81] Clarson SJ, American Chemical Society. Division of Polymer Chemistry., American Chemical Society. Meeting (221st : 2001 : San Diego C. Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials 2003:401.
- [82] O'Lenick AJ. *Silicones for Personal Care*, 2nd Edition. 2008.
- [83] Mark JE, Allcock HR, West R. *Inorganic Polymers*, Second Edition. OXFORD Univ Press 2015;22:1–353.
- [84] Edwards M, Mostafa A, Górecki T. Modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography: 20 years of innovation. *Anal Bioanal Chem* 2011;401:2335–49. <https://doi.org/10.1007/S00216-011-5100-6/FIGURES/9>.
- [85] Prebihalo SE, Berrier KL, Freye CE, Bahaghighat HD, Moore NR, Pinkerton DK, et al. Multidimensional Gas Chromatography: Advances in Instrumentation, Chemometrics, and Applications. *Anal Chem* 2018;90:505–32. <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.7B04226>.
- [86] Liu Z, Phillips JB. Sensitivity and detection limit enhancement of gas chromatographic detection by thermal modulation. *J Microcolumn Sep* 1994;6:229–35. <https://doi.org/10.1002/MCS.1220060306>.
- [87] Liu Z, Phillips JB. High-speed gas chromatography using an on-column thermal desorption modulator. *J Microcolumn Sep* 1989;1:249–56. <https://doi.org/10.1002/MCS.1220010508>.
- [88] Von Mühlen C, Zini CA, Caramão EB, Marriott PJ. Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente. *Quim Nova* 2007;30:682–7. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300030>.
- [89] Ong RCY, Marriott PJ. A review of basic concepts in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr Sci* 2002;40:276–91. <https://doi.org/10.1093/chromsci/40.5.276>.
- [90] Mondello L, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review. *Mass Spectrom Rev* 2008;27:101–24. <https://doi.org/10.1002/mas.20158>.
- [91] Phillips JB, Xu J. Comprehensive multi-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* 1995;703:327–34. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00297-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00297-Z).
- [92] Schoenmakers P, Marriott P, Beens J. Nomenclature and conventions in comprehensive multidimensional chromatography. *Ann Probab - ANN PROBAB* 2003;16:335–9.
- [93] Liu Z, Phillips JB. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J Chromatogr Sci* 1991;29:227–31. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/29.6.227>.
- [94] Jáčová J, Gardlo A, Dimandja JMD, Adam T, Friedecký D. Impact of sample dimensionality on orthogonality metrics in comprehensive two-dimensional separations. *Anal Chim Acta* 2019;1064:138–49. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2019.03.018>.
- [95] Giddings JC. Sample dimensionality: a predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation. *J Chromatogr A* 1995;703:3–15. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00249-M](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00249-M).
- [96] Mondello L, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review. *Mass Spectrom Rev* 2008;27:101–24. <https://doi.org/10.1002/MAS.20158>.
- [97] Zini CA. Cromatografia Gasosa Bidimensional. *Sci Chromatogr* 2009;1:31–49.

- [98] An Z, Ren H, Xue M, Guan X, Jiang J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry with a solid-state thermal modulator for in-situ speciated measurement of organic aerosols. *J Chromatogr A* 2020;1625:461336. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2020.461336>.
- [99] Scarlett AG, Despaigne-Diaz AI, Wilde SA, Grice K. An examination by GC×GC-TOFMS of organic molecules present in highly degraded oils emerging from Caribbean terrestrial seeps of Cretaceous age. *Geosci Front* 2019;10:5–15. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.03.011>.
- [100] Biedermann M, Grob K. Advantages of comprehensive two-dimensional gas chromatography for comprehensive analysis of potential migrants from food contact materials. *Anal Chim Acta* 2019;1057:11–7. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.10.046>.
- [101] Li S, Xu L, Qing J, Wu X, Li H, Chen H, et al. Multiple biological activities and biosynthesis mechanisms of specific conjugated linoleic acid isomers and analytical methods for prospective application. *Food Chem* 2023;409:135257. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.135257>.
- [102] Shellie RA. Chapter 9 Volatile Components of Plants, Essential Oils, and Fragrances. *Compr Anal Chem* 2009;55:189–213. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(09\)05509-3](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(09)05509-3).
- [103] Stefanuto PH, Smolinska A, Focant JF. Advanced chemometric and data handling tools for GC×GC-TOF-MS: Application of chemometrics and related advanced data handling in chemical separations. *TrAC Trends Anal Chem* 2021;139:116251. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2021.116251>.
- [104] Hand RA, Bassindale T, Turner N, Morgan G. Application of comprehensive 2D chromatography in the anti-doping field: Sample identification and quantification. *J Chromatogr B* 2021;1178:122584. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2021.122584>.
- [105] Dunkel T, de León Gallegos EL, Schönsee CD, Hesse T, Jochmann M, Wingender J, et al. Evaluating the influence of wastewater composition on the growth of *Microthrix parvicella* by GC×GC/qMS and real-time PCR. *Water Res* 2016;88:510–23. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.10.027>.
- [106] West CE, Scarlett AG, Tonkin A, O'Carroll-Fitzpatrick D, Pureveen J, Tegelaar E, et al. Diaromatic sulphur-containing 'naphthenic' acids in process waters. *Water Res* 2014;51:206–15. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.10.058>.
- [107] Lima Gomes PCF, Barnes BB, Santos-Neto AJ, Lancas FM, Snow NH. Determination of steroids, caffeine and methylparaben in water using solid phase microextraction-comprehensive two dimensional gas chromatography–time of flight mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2013;1299:126–30. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2013.05.023>.
- [108] Lebedev AT, Polyakova O V., Mazur DM, Artaev VB, Canet I, Lallement A, et al. Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC×GC-TOF-MS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants. *Environ Pollut* 2018;241:616–25. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.05.089>.
- [109] da Silva Sousa J, do Nascimento HO, de Oliveira Gomes H, do Nascimento RF. Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchem J* 2021;168:106359. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.106359>.
- [110] Lebedev AT, Mazur DM, Polyakova O V., Kosyakov DS, Kozhevnikov AY, Latkin TB, et al. Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya. *Environ Pollut* 2018;239:416–27. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.03.009>.

- [111] Van Geem KM, Pyl SP, Reyniers MF, Vercammen J, Beens J, Marin GB. On-line analysis of complex hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* 2010;1217:6623–33. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.04.006>.
- [112] Ramos L. *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*. 2009.
- [113] Kallio M. *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development* 2008.
- [114] Menezes HC, De Lourdes Cardeal Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method. *J Chromatogr A* 2011;1218:3300–5. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.105>.
- [115] The Dow Company Chemical. SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Technical Datasheet. *Silicone Elastomer Tech Data Sheet* 2017:1–4.
- [116] SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit n.d. <https://www.dow.com/pt-br/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html#tech-content> (accessed April 11, 2023).
- [117] CURSO DE ESTATÍSTICA EXPERIMENTAL - 15ª EDIÇÃO 2014:7133.
- [118] Barros Neto B de, Scarminio IS, Bruns RE. *Como Fazer Experimentos*. 2001.
- [119] CETESB - Emergências Química - Produtos n.d. https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=diclorometano (accessed March 19, 2023).
- [120] Difilippo EL, Eganhouse RP. Assessment of PDMS-water partition coefficients: Implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds. *Environ Sci Technol* 2010;44:6917–25. https://doi.org/10.1021/ES101103X/SUPPL_FILE/ES101103X_SI_001.PDF.
- [121] Magnusson B, Örnemark U. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2ª ed. 2014). ISBN 978 -91-87461-59-0. vol. 379. 2014. [https://doi.org/10.1016/S0014-2999\(99\)00500-2](https://doi.org/10.1016/S0014-2999(99)00500-2).
- [122] *Principles of Instrumental Analysis* - Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch - Google Livros n.d. [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=D13EDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Skoog,+D.+A.,+Holler,+F.+J.,+%26+Crouch,+S.+R.+\(2018\).+Principles+of+Instrumental+Analysis.+Cengage+Learning.&ots=DLKeFEOqfm&sig=Yy5k7AWtx6iQQulWNMLY5XPusR8#v=onepage&q=Skoog%2C D. A.%2C Holler%2C F. J.%2C %26 Crouch%2C S. R. \(2018\). Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=D13EDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Skoog,+D.+A.,+Holler,+F.+J.,+%26+Crouch,+S.+R.+(2018).+Principles+of+Instrumental+Analysis.+Cengage+Learning.&ots=DLKeFEOqfm&sig=Yy5k7AWtx6iQQulWNMLY5XPusR8#v=onepage&q=Skoog%2C D. A.%2C Holler%2C F. J.%2C %26 Crouch%2C S. R. (2018). Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.&f=false) (accessed April 6, 2023).
- [123] Zhang X, Ye H, Xiao B, Yan L, Lv H, Jiang B. Sol-gel preparation of PDMS/silica hybrid antireflective coatings with controlled thickness and durable antireflective performance. *J Phys Chem C* 2010;114:19979–83. https://doi.org/10.1021/JP106192Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-06192Z_0005.GIF.
- [124] de Oliveira JB, Vieira Ferreira VM, de Oliveira Patricio PS, de Souza PP. Applicability of new configuration of open tubular solid phase microextraction for determination of free (unconjugated) testosterone esters by gas chromatography with barrier ionization discharge detector. *Microchem J* 2022;183:108104. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2022.108104>.
- [125] Zhang Y, Ren F, Liu Y. A superhydrophobic EP/PDMS nanocomposite coating with high gamma radiation stability. *Appl Surf Sci* 2018;436:405–10. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.12.019>.

- [126] Peña-Alonso R, Rubio F, Rubio J, Oteo J. Study of the hydrolysis and condensation of 3-aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *J Mater Sci - J MATER SCI* 2007;42:595–603. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1138-9>.
- [127] Pasternack RM, Amy SR, Chabal YJ. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir* 2008;24:12963–71. <https://doi.org/10.1021/LA8024827>.
- [128] González-Rivera J, Iglío R, Barillaro G, Duce C, Tinè MR. Structural and Thermoanalytical Characterization of 3D Porous PDMS Foam Materials: The Effect of Impurities Derived from a Sugar Templating Process. *Polym* 2018, Vol 10, Page 616 2018;10:616. <https://doi.org/10.3390/POLYM10060616>.
- [129] Lucas E, Soares B, Monteiro E. Técnicas para determinação de peso molecular ponderal médio. *Caracter Polímeros - Determ Peso Mol e Análise Térmica* 2001:89–124.
- [130] Camino C, Lomakin SM, Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer (Guildf)* 2001;42:2395–402. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2).
- [131] Marques RS, Mac Leod TCO, Yoshida IVP, Mano V, Assis MD, Schiavon MA. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating networks based on poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl alcohol). *J Appl Polym Sci* 2010;115:158–66. <https://doi.org/10.1002/APP.31006>.
- [132] Shi Y, Gao X, Zhang D, Liu Y, Huang G. Synthesis and thermal properties of modified room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as a cross linking agent. *RSC Adv* 2014;4:41453–60. <https://doi.org/10.1039/C4RA06706A>.
- [133] Esteves ACC, Brokken-Zijp J, Laven J, de With G. Light converter coatings from cross-linked PDMS/particles composite materials. *Prog Org Coatings* 2010;68:12–8. <https://doi.org/10.1016/J.PORGOAT.2009.09.020>.
- [134] Al-Harbi LM, Darwish MSA, Khowdiary MM, Stibor I. Controlled Preparation of Thermally Stable Fe-Poly(dimethylsiloxane) Composite by Magnetic Induction Heating. *Polym* 2018, Vol 10, Page 507 2018;10:507. <https://doi.org/10.3390/POLYM10050507>.
- [135] Waheed S, Cabot JM, Macdonald NP, Kalsoom U, Farajikhah S, Innis PC, et al. Enhanced physicochemical properties of polydimethylsiloxane based microfluidic devices and thin films by incorporating synthetic micro-diamond. *Sci Reports* 2017 7:1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15408-3>.
- [136] Estatística e Ciência de Dados | Amazon.com.br n.d. https://www.amazon.com.br/Estatistica-Ciencia-Dados-Alberto-Moretin/dp/8521638167/ref=asc_df_8521638167/?tag=googleshopp00-20&linkCode=df0&hvadid=379712528301&hvpos=&hvnetw=g&hvrnd=6978343386460153380&hvpone=&hvptwo=&hvqmt=&hvdev=c&hvdvcmdl=&hvlocint=&hvlochy=1031667&hvtargid=pla-1686963676039&psc=1 (accessed April 21, 2023).
- [137] Lundstedt S, Bandowe BAM, Wilcke W, Boll E, Christensen JH, Vila J, et al. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. *TrAC Trends Anal Chem* 2014;57:83–92. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2014.01.007>.
- [138] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *J*

- Chromatogr A 2006;1121:106–13. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2006.04.043>.
- [139] Havey CD, McCormick RL, Hayes RR, Dane AJ, Voorhees KJ. Analysis of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in conventional diesel and Fischer-Tropsch diesel fuel emissions using electron monochromator-mass spectrometry. *Anal Chem* 2006;78:4894–900. <https://doi.org/10.1021/AC060400Q>.
- [140] Oukebdane K, Portet-Koltalo F, MacHour N, Dionnet F, Desbèlne PL. Comparison of hot Soxhlet and accelerated solvent extractions with microwave and supercritical fluid extractions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated derivatives strongly adsorbed on soot collected inside a diesel particulate filter. *Talanta* 2010;82:227–36. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2010.04.027>.
- [141] Tsakas MP, Sitaras IE, Siskos PA. Nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of Athens, Greece. *Chem Ecol* 2010;26:251–61. <https://doi.org/10.1080/02757540.2010.495061>.
- [142] Nascimento MM, Martinez ST, Prazeres ES, Sorrentino R, de Andrade JB. Determination of 3-nitrobenzanthrone, its metabolites, and 41 polycyclic aromatic compounds (16 PAHs, 19 nitro-PAHs, and 6 oxy-PAHs) in ascidians (*Phallusia nigra*). *Microchem J* 2022;174:107081. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.107081>.
- [143] Zhang Y, Pignatello JJ, Tao S. Bioaccessibility of nitro- and oxy-PAHs in fuel soot assessed by an in vitro digestive model with absorptive sink. *Environ Pollut* 2016;218:901–8. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.08.021>.
- [144] de Oliveira Galvão MF, de Oliveira Alves N, Ferreira PA, Caumo S, de Castro Vasconcellos P, Artaxo P, et al. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. *Environ Pollut* 2018;233:960–70. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.09.068>.
- [145] Crimmins BS, Baker JE. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmos Environ* 2006;40:6764–79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.078>.
- [146] Di Filippo P, Riccardi C, Pomata D, Buiarelli F. Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl- derivatives associated with a size-segregated urban aerosol. *Atmos Environ - ATMOS Env* 2010;44:2742–9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.035>.
- [147] Valle-Hernández BL, Mugica-Álvarez V, Salinas-Talavera E, Amador-Muñoz O, Murillo-Tovar MA, Villalobos-Pietrini R, et al. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 and PM2.5 collected in Northern Mexico City. *Sci Total Environ* 2010;408:5429–38. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.07.065>.
- [148] Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Aragón-Piña A, Tran TC, Morrison P, Marriott PJ. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography–isotope dilution mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2008;1201:161–8. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2008.06.028>.
- [149] Cavagnino D, Magni P, Zilioli G, Trestianu S. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using large sample volume injection for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex matrices. *J Chromatogr A* 2003;1019:211–20. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2003.07.017>.
- [150] Fushimi A, Hashimoto S, Ieda T, Ochiai N, Takazawa Y, Fujitani Y, et al. Thermal desorption – comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *J Chromatogr A* 2012;1252:164–70. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2012.06.068>.
- [151] Ochiai N, Ieda T, Sasamoto K, Fushimi A, Hasegawa S, Tanabe K, et al.

- Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere. *J Chromatogr A* 2007;1150:13–20. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.02.001>.
- [152] Ong R, Lundstedt S, Haglund P, Marriott P. Pressurised liquid extraction--comprehensive two-dimensional gas chromatography for fast-screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *J Chromatogr A* 2003;1019:221–32. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2003.07.006>.
- [153] Ozel MZ, Ward MW, Hamilton JF, Lewis AC, Raventos-Duran T, Harrison RM. Analysis of Organic Nitrogen Compounds in Urban Aerosol Samples Using GCxGC-TOF/MS. *AEROSOL Sci Technol* 2010;44:109–16. <https://doi.org/10.1080/02786820903410105>.
- [154] Ruiz-Jiménez J, Parshintsev J, Laitinen T, Hartonen K, Riekkola ML, Petäjä T, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography, a valuable technique for screening and semiquantitation of different chemical compounds in ultrafine 30 nm and 50 nm aerosol particles. *J Environ Monit* 2011;13:2994–3003. <https://doi.org/10.1039/C1EM10486A>.
- [155] Welthagen W, Schnelle-Kreis J, Zimmermann R. Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter. *J Chromatogr A* 2003;1019:233–49. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2003.08.053>.
- [156] Van De Weghe H, Vanermen G, Gemoets J, Lookman R, Bertels D. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils. *J Chromatogr A* 2006;1137:91–100. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2006.10.014>.
- [157] Adam F, Bertoncini F, Brodusch N, Durand E, Thiébaud D, Espinat D, et al. New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* 2007;1148:55–64. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.01.142>.
- [158] Kallio M, Hyötyläinen T, Lehtonen M, Jussila M, Hartonen K, Shimmo M, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols. *J Chromatogr A* 2003;1019:251–60. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01238-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01238-X).
- [159] Análise Microspectroscópica de Falhas n.d. <https://www.failure-analysis-ftir.com/pt/polymers.html> (accessed April 6, 2023).
- [160] Ribani M, Grespan Bottoli CB, Collins CH, Fontes Jardim ICS, Costa Melo LF. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova* 2004;27:771–80. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>.
- [161] Kong J, Han M, Liu Y, He H, Gao Z, Xian Q, et al. Analysis of trace-level nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by solid-phase microextraction with gas chromatography and mass spectrometry. *J Sep Sci* 2018;41:2681–7. <https://doi.org/10.1002/JSSC.201701271>.
- [162] Sanchez JM. Ordinary Least Squares with Laboratory Calibrations: A Practical Way to Show Students that This Fitting Model may Easily Yield Biased Results When Used Indiscriminately. *World J Anal Chem* 2017;5:1–8. <https://doi.org/10.12691/WJAC-5-1-1>.
- [163] Ribani M, Grespan Bottoli CB, Collins CH, Fontes Jardim ICS, Costa Melo LF. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova* 2004;27:771–80. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>.
- [164] Wehling P, DeVries JW. On the use of the Horwitz Ratio (HorRat) as an acceptance criterion for dietary fiber collaborative studies. *J AOAC Int* 2012;95:1541–6.

