

**UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES**

**GILBERTO CLÁUDIO TIRADO DOS SANTOS**

**EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BIFENILAS  
POLICLORADAS (PCB'S) E HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA'S) EM SOLOS**

**Mogi das Cruzes, SP**

**2008**

**UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**GILBERTO CLÁUDIO TIRADO DOS SANTOS**

**EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BIFENILAS  
POLICLORADAS (PCB'S) E HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA'S) EM SOLOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da Universidade de Mogi das Cruzes como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia.

Área de Concentração: Exatas

Orientador: Prof./ Dr. Nelson Duran.

Co-orientador: Prof./ Dr. André Fernando de Oliveira

Mogi das Cruzes, SP  
2008

**FICHA CATALOGRÁFICA**

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Santos, Gilberto Cláudio Tirado dos

Extração e quantificação de bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solos / Gilberto Cláudio Tirado dos Santos. -- 2008.

115 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade de Mogi das Cruzes, 2008

Área de concentração: Ciências Exatas

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Duran Caballero

1. Bifenilas policloradas (PCBs) 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) 3. Extração 4. Solo 5. Microondas 6. Soxleht I. Título II. Caballero, Nelson Eduardo Duran

CDD 628.55

ATAS

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

Às dez horas do dia vinte e seis de fevereiro de dois mil e oito, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa de dissertação "EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS (PCB'S) E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA'S) EM SOLOS" para obtenção do grau de Mestre pelo(a) candidato(a) **Gilberto Cláudio Tirado dos Santos**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 51 (cinquenta e um), a saber: 27 unidades de crédito em disciplinas de pós-graduação e 24 unidades de crédito no preparo da dissertação, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Mestre. A Comissão Examinadora estava constituída dos Senhores Professores Nelson Eduardo Duran Caballero e Flávio Aparecido Rodrigues da Universidade de Mogi das Cruzes e Sandra Gomes de Moraes da Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, como orientador da dissertação. A Sessão Pública da defesa de dissertação foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral da dissertação. Ao final da apresentação da dissertação, seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

Aprovado por UMA.N. UNANÍME  
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/majoria)

Mogi das Cruzes, 26 de fevereiro de 2008.

Comissão Examinadora

Julgamento

Nelson Duran  
 Prof. Dr. Nelson Eduardo Duran Caballero

Aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

Flávio Rodrigues  
 Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues

aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

Sandra Moraes  
 Prof.ª. Dr.ª. Sandra Gomes de Moraes

Aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

## *Dedico esta*

*Á Cassiana, minha esposa e ao meu filho Gustavo pelos muitos momentos de ausência.*

*À minha mãe Sebastiana e ao meu pai Alberto, por tudo o que me ensinaram e proporcionaram ao longo de minha vida.*

## *Agradeço*

*A Deus, por todas as oportunidades concedidas.*

*Ao Prof. Dr. Nelson Duran e ao Prof. Dr. André Fernando de Oliveira, pela orientação, dedicação, sabedoria e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.*

*A Clariant S. A. pelo apoio e fomento desta pesquisa.*

*Aos amigos do laboratório da Clariant S. A., por toda ajuda, amizade e apoio nos momentos difíceis.*