- <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-078>.
- [165] Carlos S. Lanças, Fernando M. Validação de métodos cromatográficos de análise. 2004:62.
- [166] Tobiszewski M, Bigus P, Namieśnik J. Determination of parent and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction–two dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Anal Methods* 2014;6:6678–87. <https://doi.org/10.1039/C4AY00887A>.
- [167] Sulej-Suchomska AM, Polkowska Z, Chmiel T, Dymerski TM, Kokot ZJ, Namieśnik J. Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry: A new tool for determining PAHs in airport runoff water samples. *Anal Methods* 2016;8:4509–20. <https://doi.org/10.1039/c6ay00401f>.
- [168] Dohmann JF, Thiäner JB, Achten C. Ultrasensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal and harbor water using GC-APLI-MS. *Mar Pollut Bull* 2019;149:110547. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2019.110547>.
- [169] Bianchi F, Pankajakshan A, Fornari F, Mandal S, Pelagatti P, Bacchi A, et al. A zinc mixed-ligand microporous metal-organic framework as solid-phase microextraction coating for priority polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Microchem J* 2020;154:104646. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104646>.
- [170] Zang X, Pang Y, Li H, Chang Q, Zhang S, Wang C, et al. Solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples by a fiber coated with covalent organic framework modified graphitic carbon nitride. *J Chromatogr A* 2020;1628:461428. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461428>.
- [171] Yiantzi E, Murtada K, Terzidis K, Pawliszyn J, Psillakis E. Vacuum-assisted headspace thin-film microextraction: Theoretical formulation and method optimization for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Anal Chim Acta* 2022;1189:339217. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339217>.
- [172] Jonker MTO, Van Der Heijden SA. Bioconcentration factor hydrophobicity cutoff: An artificial phenomenon reconstructed. *Environ Sci Technol* 2007;41:7363–9. https://doi.org/10.1021/ES0709977/SUPPL_FILE/ES0709977SI20070803_102604.PDF.
- [173] Muijs B, Jonker MTO. Temperature-dependent bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 2009;43:4517–23. https://doi.org/10.1021/ES803462Y/SUPPL_FILE/ES803462Y_SI_001.PDF.
- [174] Perron MM, Burgess RM, Suuberg EM, Cantwell MG, Pennell KG. Performance of passive samplers for monitoring estuarine water column concentrations: 1. Contaminants of concern. *Environ Toxicol Chem* 2013;32:2182–9. <https://doi.org/10.1002/ETC.2321>.
- [175] Gilbert D, Witt G, Smedes F, Mayer P. Polymers as Reference Partitioning Phase: Polymer Calibration for an Analytically Operational Approach to Quantify Multimedia Phase Partitioning. *Anal Chem* 2016;88:5818–26. https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.6B00393/ASSET/IMAGES/LARGE/AC-2016-003935_0003.JPEG.
- [176] Qin Z, Mok S, Ouyang G, Dixon DG, Pawliszyn J. Partitioning and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons into polydimethylsiloxane thin films and black worms from aqueous samples. *Anal Chim Acta* 2010;667:71–6. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.04.003>.
- [177] Zhang Z, Hibberd A, Zhou JL. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Anal Chim Acta* 2008;607:37–44. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.11.024>.
- [178] Mazzella N, Lissalde S, Moreira S, Delmas F, Mazellier P, Huckins JN. Evaluation of

- the use of performance reference compounds in an oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ Sci Technol* 2010;44:1713–9. <https://doi.org/10.1021/ES902256M>.
- [179] Li H, Helm PA, Metcalfe CD. Sampling in the great lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environ Toxicol Chem* 2010;29:751–62. <https://doi.org/10.1002/etc.104>.
- [180] Smedes F. Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. *Compr Anal Chem* 2007;48:407–48. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48019-3](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48019-3).
- [181] MacLeod SL, McClure EL, Wong CS. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ Toxicol Chem* 2007;26:2517–29. <https://doi.org/10.1897/07-238.1>.
- [182] Thinner PU - Solven Solventes e Químicos n.d. <https://solven.com.br/produtos/thinner-pu/> (accessed April 25, 2023).
- [183] Incêndio de grandes proporções atinge empresa, em Contagem, na Grande BH; VÍDEO | Minas Gerais | G1 n.d. <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2022/10/11/incendio-de-grandes-proporcoes-atinge-empresa-em-contagem.ghtml> (accessed April 21, 2023).
- [184] Kim SK, Lee DS, Shim WJ, Yim UH, Shin YS. Interrelationship of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination in Different Environmental Media. *Sensors (Basel)* 2009;9:9582–602. <https://doi.org/10.3390/S91209582>.
- [185] Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, Zimmermann R, Van Langenhove H, Walgraeve C, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *AtmEn* 2010;44:1831–46. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2009.12.004>.
- [186] Bandowe BAM, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment - A review. *Sci Total Environ* 2017;581–582:237–57. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.12.115>.

APÊNDICE 1

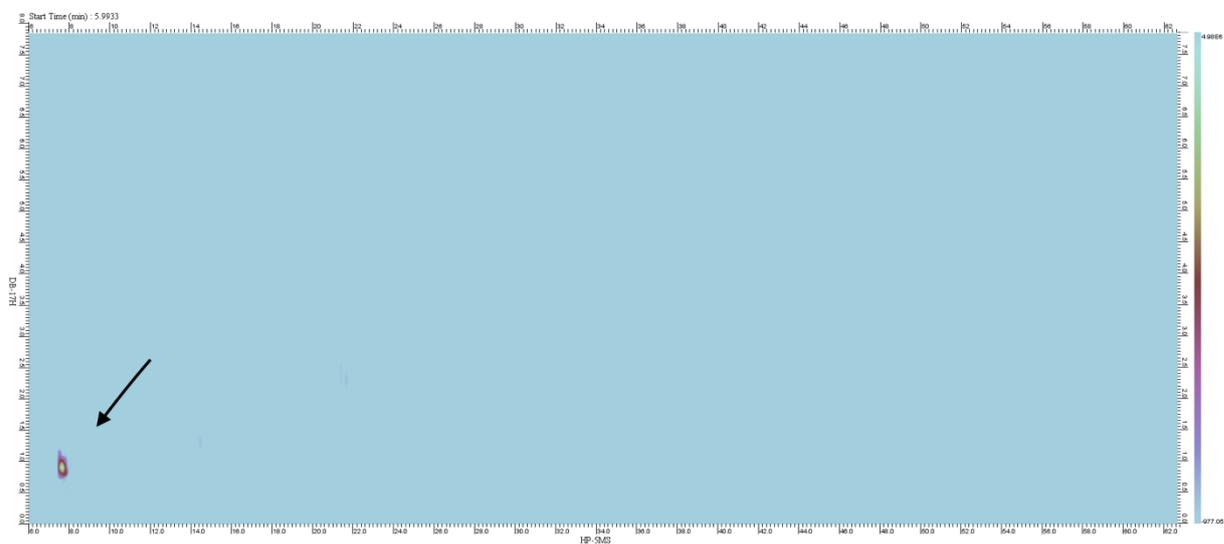


FIGURA 37. Diagrama de cores dos íons extraídos do naftaleno. *Software: GC Image.*

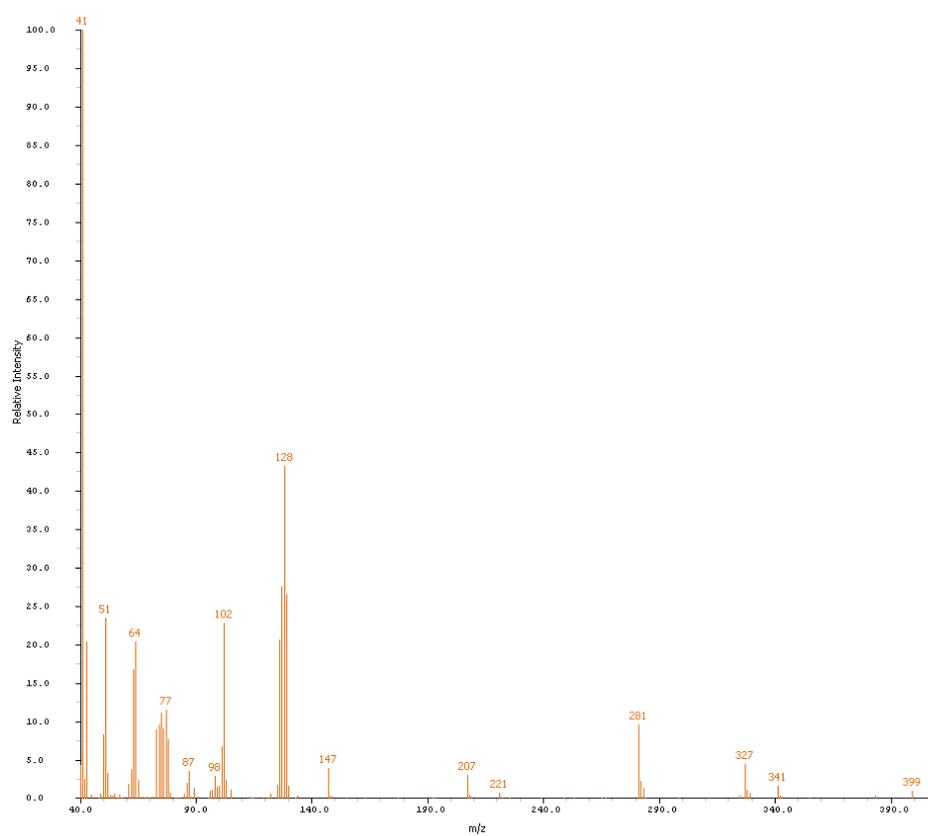


FIGURA 38. Espectro de massas do naftaleno. *Software: GC Image.*

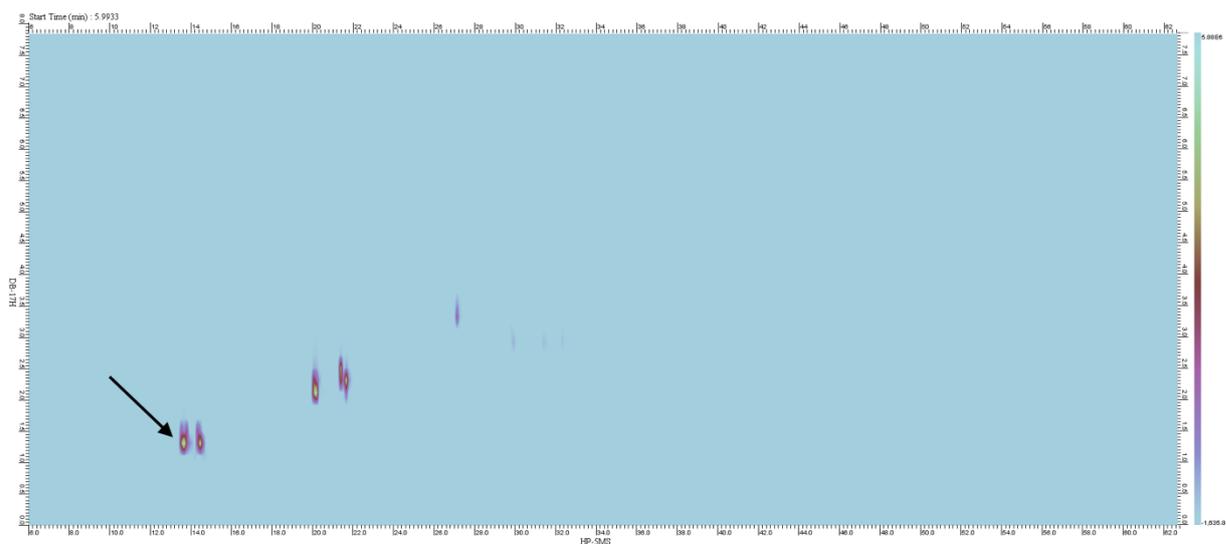


FIGURA 39. Diagrama de cores dos íons extraídos do acenaftileno. *Software: GC Image.*

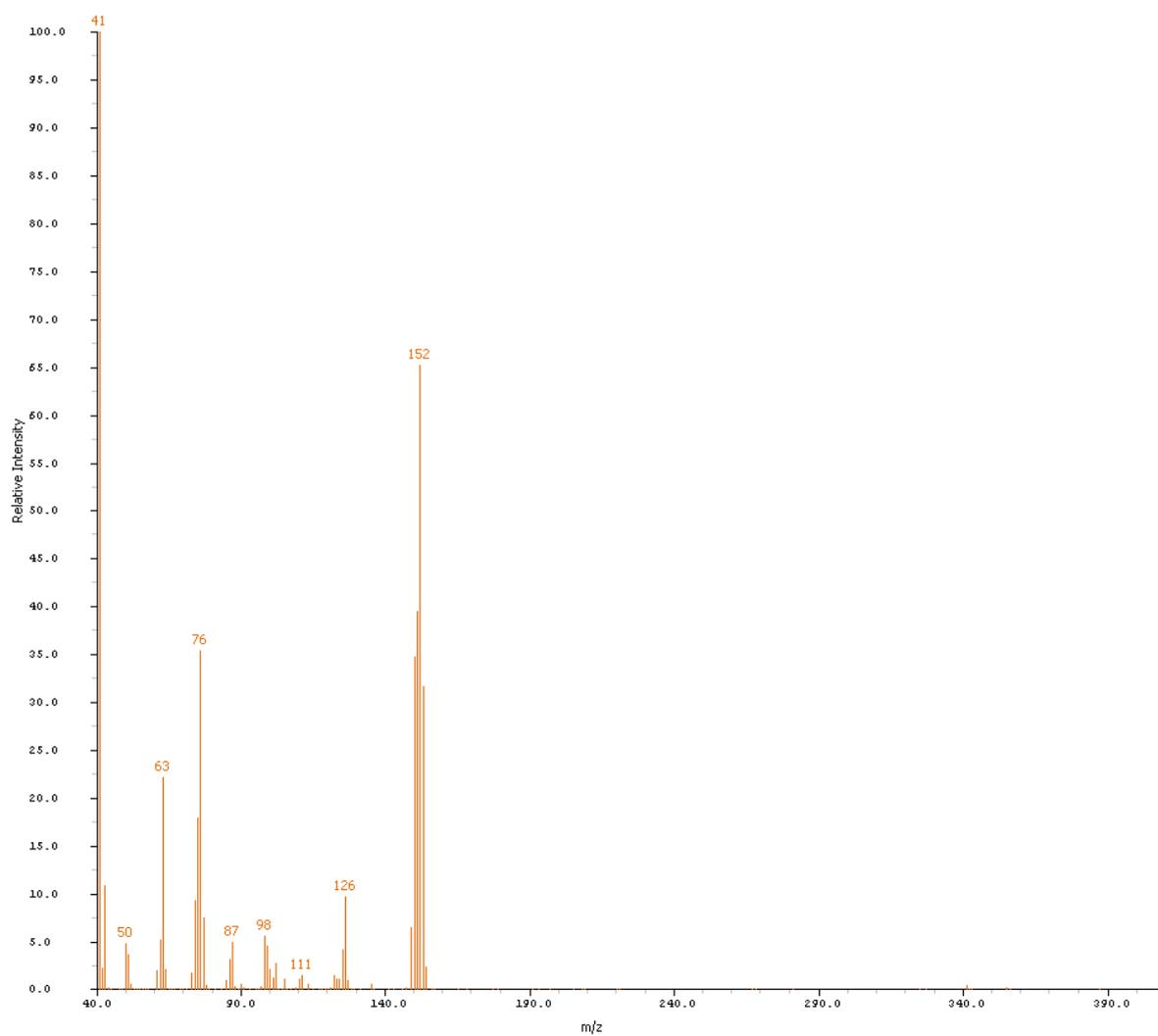


FIGURA 40. Espectro de massas do acenaftileno. *Software: GC Image.*

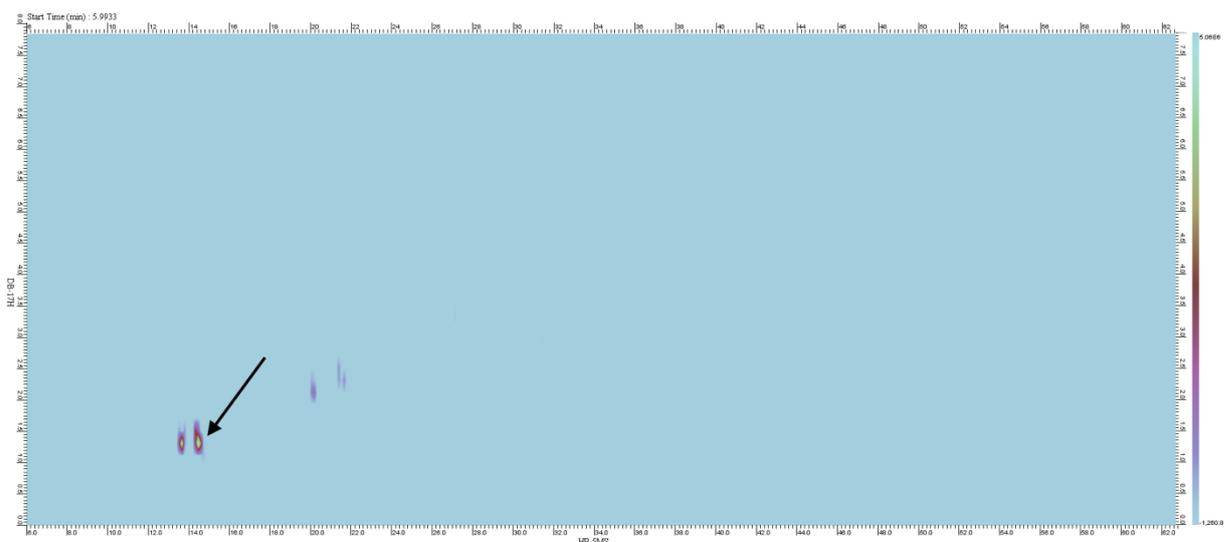


FIGURA 41. Diagrama de cores dos íons extraídos do acenafteno. *Software: GC Image.*

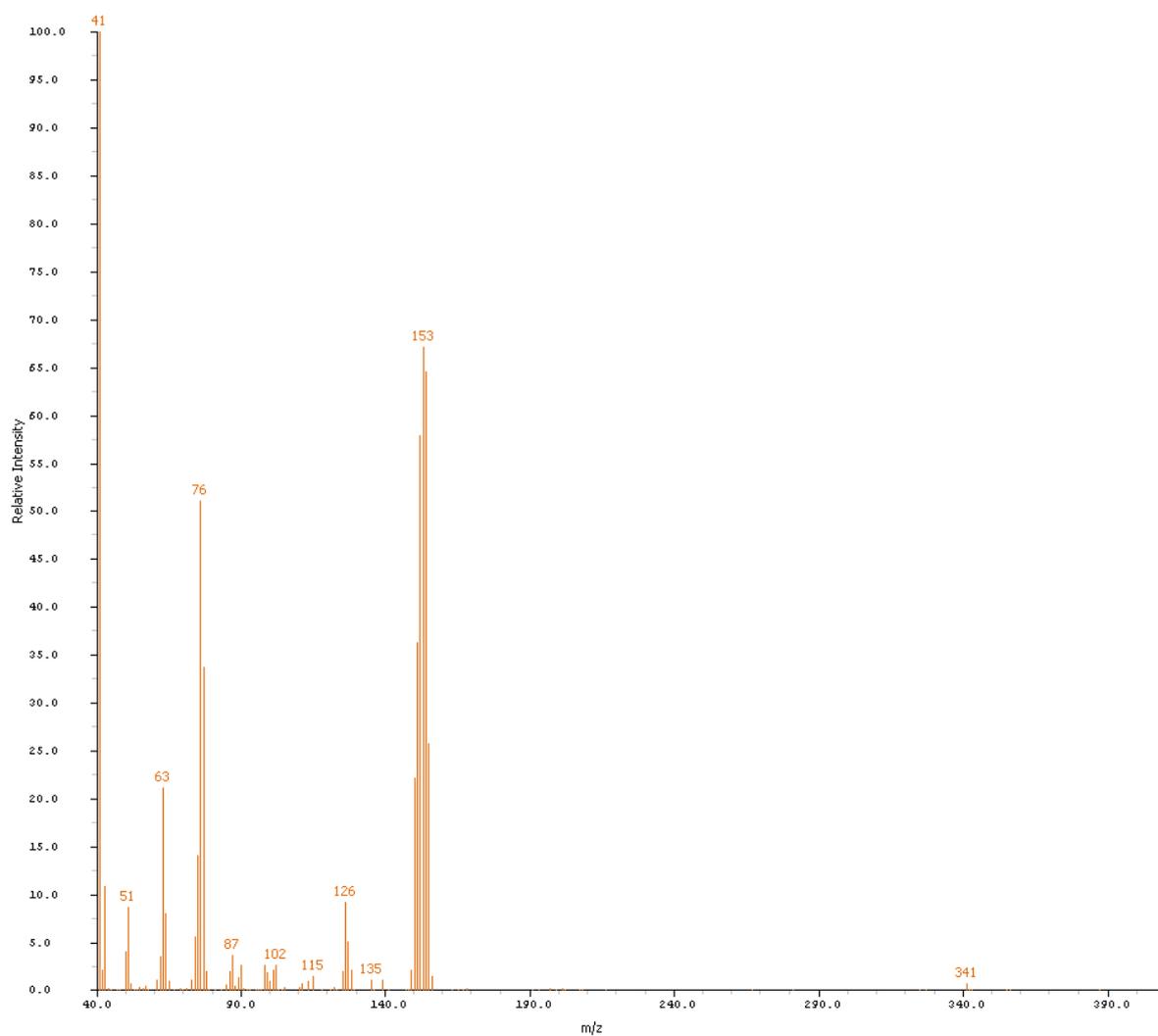


FIGURA 42. Espectro de massas do acenafteno. *Software: GC Image.*

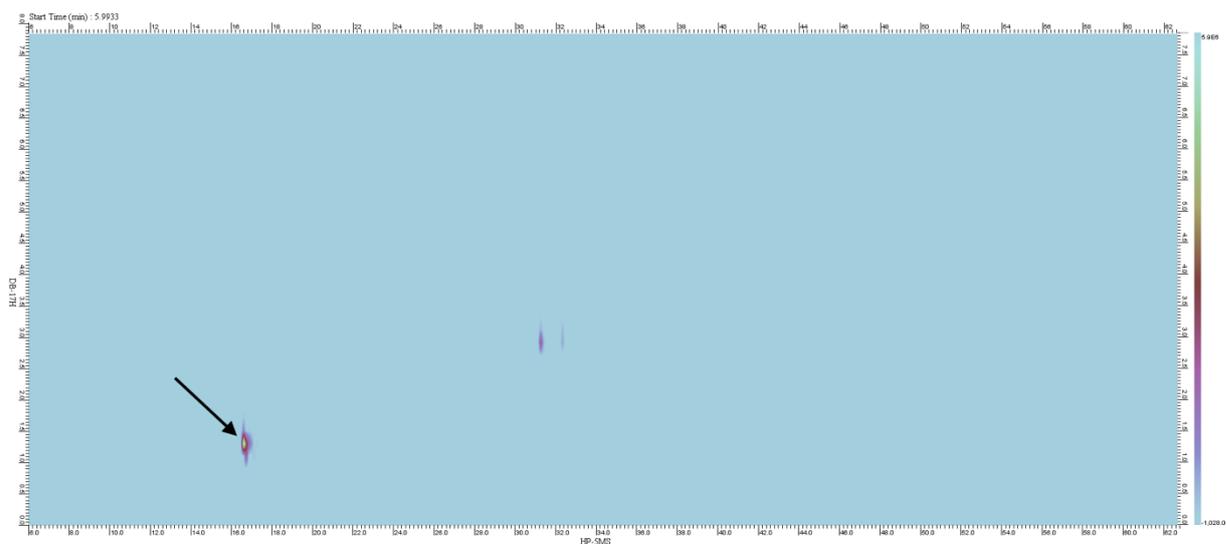


FIGURA 43. Diagrama de cores dos íons extraídos do fluoreno. *Software: GC Image.*

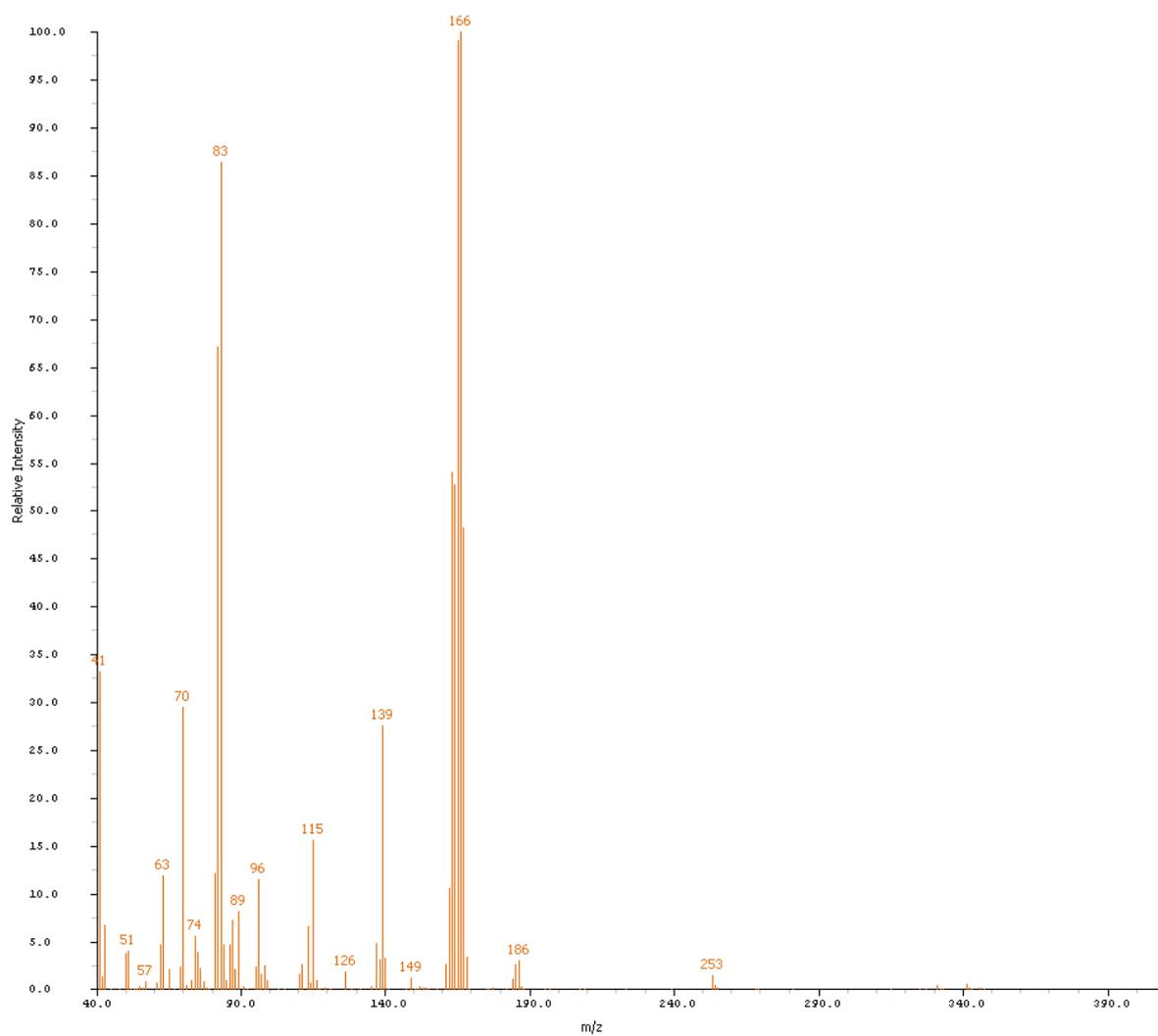


FIGURA 44. Espectro de massas do fluoreno. *Software: GC Image.*

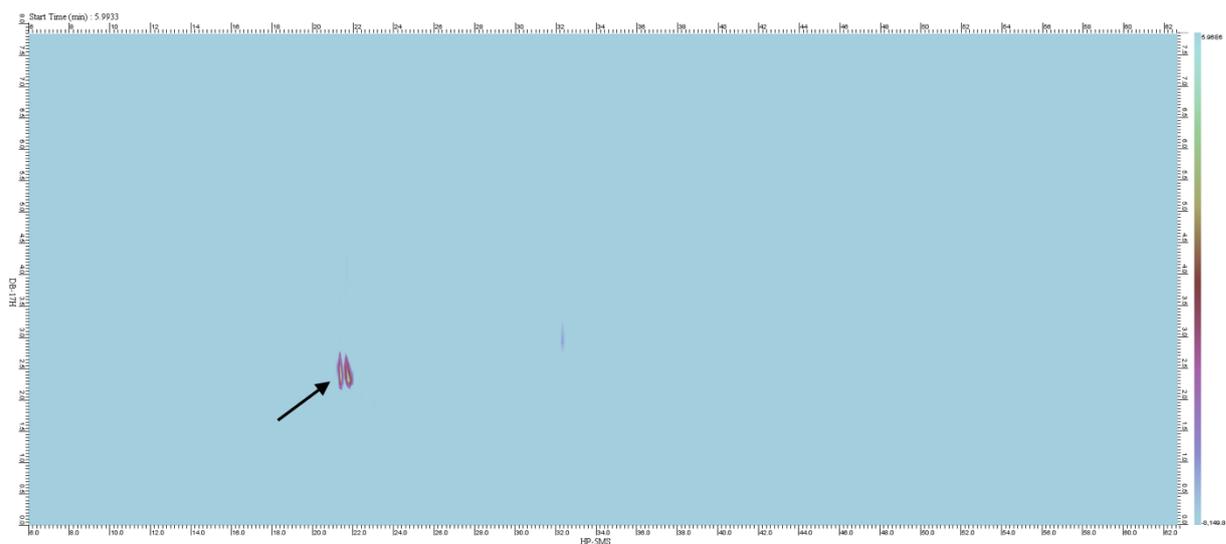


FIGURA 47. Diagrama de cores dos íons extraídos do fenantreno. *Software: GC Image.*

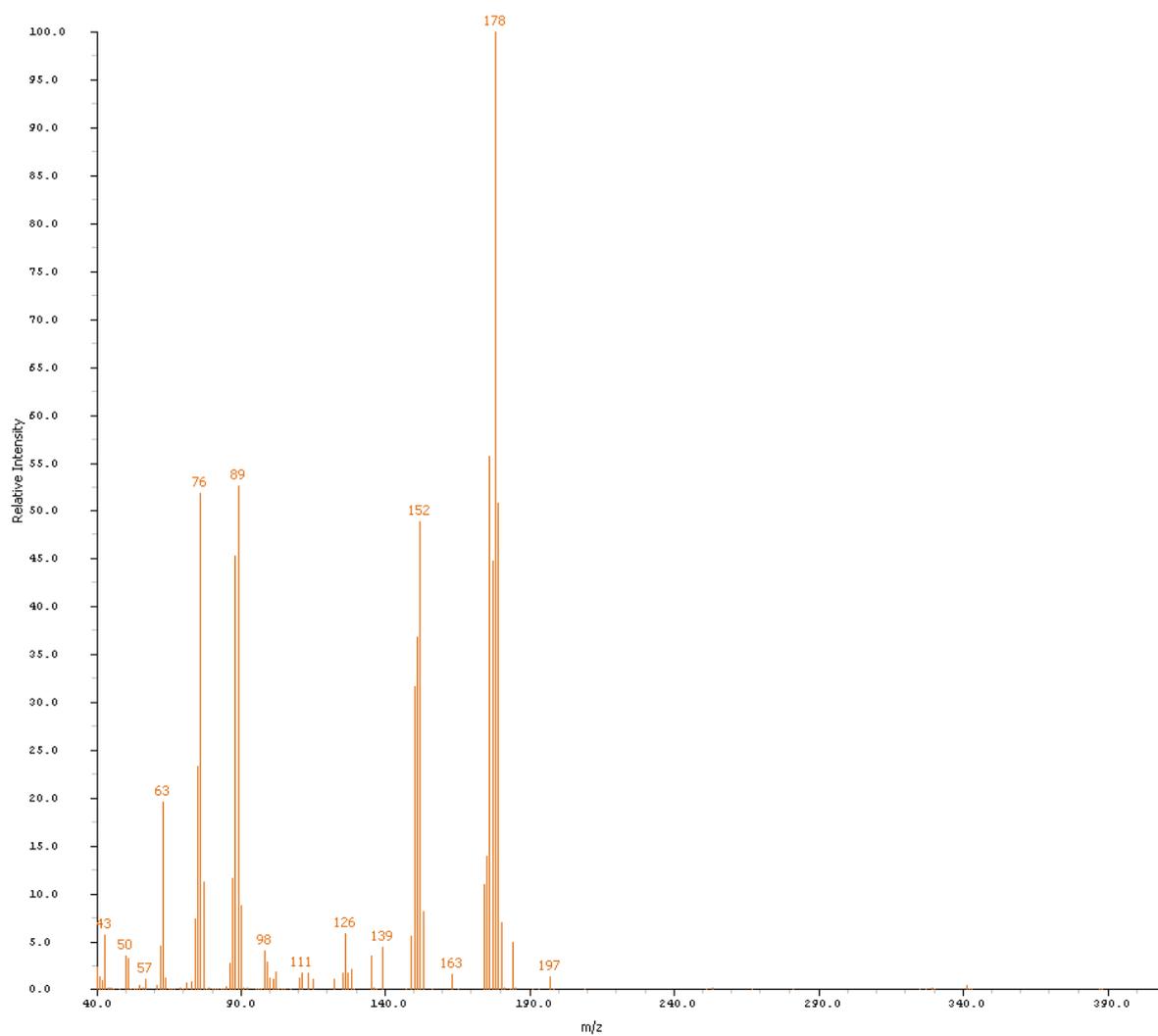


FIGURA 48. Espectro de massas do fenantreno. *Software: GC Image.*

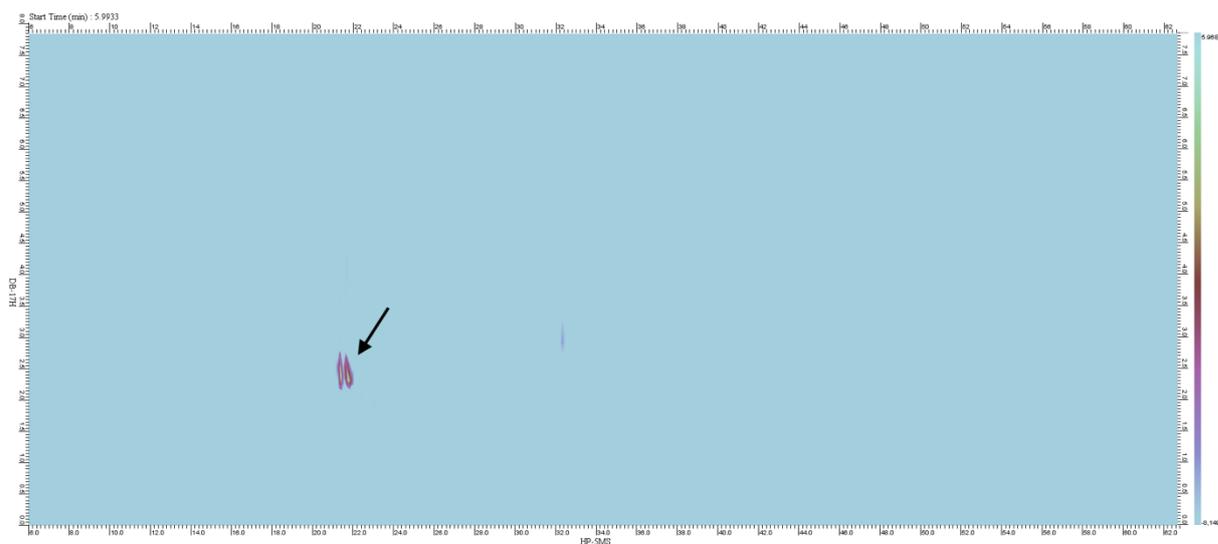


FIGURA 49. Diagrama de cores dos íons extraídos do antraceno. *Software: GC Image.*