*A todos os professores da Pós-Graduação da UMC.*

## RESUMO

Diferentes metodologias para extração e quantificação de PCB's e HPA's em solo são apresentadas na literatura. Os métodos de extração mais utilizados são ultra-som, Soxhlet, microondas em vaso de Teflon fechado e extração acelerada com solventes (ASE). A técnica de extração mais utilizada é a extração com Soxhlet, por não requerer equipamento sofisticado. Porém, esta técnica traz alguns inconvenientes como consumo excessivo de água para a refrigeração dos condensadores, solventes, energia elétrica e tempo. Utilizando outras técnicas de extração como microondas e extração acelerada com solventes (ASE) temos um menor consumo de solventes, energia, água e reduzimos consideravelmente o tempo de preparo da amostra. Para a extração utilizando Soxhlet deixou-se o solo sendo extraído por 16 h utilizando como solvente extrator 250 mL de uma mistura de 1 : 1 de n-Hexano : Acetona, ambos grau Pesticida. Para a extração utilizando microondas utilizou-se 25 mL de Acetona grau Pesticida, a potência do microondas ficou por 10 minutos em 300 W e mais 10 minutos em 400 W. Para a extração utilizando o extrator acelerado com solventes (ASE) utilizou-se uma mistura de 1 : 1 de Diclorometano : Acetona ambos de grau Pesticida, a temperatura de trabalho foi de 100°C, pressão de 1500 a 2000 psi, com 3 ciclos e volume de "flush" de 60% do volume da cela de extração (33 mL). Para a quantificação dos PCB's foi utilizado um Cromatógrafo em fase gasosa acoplada a  $\mu$ -detector de captura de elétrons (CG/ $\mu$ -DCE), a curva analítica foi realizada com 6 níveis de concentração entre 0,008  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  o coeficiente de correlação para os 8 PCB's congêneres foi maior que 0,998, o LD foi menor que 5,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e o LQ foi menor que 17,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , a taxa de recuperação para os PCB's estudados ficou entre 74,9% a 108,4% para extração em Soxhlet, 61,8% a 109,5% para extração em microondas e 92,2% a 101,1% para extração em ASE. Para a quantificação dos HPA's foi utilizado um Cromatógrafo em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM), a curva analítica foi realizada com 10 níveis de concentração entre 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 10,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  o coeficiente de correlação para os 10 HPA's foi maior que 0,991, o LD foi menor que 11,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e o LQ foi menor que 39,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , a taxa de recuperação para os HPA's estudados ficou entre 65,1% a 93,6% para a extração em Soxhlet, 57,8% a 87,1% para extração em microondas e 57,2% a 94,1% para extração em ASE.

**Palavra-chave:** PCB's, HPA's, Soxhlet, microondas, PLE

## ABSTRACT

Several methodologies for extraction and quantification of PCB's and PHA's in soils are described in literature. The most used methods of extraction are ultrasound, Soxhlet, microwaves in polytetrafluorethylene vase (PTFE) closed and Accelerated Solvent extraction (ASE). The most used technique of extraction is the extraction with Soxhlet, for not requiring sophisticated equipment. However, this technique brings some inconveniences as extreme consumption of water for the refrigeration of the condensers, solvent, electric energy and time. Using others extraction techniques as microwaves and speed up extraction with solvent (PLE) we have a lesser consumption of solvent, energy, water and a considerably reduction of the sample preparation time. For the extraction using Soxhlet was left the soil being extracted for 16 hours using as solvent extractor 250 mL of a mixture of 1: 1 of n-Hexane: Acetone, both degree Pesticide. For the extraction using microwaves, was used 25 mL of Acetone degree Pesticide, the power of the microwave was per 10 minutes in 300 W and more 10 minutes in 400 W. For the extraction using the Accelerated Solvent extraction (ASE) was used a mixture of 1: 1 of Methylenechloride: Acetone both degree Pesticide, the temperature of work was 100°C, pressure of 1500 the 2000 psi, with 3 cycles and volume of "flush" of 60% of the volume of the cell of extraction (33 mL). For the quantification of PCB' s a Chromatograph in gaseous phase connected to a  $\mu$ -detector of electron capture was used (GC/ $\mu$ -ECD), the analytical curve was carried through 6 levels of concentration between 0.008  $\mu\text{g mL}^{-1}$  to 0.2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  the coefficient of correlation for 8 PCB' s of the same types was greater that 0.998, the LD was minor than 5,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  and the LQ was minor than 17.8  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , the recovery for studied PCB's was between 74.9% to 108.4% for extraction with Soxhlet, 61.8% to 109.5% for extraction with microwaves and 92.2% to 101.1% for extraction with ASE. For the quantification of PHA's a Chromatograph in gaseous phase connected to a mass spectrometer was used (GC/MS), the analytical curve was carried through 10 levels of concentration between 0.1  $\mu\text{g mL}^{-1}$  to 10.0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  the coefficient of correlation for 10 PHA' s was greater than 0.991, the LD was minor than 11.9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  and the LQ was minor than 39.9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , the recovery for studied PHA's was between 65.1% to 93.6% for the extraction with Soxhlet, 57.8% to 87.1% for extraction with microwaves and 57.2% to 94.1% for extraction with ASE.