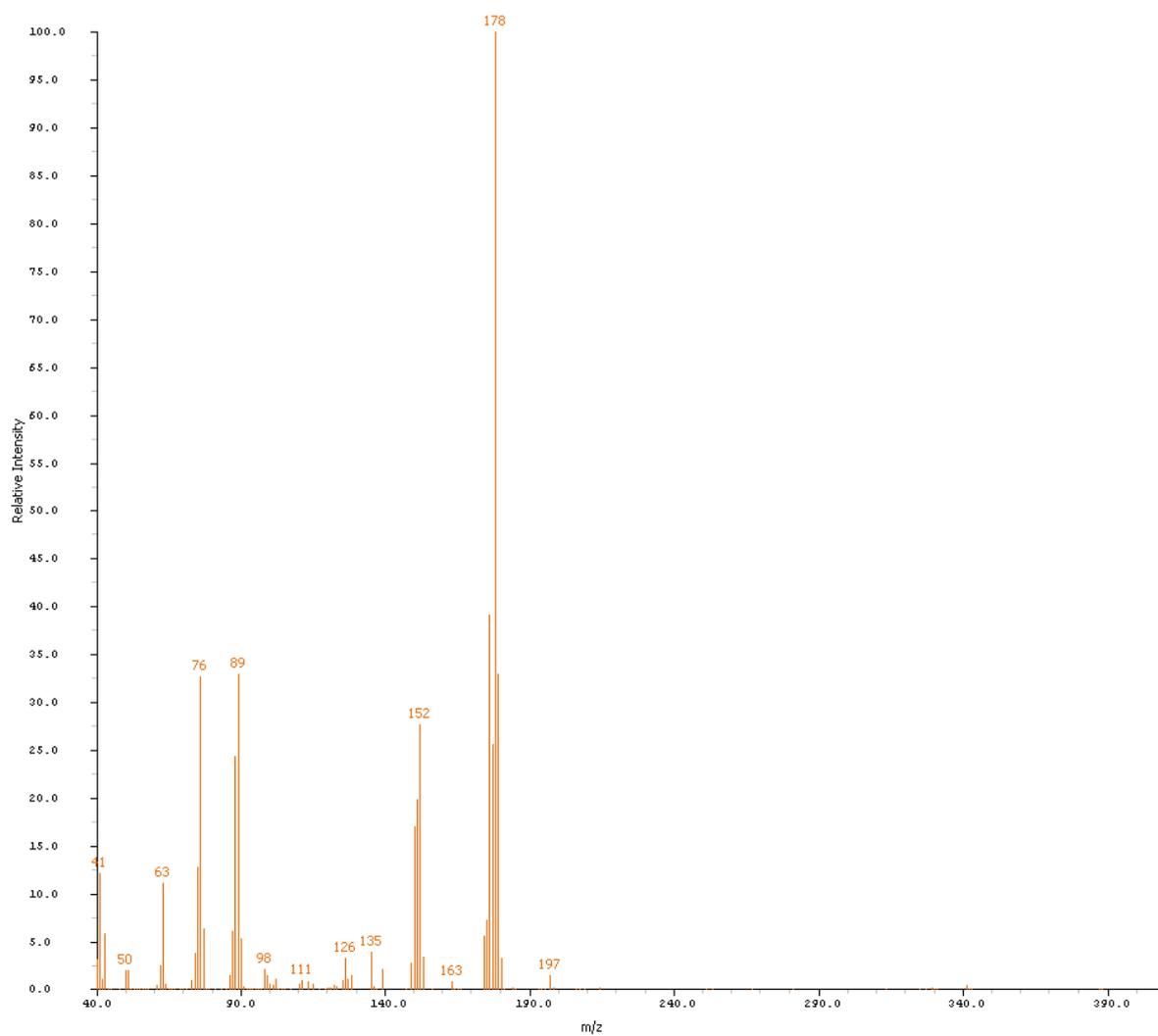


FIGURA 50. Espectro de massas do antraceno. *Software: GC Image.*

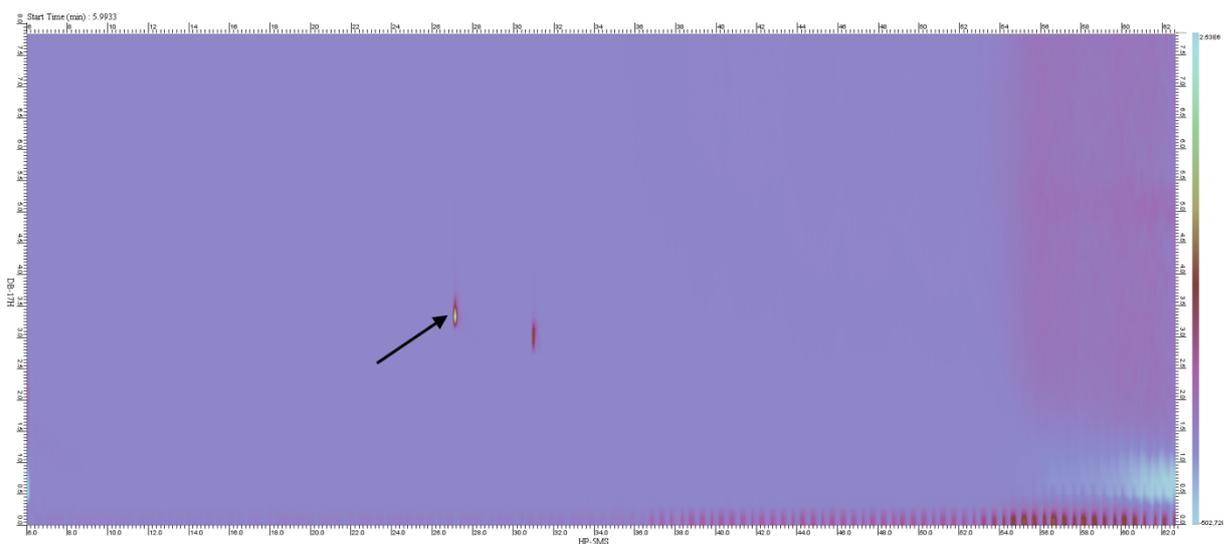


FIGURA 51. Diagrama de cores dos íons extraídos do 9,10-antraquinona. *Software: GC*

Image.

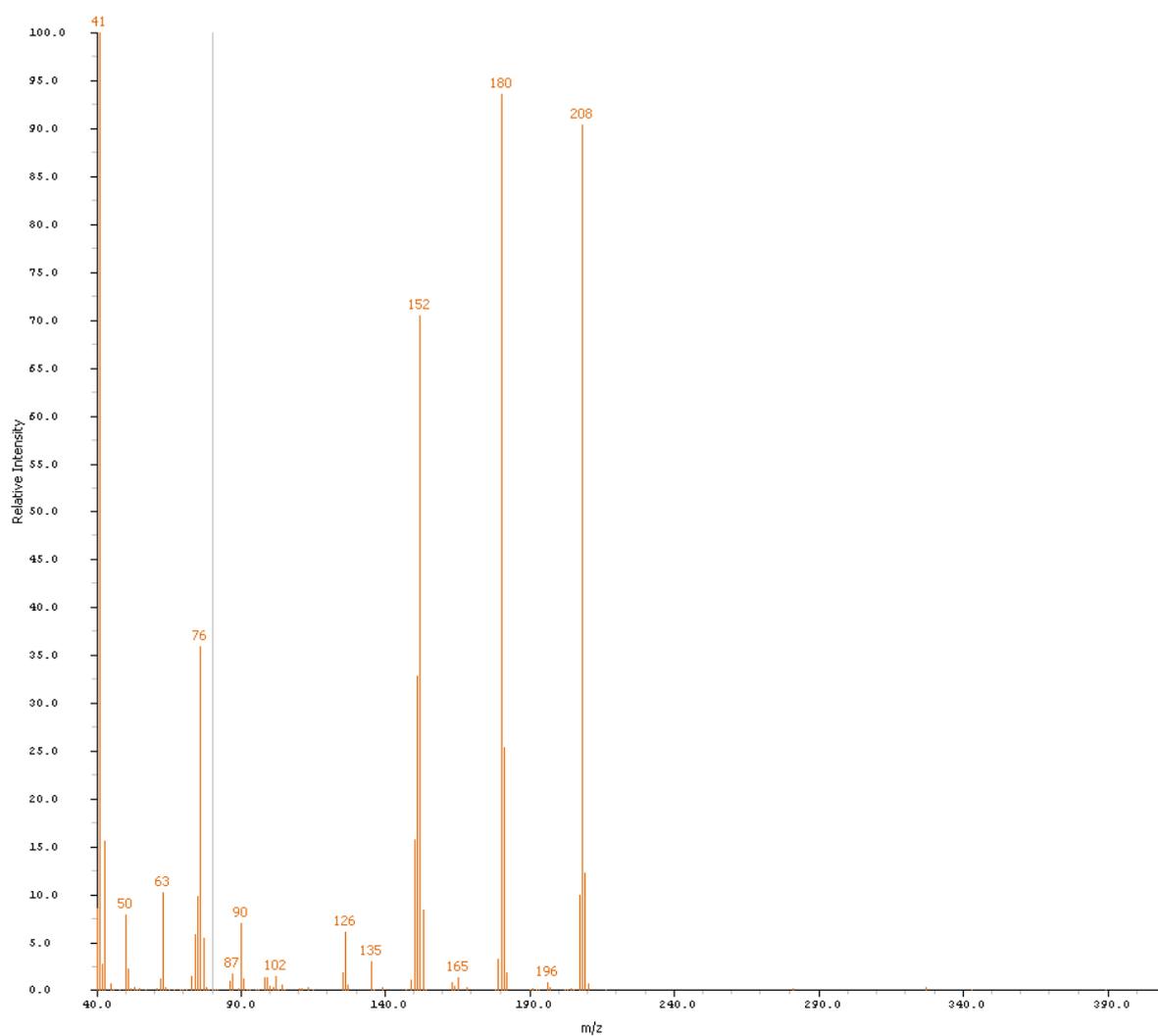


FIGURA 52. Espectro de massas do 9,10-antraquinona. *Software: GC Image.*

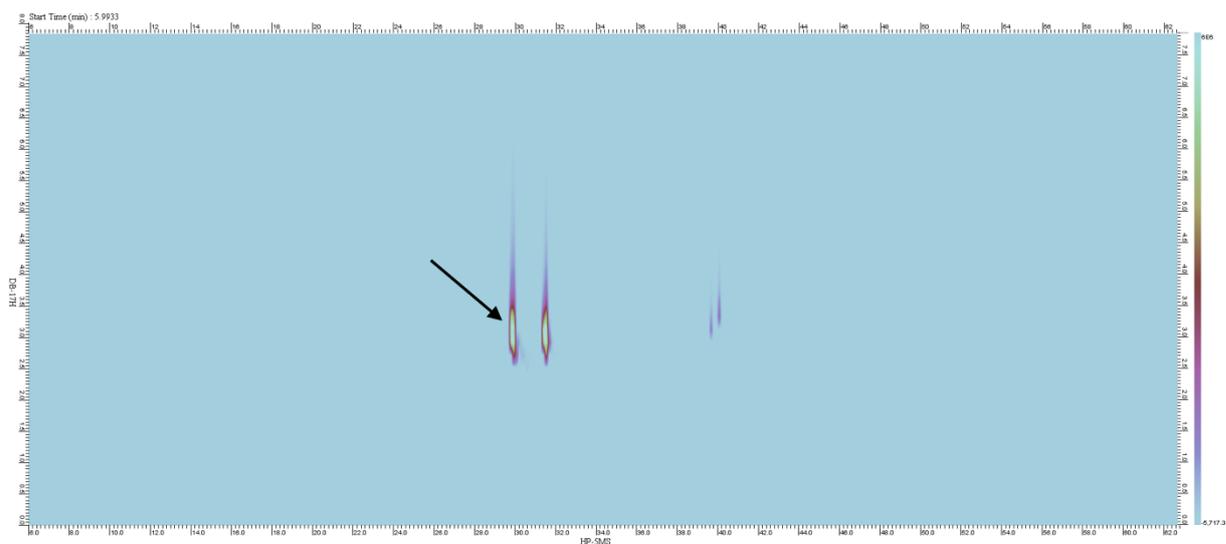


FIGURA 53. Diagrama de cores dos íons extraídos do fluoranteno. *Software: GC Image.*

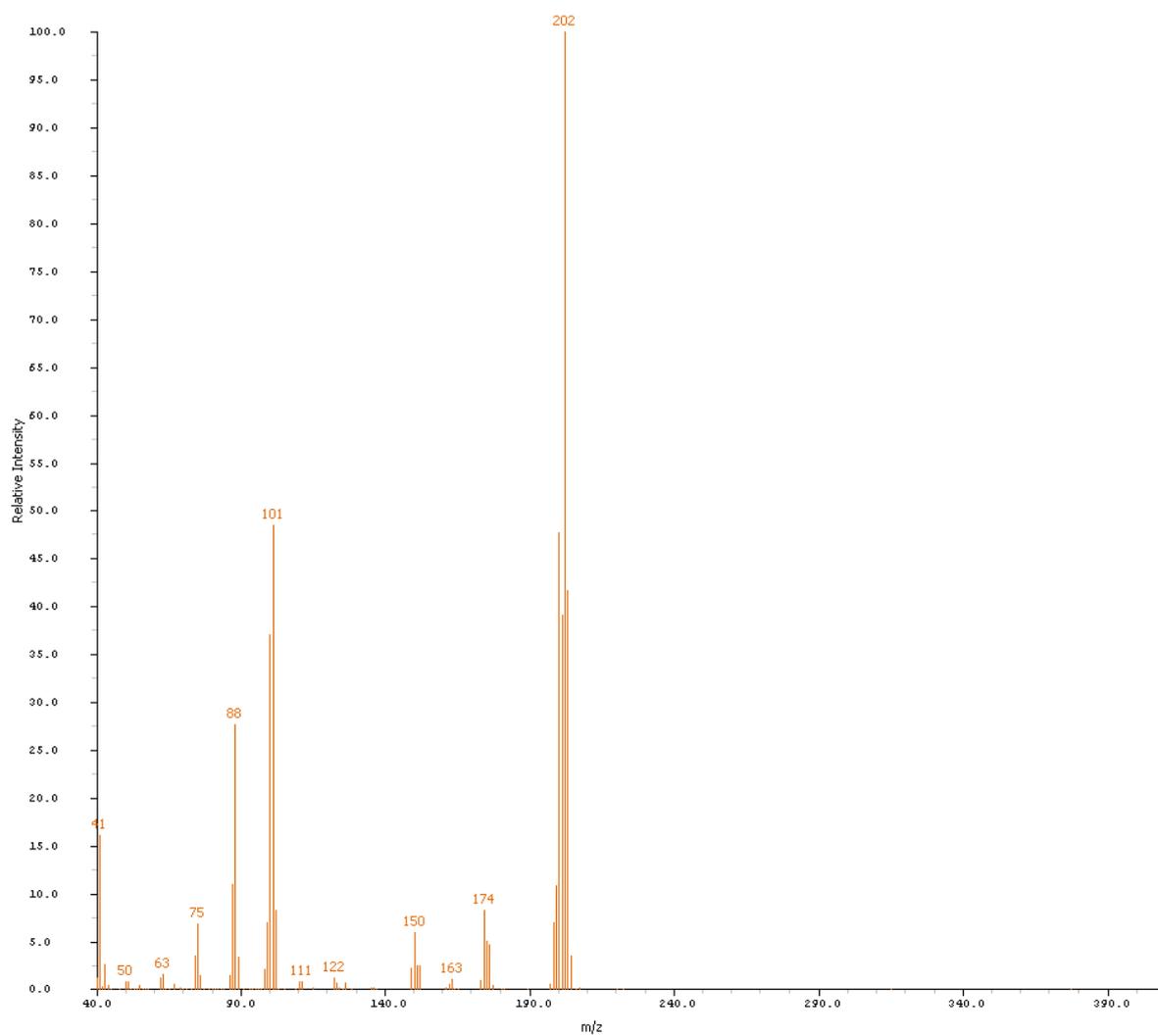


FIGURA 54. Espectro de massas do fluoranteno. *Software: GC Image.*

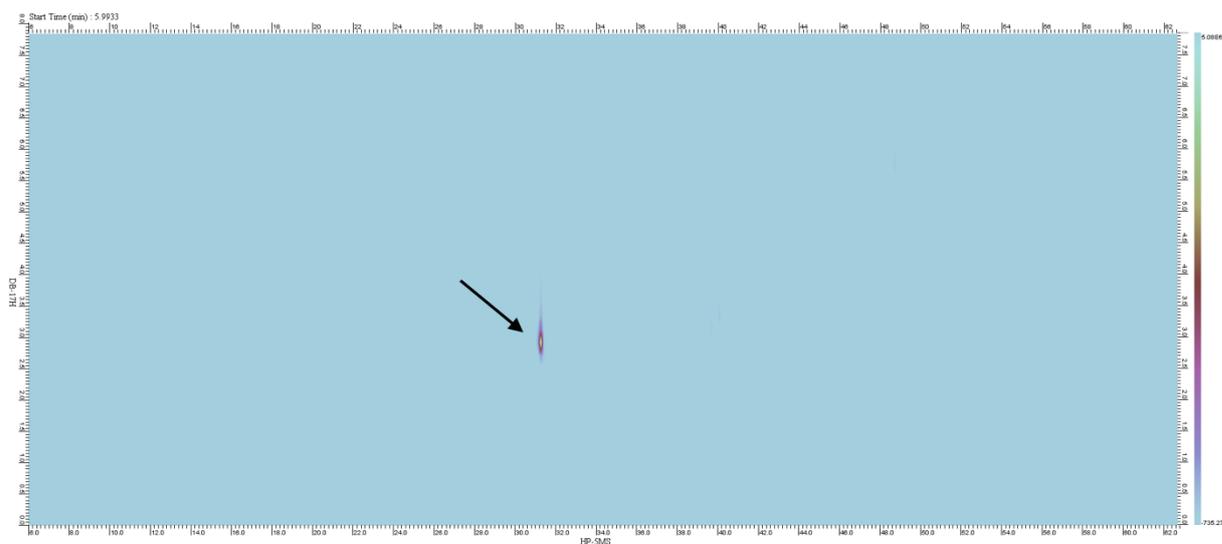


FIGURA 55. Diagrama de cores dos íons extraídos do 2-metilantraquinona. *Software: GC*

Image.