**Keywords:** PCB's, PHA's, Soxhlet, microwaves, ASE

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Modelo de ácido húmico proposto por SCHULTEN E SCHNITZER.....   | 18 |
| Figura 2 - Estrutura molecular das bifenilas policloradas.....   | 19 |
| Figura 3 – Estrutura de alguns PCBs coplanares e a TCDD.....   | 24 |
| Figura 4 - Criança exposta aos PCB's, típico caso de cloro-acne na pele.....   | 27 |
| Figura 5 - Despejo de PCBs no rio Hudson EUA de 1947 a 1977.....   | 29 |
| Figura 6 - Mecanismo de formação de PCDFs, resultante da degradação térmica incompleta do PCB 101 (2,2',4,5,5' pentacloro bifenil).....                          | 30 |
| Figura 7 - Processo de descontaminação de transformadores.....   | 32 |
| Figura 8 - Estrutura química do Antraceno e Criseno.....   | 36 |
| Figura 9 - Localização do Parque Serra do Itapeti em Mogi das Cruzes – SP.....   | 47 |
| Figura 10 - Cromatógrafo de fase gasoso equipado com $\mu$ -detector de captura de elétrons (CG/ $\mu$ -DCE).....  | 51 |
| Figura 11 - Cromatógrafo de fase gasosa equipada com Espectrômetro de Massas (CG/EM).....  | 53 |
| Figura 12 - Extrator com microondas em vaso fechado.....   | 54 |
| Figura 13 - Extrator acelerado com solvente modelo ASE 100.....  | 55 |
| Figura 14 - Montagem de extrator Soxhlet com cartucho de papel.....  | 56 |
| Figura 15 - Cromatograma dos 8 PCB's padrão de referência analítica, realizados em CG/ $\mu$ -DCE utilizando Nitrogênio como gás de arraste.....                 | 62 |
| Figura 16 - Cromatograma dos 8 PCB's padrão de referência analítica realizados em CG/ $\mu$ -DCE utilizando Hidrogênio como gás de arraste.....                  | 63 |
| Figura 17 - Gradiente de temperatura para a separação dos 8 PCB's e limpeza térmica da coluna cromatográfica.....  | 64 |
| Figura 18 - Cromatograma da amostra de solo sem contaminação, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração em Soxhlet.....                                   | 64 |
| Figura 19 - Cromatograma da amostra de solo contaminado, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração em Soxhlet.....  | 65 |
| Figura 20 - Cromatograma da amostra de solo sem contaminação, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração por microondas.....                               | 65 |
| Figura 21 - Cromatograma da amostra de solo contaminado, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração por microondas.....                                    | 66 |
| Figura 22 - Cromatograma da amostra de solo sem contaminação realizadas em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100)..... | 66 |
| Figura 23 - Cromatograma da amostra de solo contaminada realizada em CG/ $\mu$ -DCE utilizando extração em extrator acelerado com solventes ASE 100.....         | 67 |
| Figura 24 - Cromatograma dos 16 HPA's padrão de referência analítica, realizadas em  |    |