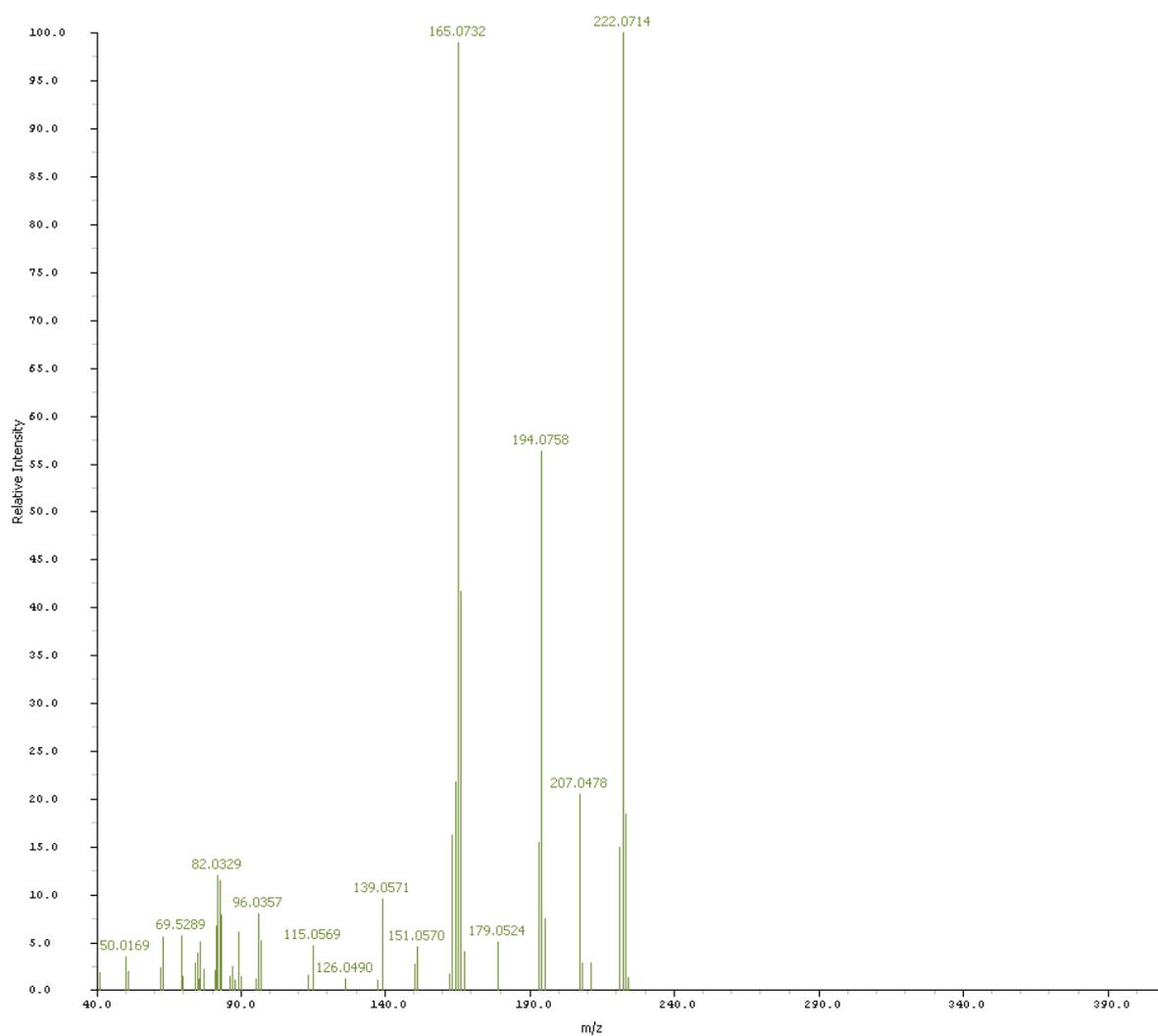


FIGURA 56. Espectro de massas do 2-metilantraquinona. *Software: GC Image.*

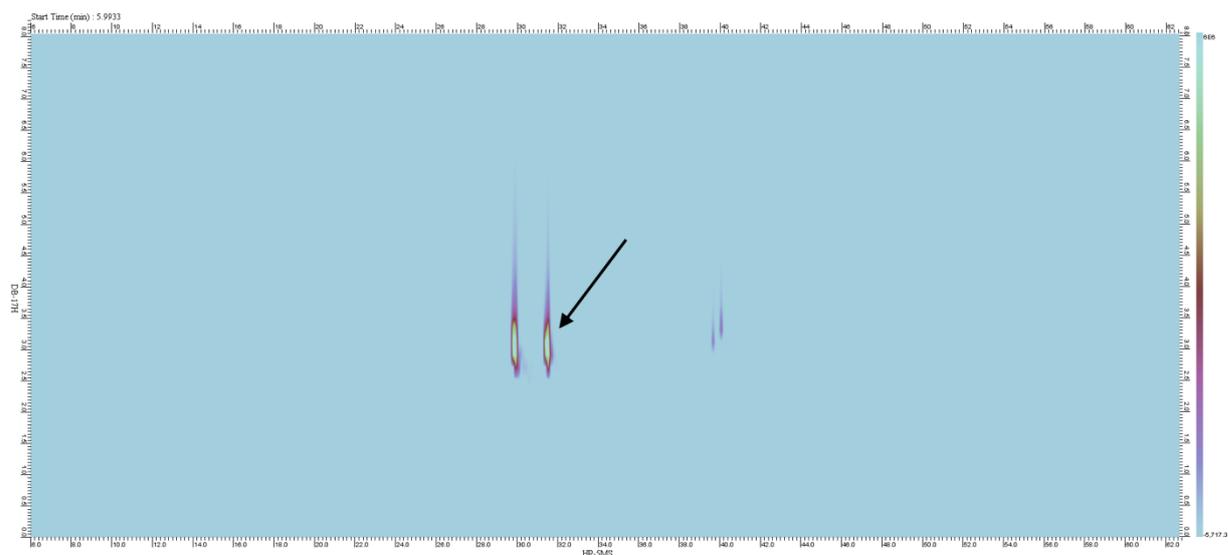


FIGURA 59. Diagrama de cores dos íons extraídos do pireno. *Software: GC Image.*

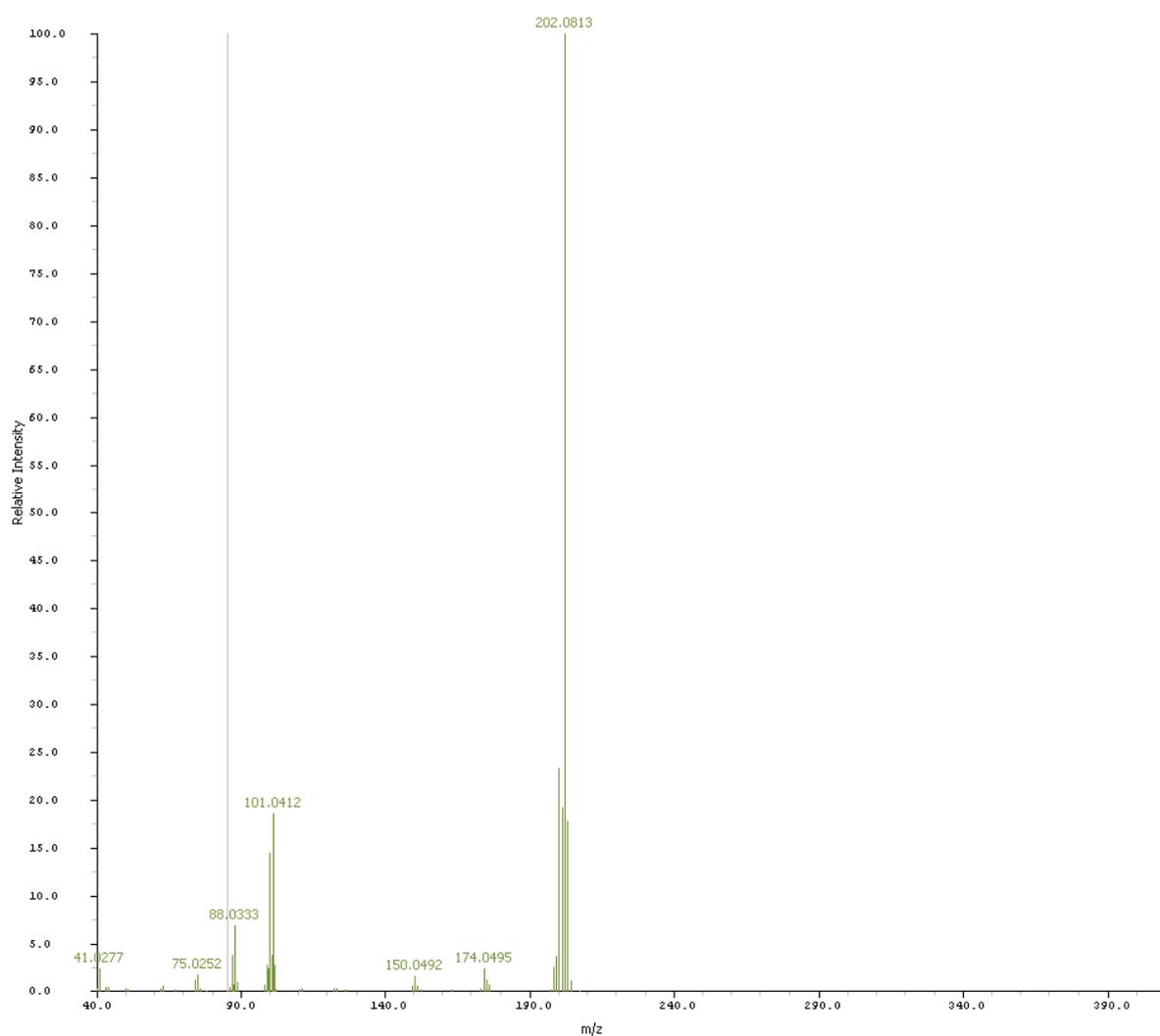


FIGURA 60. Espectro de massas do pireno. *Software: GC Image.*

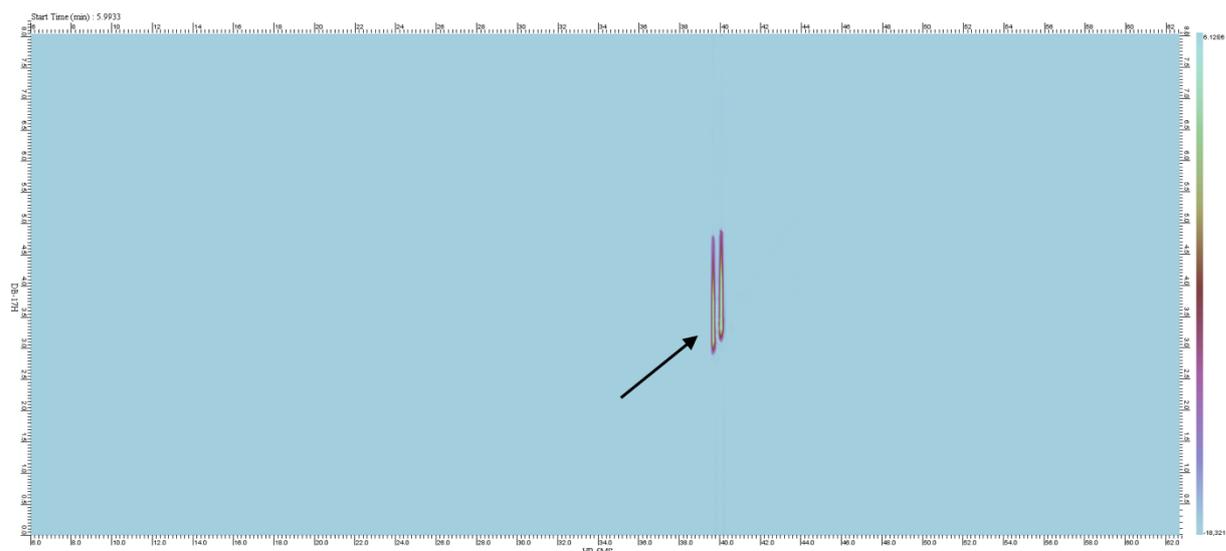


FIGURA 63. Diagrama de cores dos íons extraídos do benzo(a)antraceno. *Software: GC Image.*

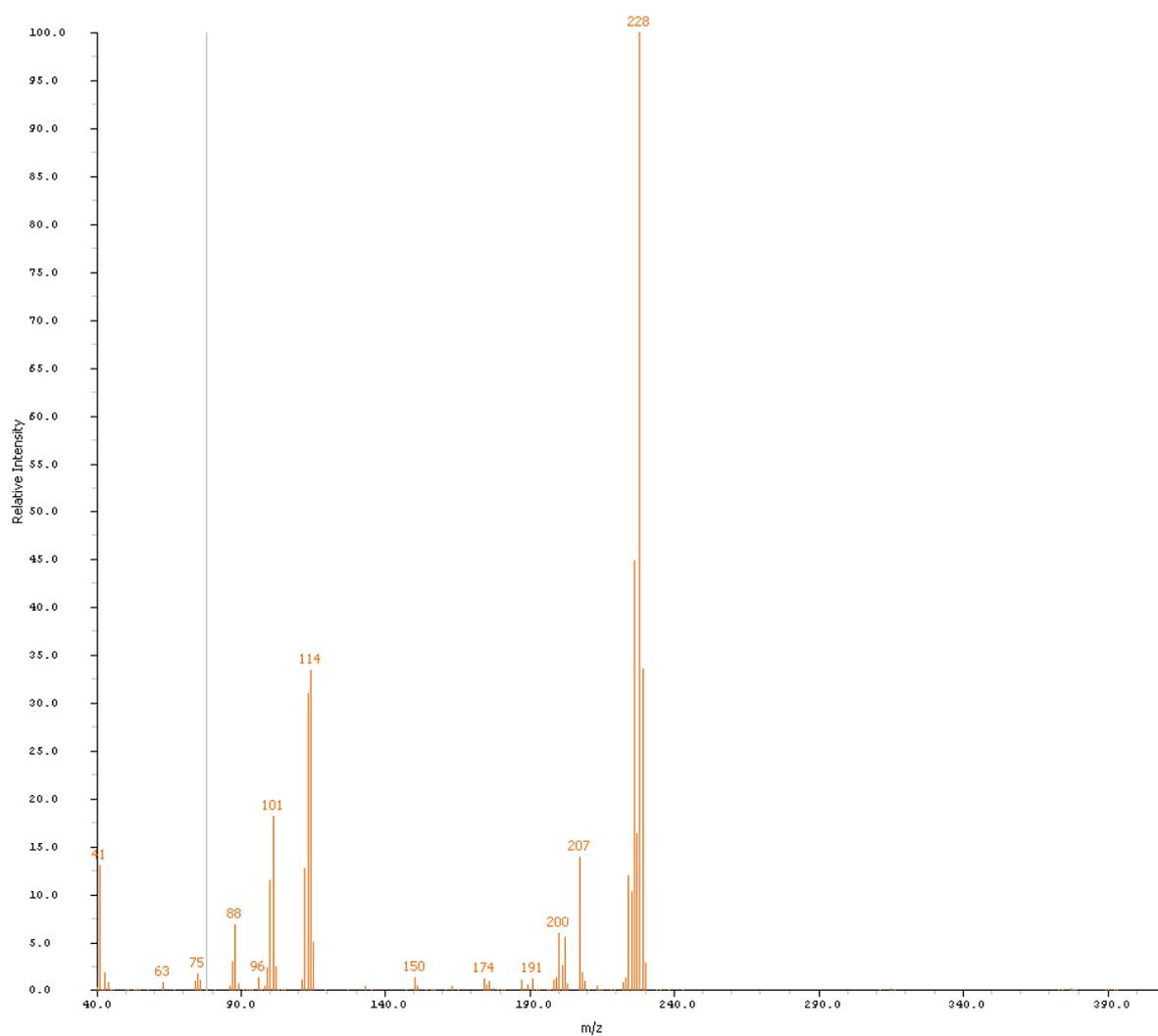


FIGURA 64. Espectro de massas do benzo(a)antraceno. *Software: GC Image.*

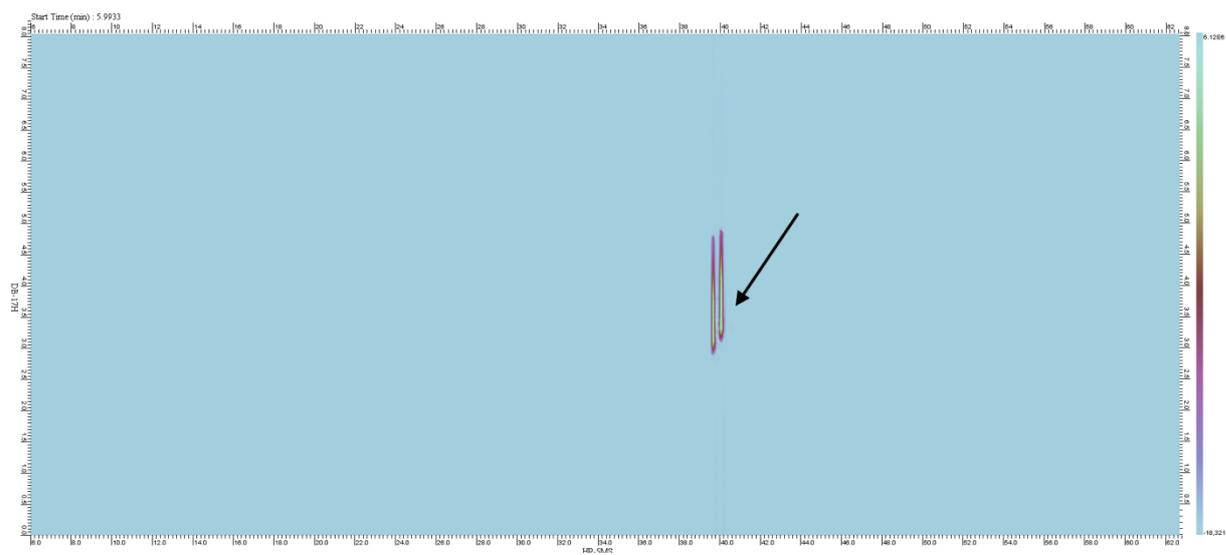


FIGURA 65. Diagrama de cores dos íons extraídos do criseno. *Software: GC Image.*

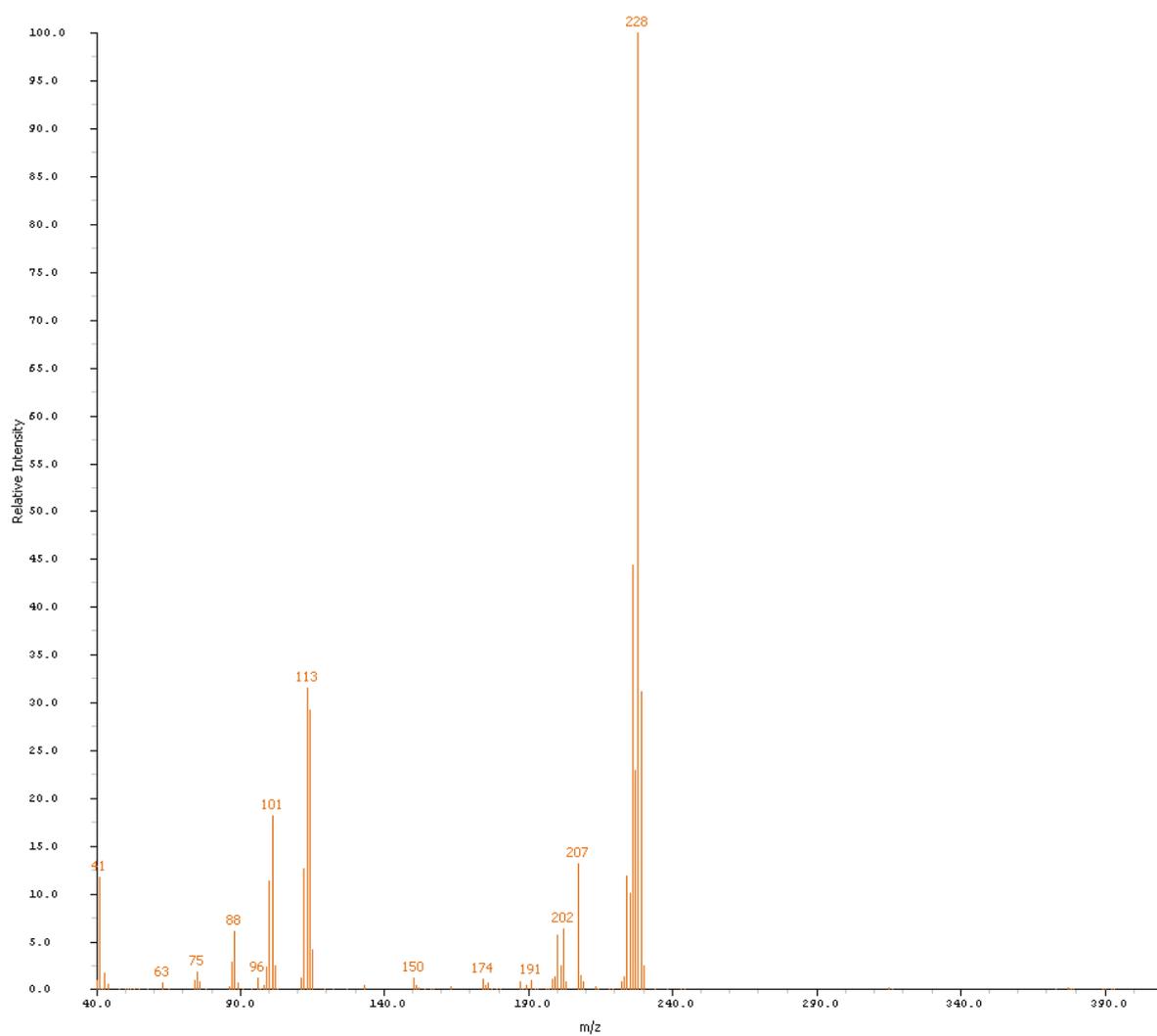


FIGURA 66. Espectro de massas do criseno. *Software: GC Image.*

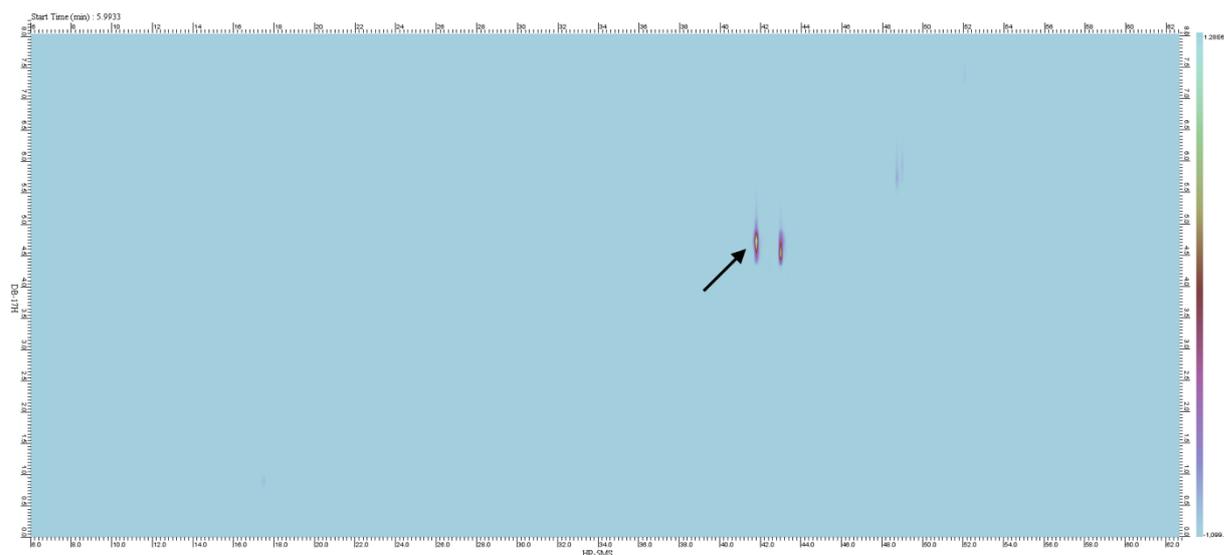


FIGURA 67. Diagrama de cores dos íons extraídos do 3-nitrofluoranteno. *Software: GC Image.*

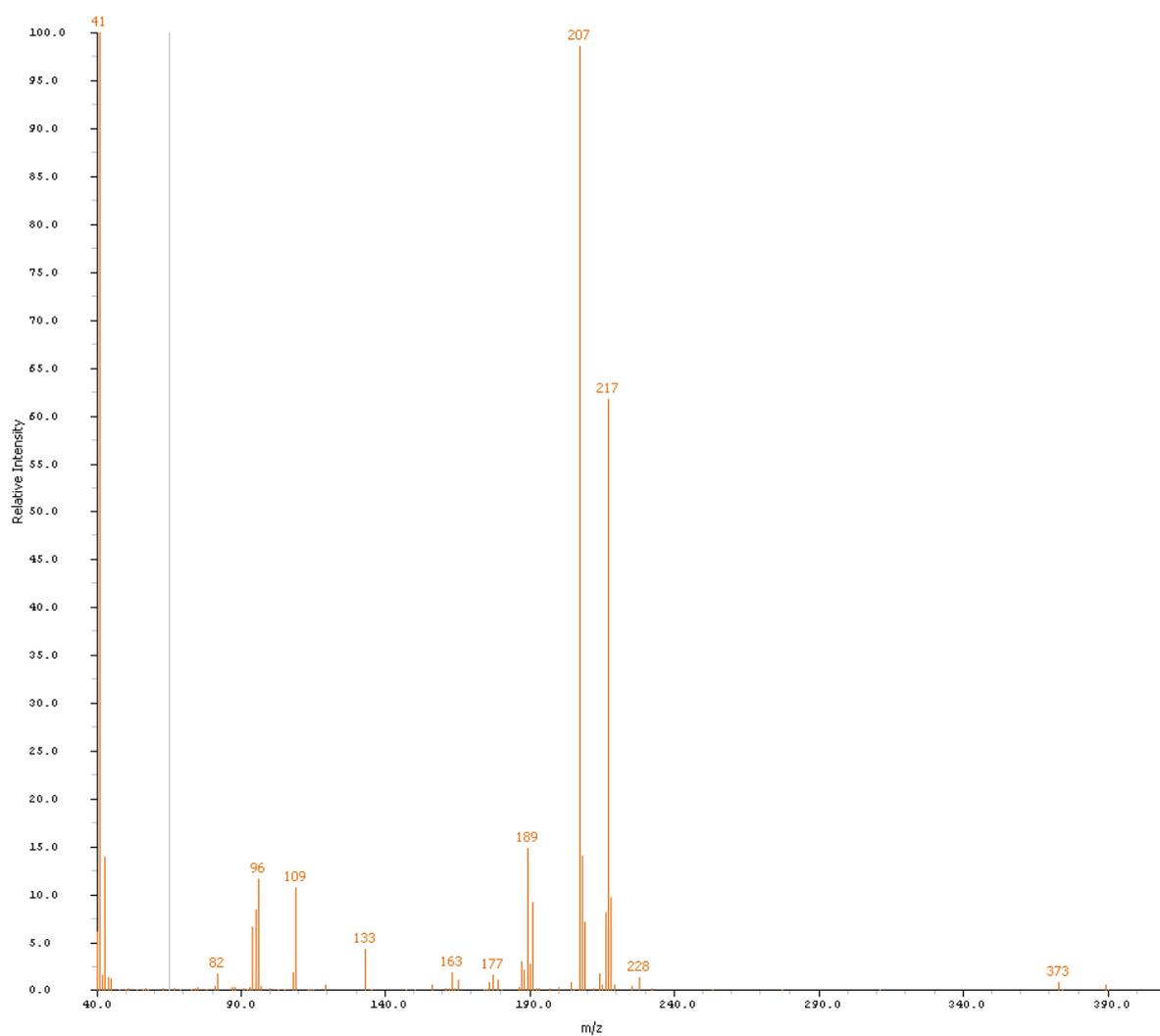


FIGURA 68. Espectro de massas do 3-nitrofluoranteno. *Software: GC Image.*

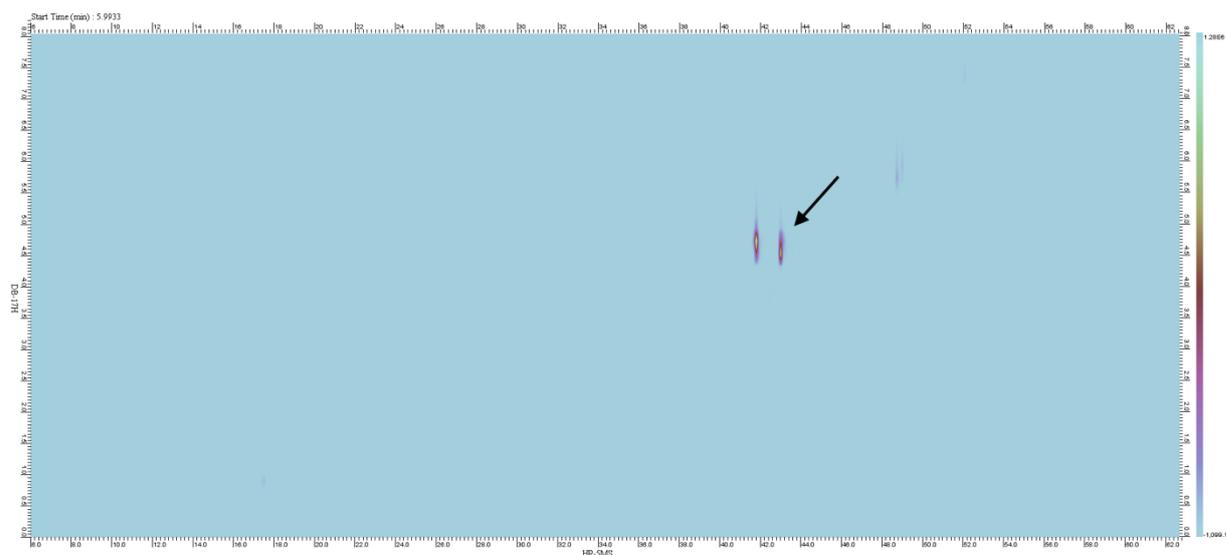


FIGURA 69. Diagrama de cores dos íons extraídos do 1-nitropireno. *Software: GC Image.*

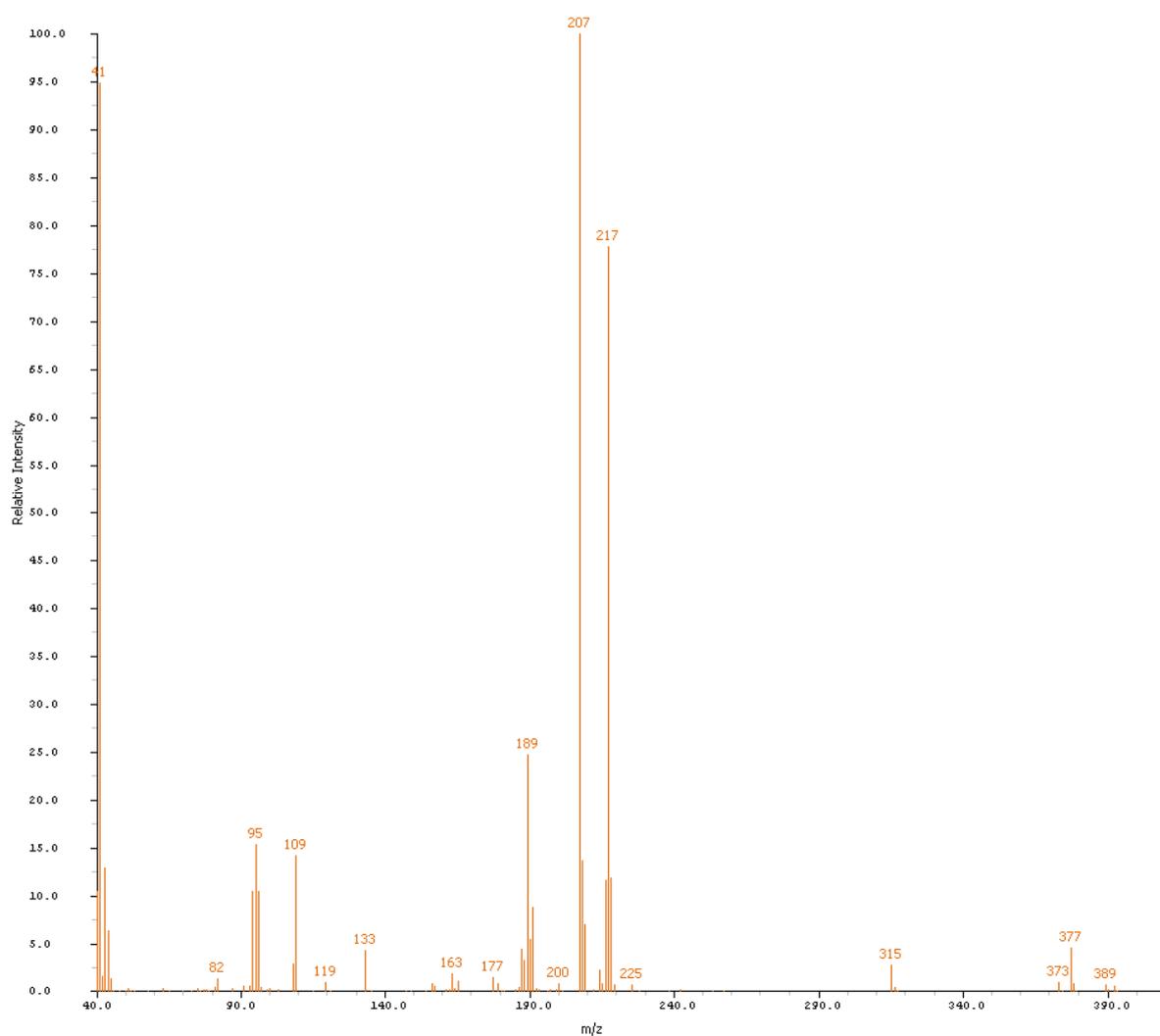


FIGURA 70. Espectro de massas do 1-nitropireno. *Software: GC Image.*

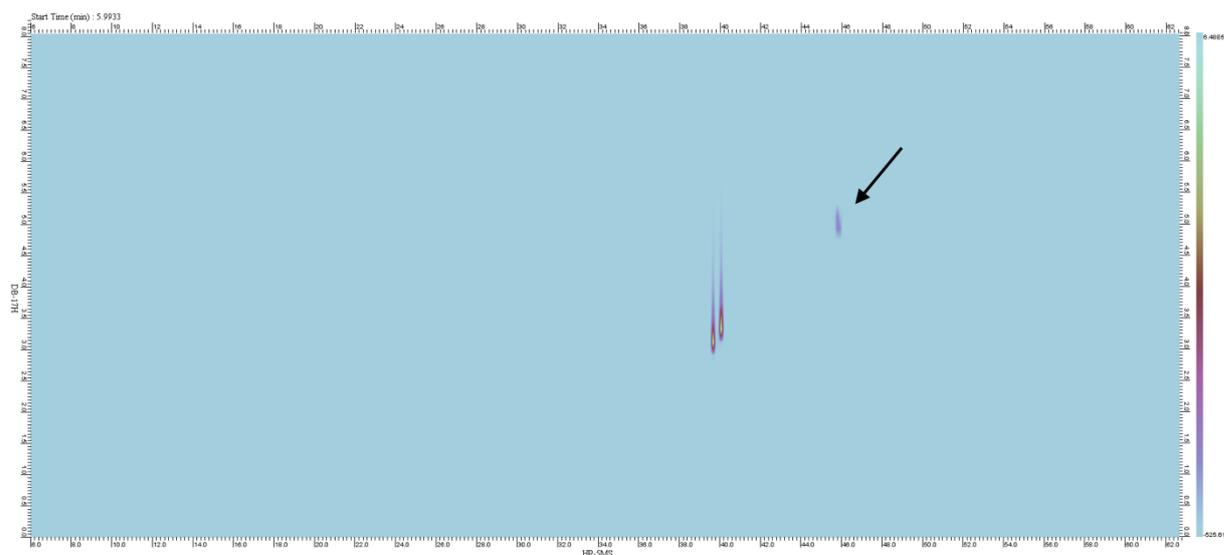


FIGURA 71. Diagrama de cores dos íons extraídos do 5,12-naftacenoquinona. *Software: GC Image.*

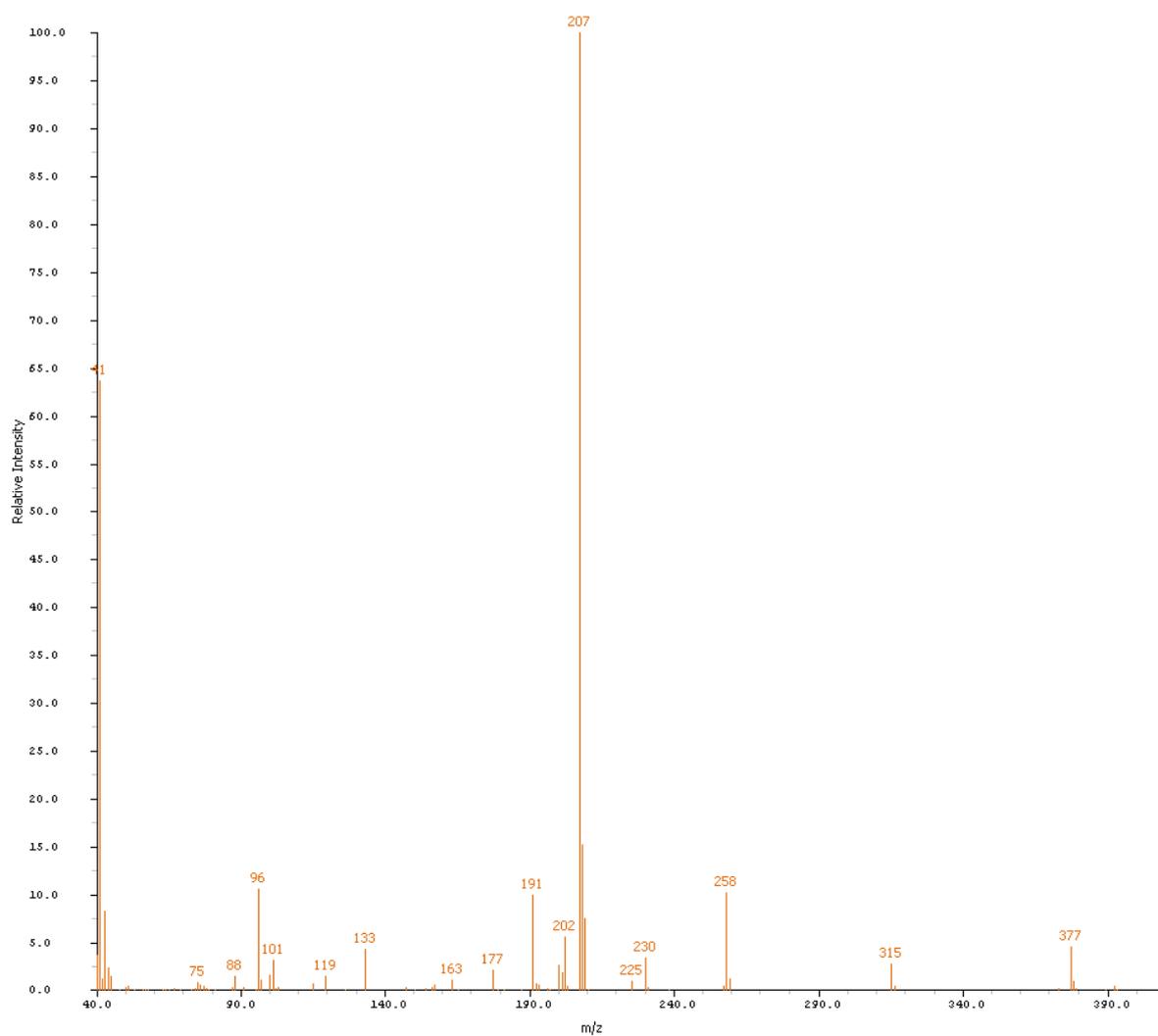


FIGURA 72. Espectro de massas do 5,12-naftacenoquinona. *Software: GC Image.*

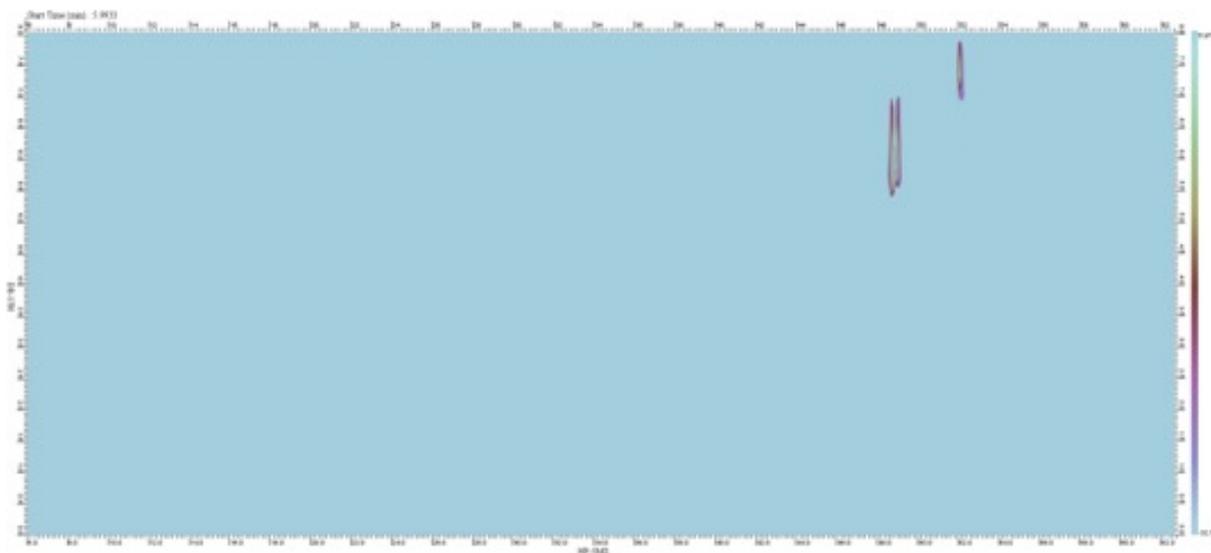


FIGURA 73. Diagrama de cores dos íons extraídos do benzo(b)fluoranteno. *Software: GC Image.*

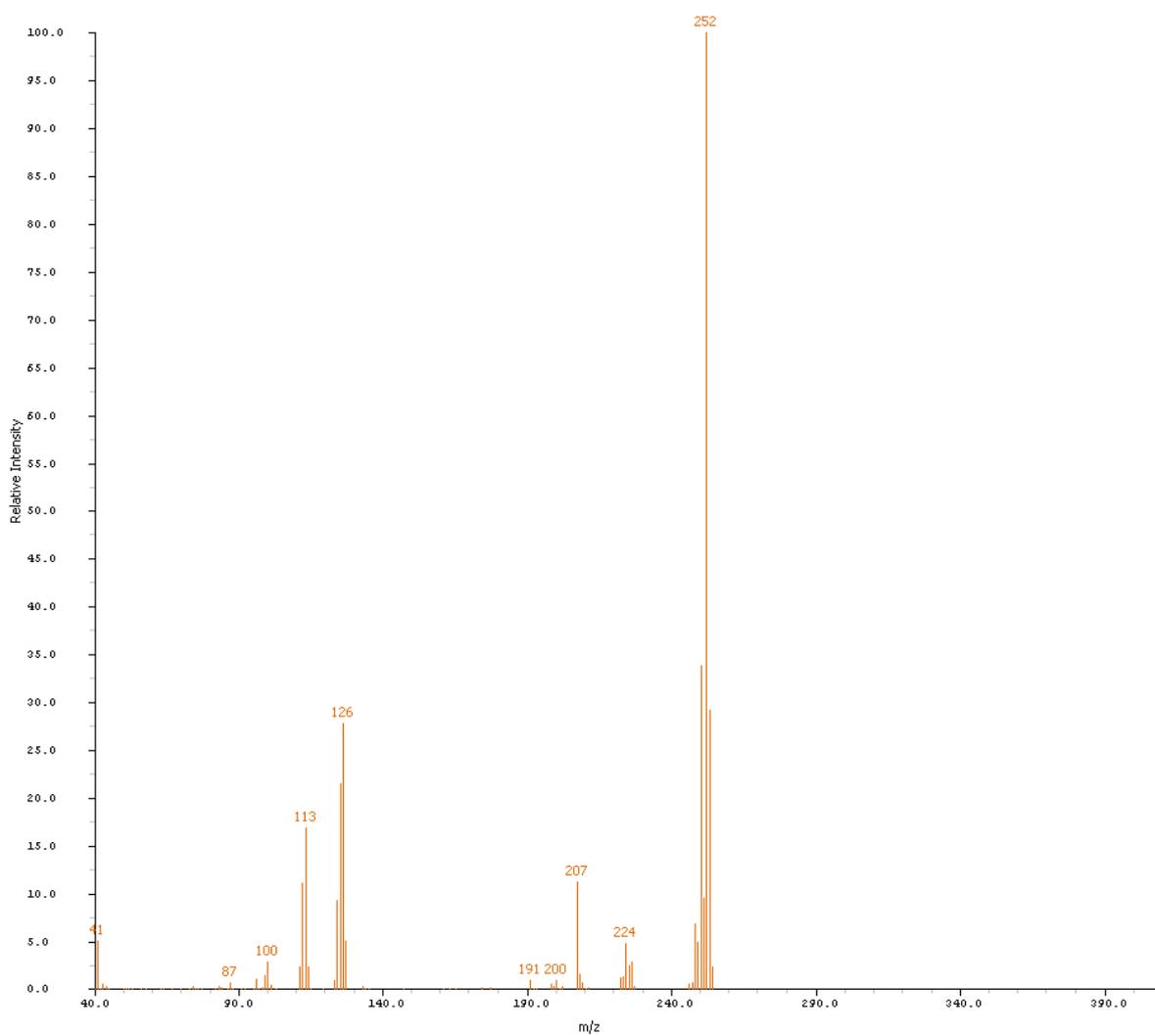


FIGURA 74. Espectro de massas do benzo(b)fluoranteno. *Software: GC Image.*

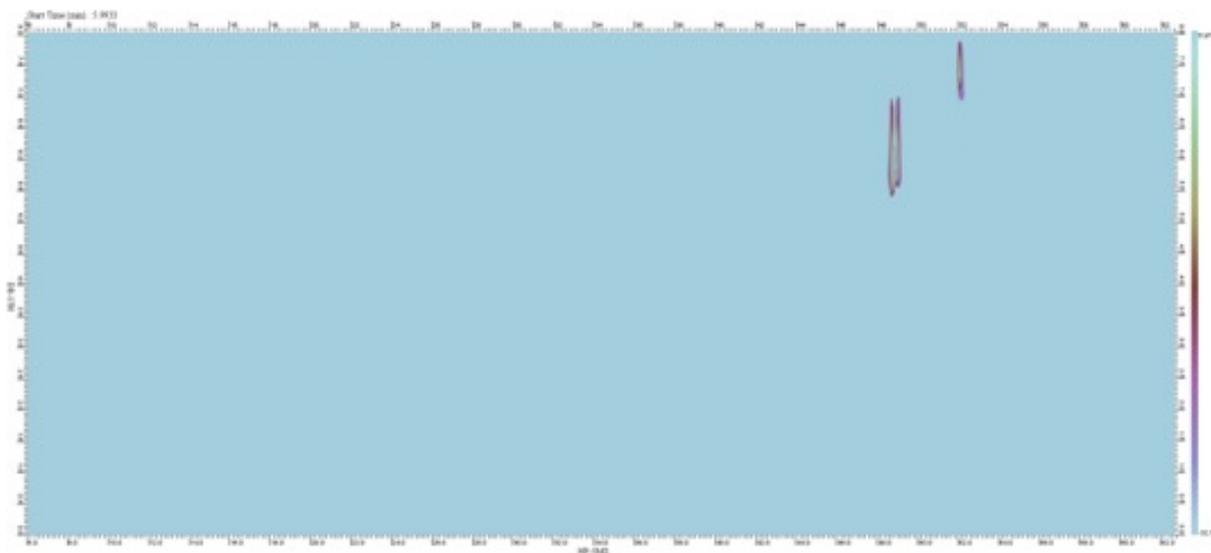


FIGURA 75. Diagrama de cores dos íons extraídos do benzo(k)fluoranteno. *Software: GC Image.*

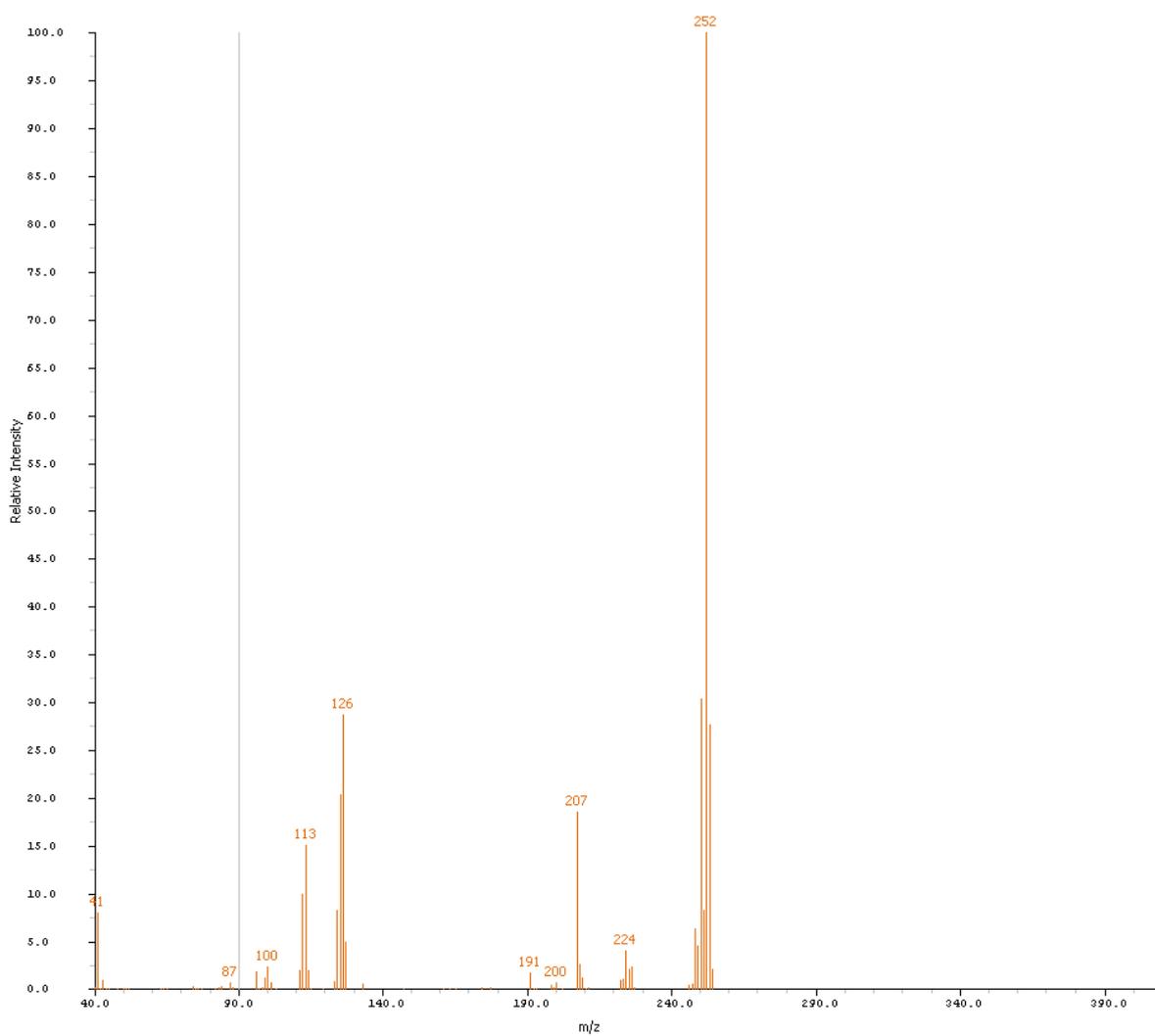


FIGURA 76. Espectro de massas do benzo(k)fluoranteno. *Software: GC Image.*

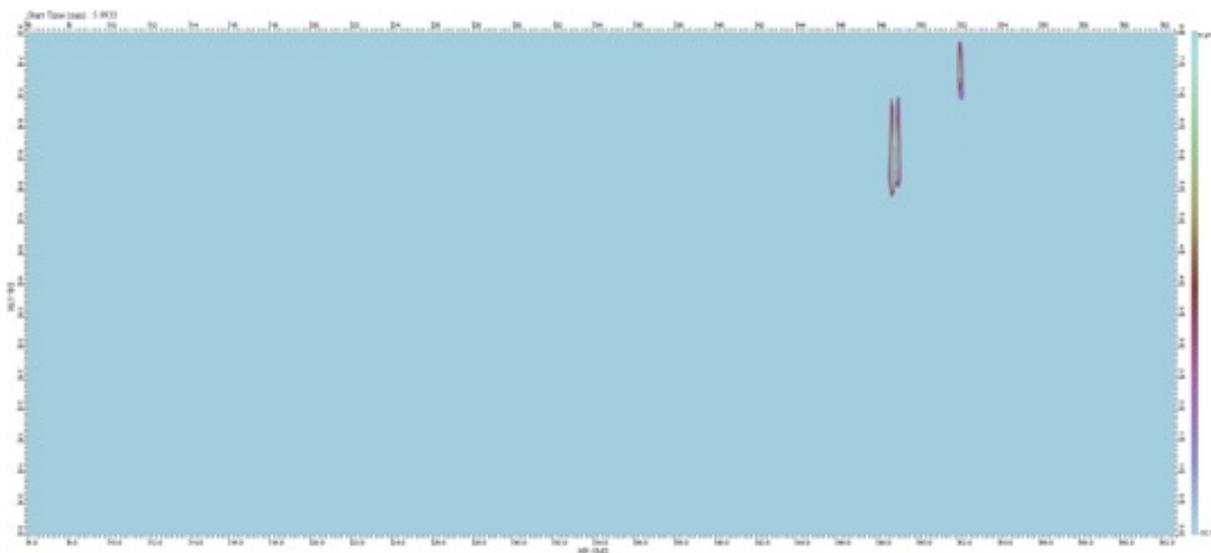


FIGURA 77. Diagrama de cores dos íons extraídos do benzo(a)pireno. *Software: GC Image.*

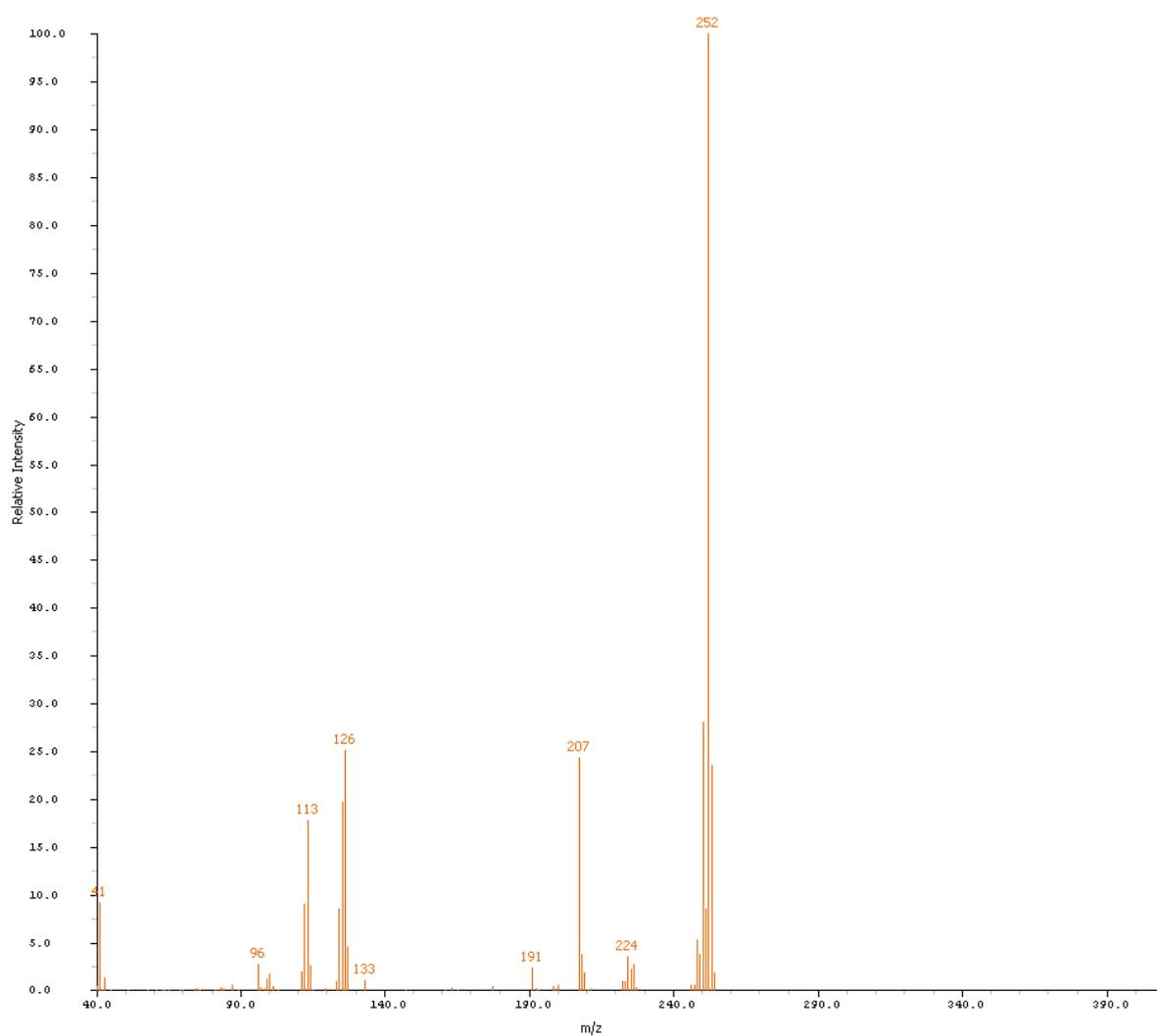


FIGURA 78. Espectro de massas do benzo(a)pireno. *Software: GC Image.*

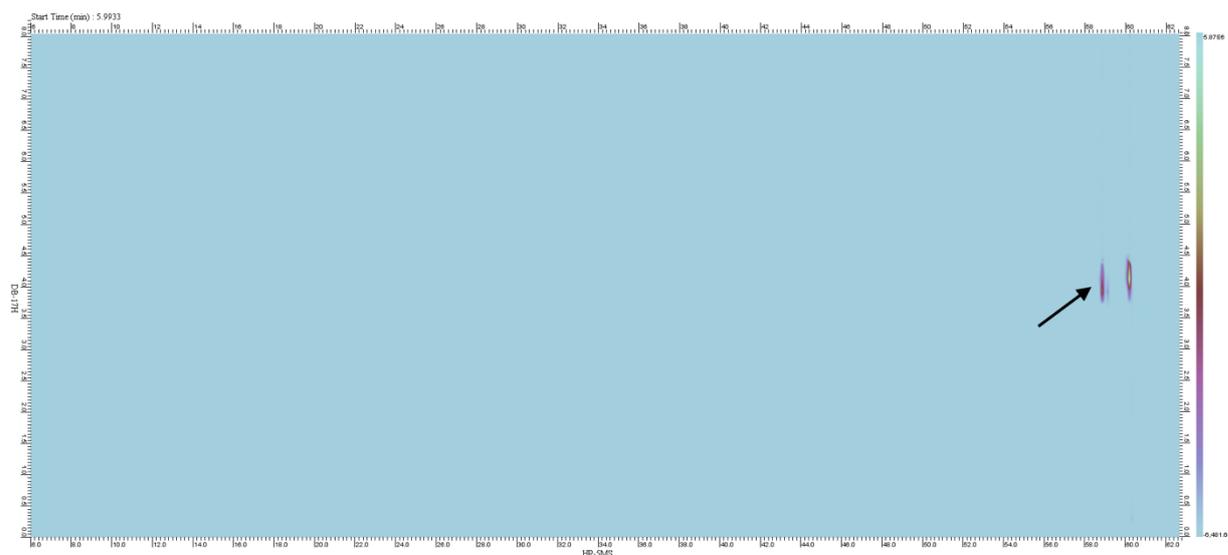


FIGURA 79. Diagrama de cores dos íons extraídos do indeno(123cd)pireno. *Software: GC Image.*

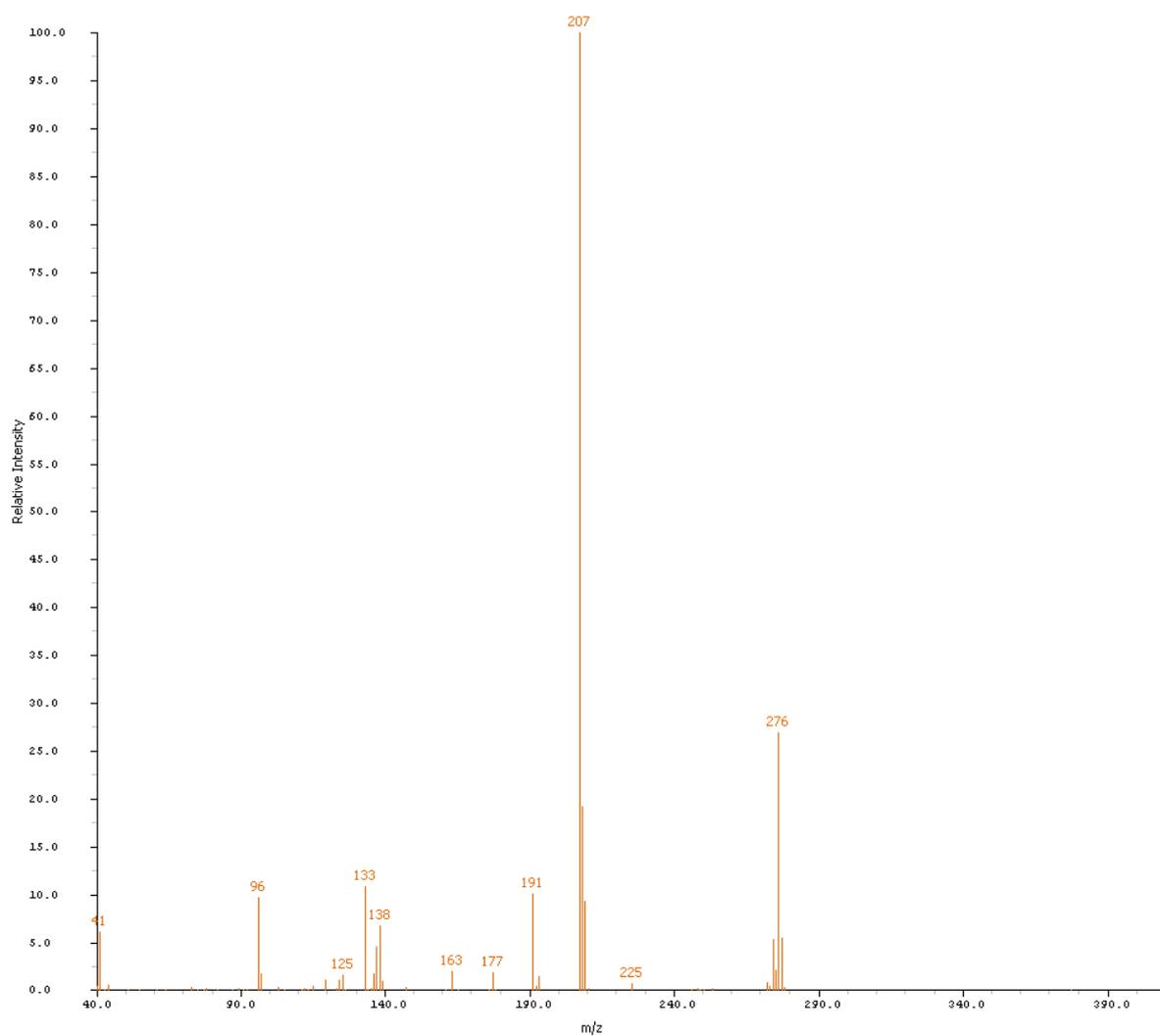


FIGURA 80. Espectro de massas do indeno(123cd)pireno. *Software: GC Image.*

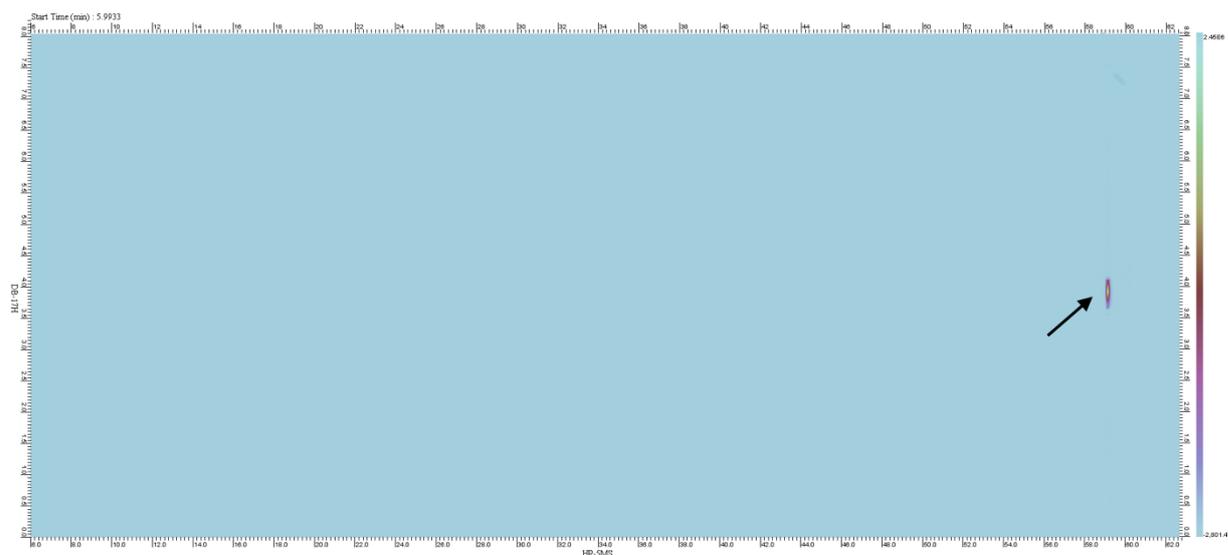


FIGURA 81. Diagrama de cores dos íons extraídos do dibenzo(ah)antraceno. *Software: GC Image.*

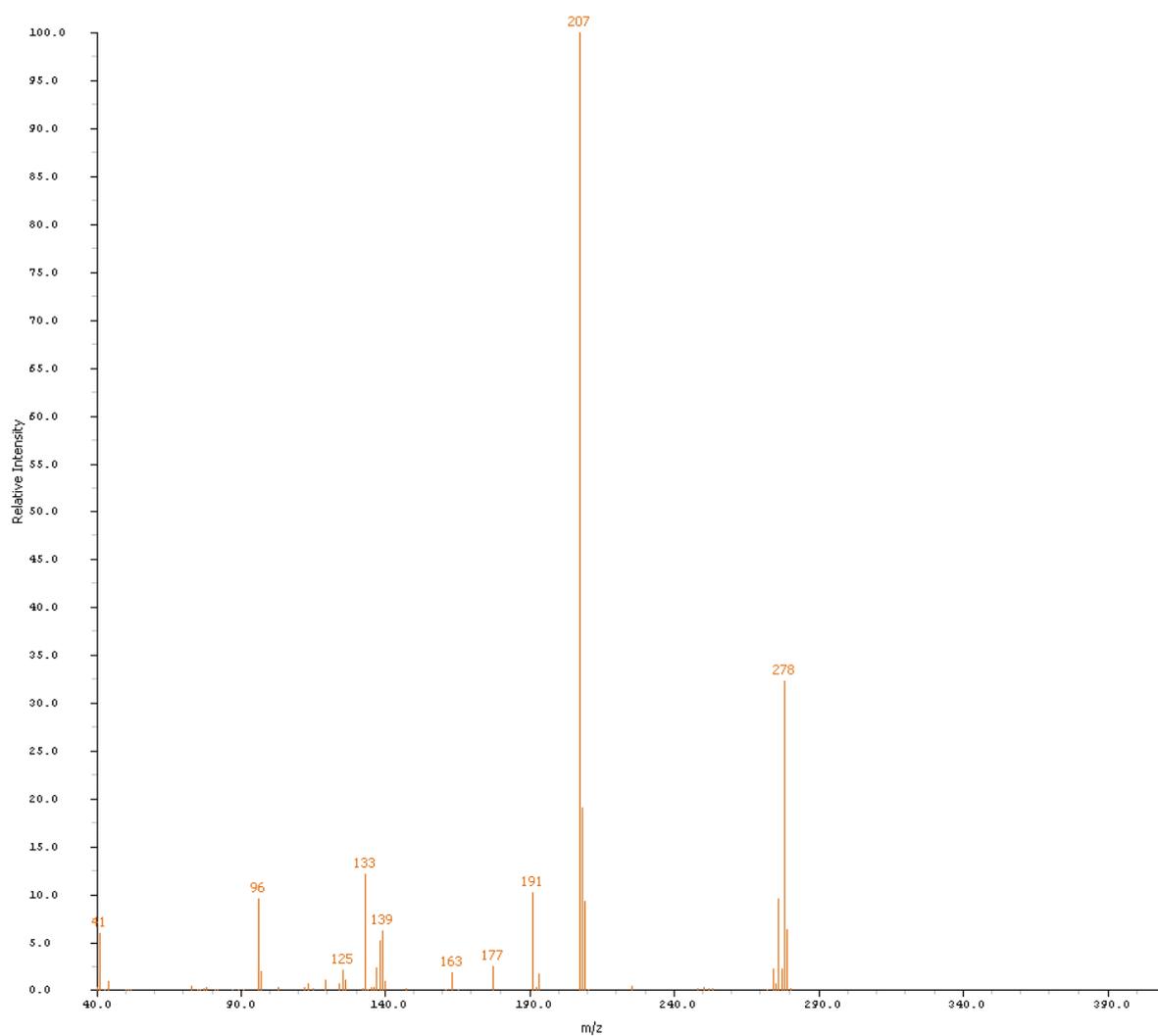


FIGURA 82. Espectro de massas do dibenzo(ah)antraceno. *Software: GC Image.*

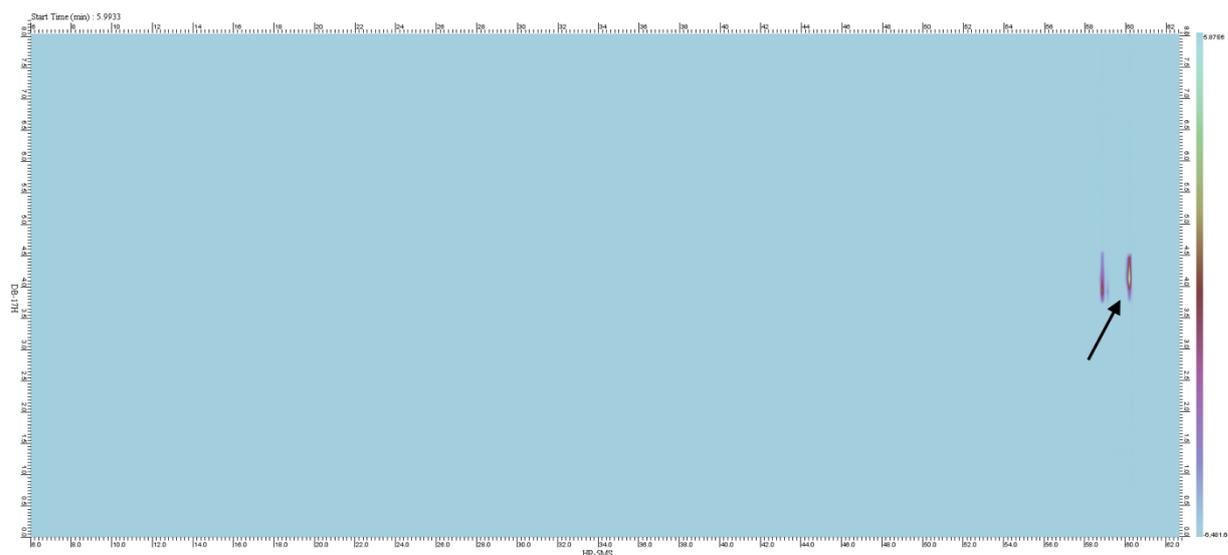


FIGURA 83. Diagrama de cores dos íons extraídos do benzo(ghi)perileno. *Software: GC Image.*

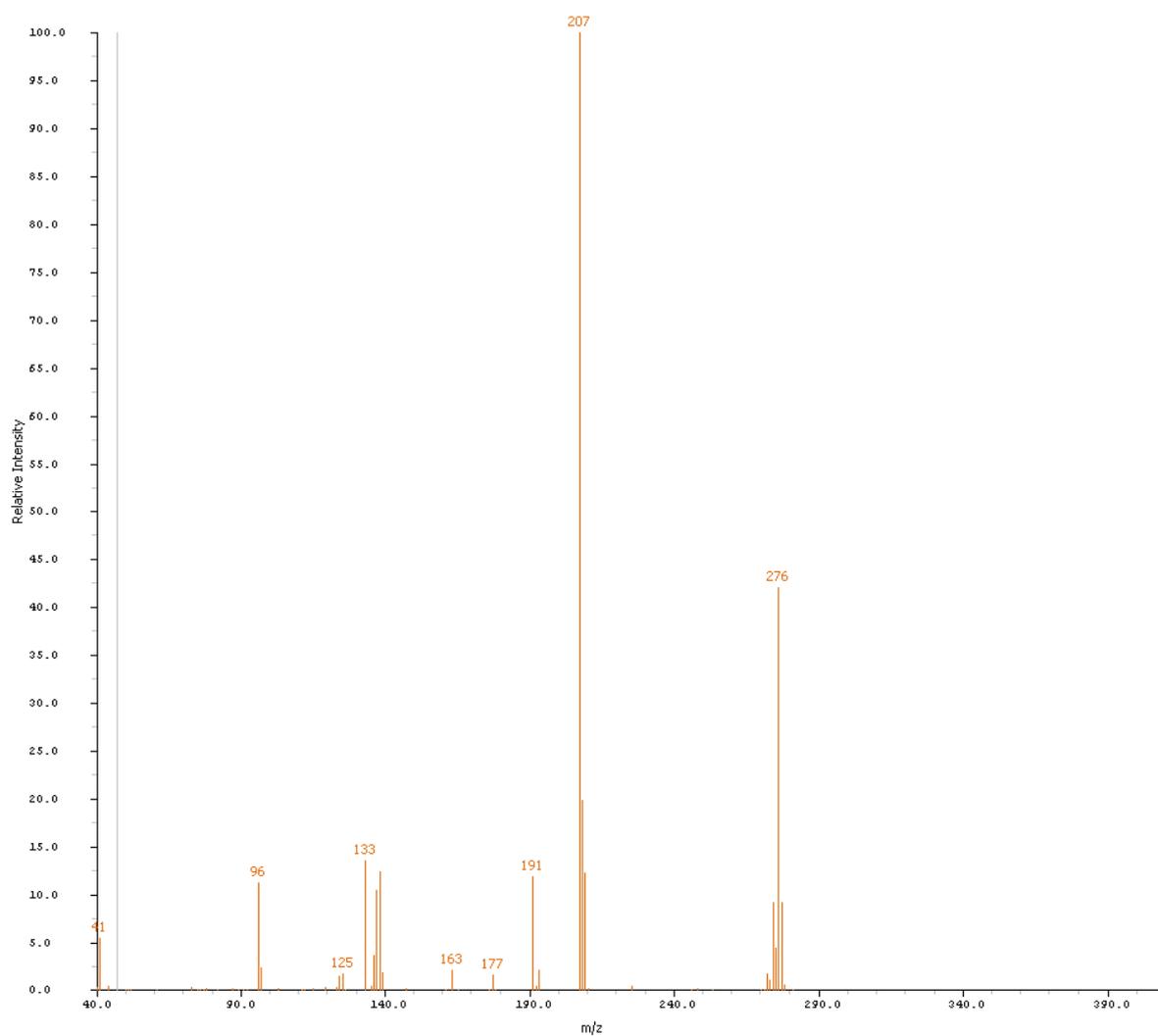


FIGURA 84. Espectro de massas do benzo(ghi)perileno. *Software: GC Image.*