|  |     |
|--|-----|
| CG/EM.....   | 68  |
| Figura 25 - Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em Soxhlet.....                             | 69  |
| Figura 26 - Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em microondas.....                          | 70  |
| Figura 27 - Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em extrator acelerado com solventes.....    | 70  |
| Figura 28 - Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em Soxhlet dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ ).....    | 81  |
| Figura 29 - Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em microondas dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ )..... | 81  |
| Figura 30 - Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em ASE dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ ).....        | 82  |
| Figura 31 - Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em Soxhlet.....   | 83  |
| Figura 32 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada PCB estudado por extração em Soxhlet.....   | 84  |
| Figura 33 - Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em Microondas.....  | 84  |
| Figura 34 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada PCB estudado por extração em Microondas.....  | 85  |
| Figura 35 - Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em ASE.....   | 85  |
| Figura 36 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada PCB estudado por extração em ASE.....   | 86  |
| Figura 37 - Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em Soxhlet.....   | 87  |
| Figura 38 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por extração em Soxhlet.....   | 88  |
| Figura 39 - Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em Microondas.....  | 88  |
| Figura 40 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por extração em Microondas.....  | 89  |
| Figura 41 - Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em ASE.....   | 89  |
| Figura 42 - Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por extração em ASE.....   | 90  |
| Figura 43 - Espectro de massas do 4,4'-Dibromobifenil (padrão interno), selecionando o íon 312 $m/z$ .....   | 102 |
| Figura 44 – Espectro de massas do Naftaleno, selecionando o íon 128 $m/z$ .....  | 103 |
| Figura 45 – Espectro de massas do Acenaftileno, selecionando o íon 152 $m/z$ .....   | 104 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 46 – Espectro de massas do Acenafteno, seleccionando o íon 153 $m/z$ .....                   | 105 |
| Figura 47 – Espectro de massas do Fluoreno, seleccionando o íon 165 e 166 $m/z$ .....               | 106 |
| Figura 48-Espectro de massas do Fenantreno-d10 (Surrogate), seleccionando o íon 188<br>$m/z$ .....  | 107 |
| Figura 49 – Espectro de massas do Fenantreno, seleccionando o íon 178 $m/z$ .....                   | 108 |
| Figura 50 – Espectro de massas do Antraceno, seleccionando o íon 178 $m/z$ .....                    | 109 |
| Figura 51 – Espectro de massas do Fluoranteno, seleccionando o íon 202 $m/z$ .....                  | 110 |
| Figura 52 – Espectro de massas do Pyreno, seleccionando o íon 202 $m/z$ .....                       | 111 |
| Figura 53 – Espectro de massas do 1,2-Benzoantraceno, seleccionando o íon 228 $m/z$ .....           | 112 |
| Figura 54 - Espectro de massas do Criseno, seleccionando o íon 228 $m/z$ .....                      | 113 |
| Figura 55 - Espectro de massas do Benzo(b)fluoranteno, seleccionando o íon 252 e 253<br>$m/z$ ..... | 114 |
| Figura 56 - Espectro de massas do Benzo(k)fluoranteno, seleccionando o íon 252 e 253<br>$m/z$ ..... | 115 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1- Congêneres de PCB's possíveis, nº de isômeros, massa molecular e percentagem de cloro para vários isômeros de PCB's..... | 20  |
| Tabela 2 - Principais produtores de PCB's do mundo, suas marcas e país de origem.....  | 21  |
| Tabela 3 - Uso dos PCB's classificado de acordo com o tipo de Aroclor.....   | 22  |
| Tabela 4 – Toxicidade de alguns PCBs.....  | 24  |
| Tabela 5 - Concentração de PCBs e PCDFs e as razões entre os materiais envolvidos no acidente de Yoshu.....                        | 27  |
| Tabela 6 - Número de CAS e congêneres dos PCB's estudados.....   | 34  |
| Tabela 7 - Estrutura química e massa molecular de alguns PCB's estudados.....  | 35  |
| Tabela 8 - Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs.....   | 38  |
| Tabela 9 - Fatores de toxicidade equivalente (TEFs) para HPAs estudados.....   | 39  |
| Tabela 10 - Número de CAS dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos estudados.....   | 40  |
| Tabela 11 - Estrutura química dos 16 PAH's prioritários de monitoramento (US EPA).....   | 41  |
| Tabela 12 - Condições cromatográficas do CG/ $\mu$ -ECD.....   | 52  |
| Tabela 13 - Condições cromatográficas do CG/EM.....  | 53  |
| Tabela 14 - Parâmetros do extrator com microondas.....   | 55  |
| Tabela 15 - Parâmetros do extrator acelerado com solvente (ASE).....   | 56  |
| Tabela 16 - Tempo de retenção de cada PCB por CG/ $\mu$ -DCE.....  | 63  |
| Tabela 17 – Íons específicos de cada HPA monitorados pelo espectrômetro de massas e seus tempos de retenção.....                   | 68  |
| Tabela 18 - Equações de regressão linear e $r^2$ para os PCB's estudados.....  | 71  |
| Tabela 19 - Equações de regressão linear e $r^2$ para os HPA's estudados.....  | 72  |
| Tabela 20 - Limite de detecção e quantificação para os PCB's estudados.....  | 74  |
| Tabela 21 - Limite de detecção e quantificação para os HPA's estudados.....  | 75  |
| Tabela 22 - Intervalo de confiança com 95% de confiança para os PCB's estudados.....   | 76  |
| Tabela 23 - Intervalo de confiança com 95% de confiança para os HPA's estudados.....   | 76  |
| Tabela 24 - Taxa de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para os PCB's estudados.....  | 78  |
| Tabela 25 - Taxa de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para os HPA's estudados.....  | 80  |
| Tabela 26 – Tabela de variância para as 3 técnicas de extração de PCBs.....  | 83  |
| Tabela 27 – Teste de Tukey para as 3 técnicas de extração de PCBs.....   | 83  |
| Tabela 28 – Tabela de variância para as 3 técnicas de extração de HPAs.....  | 87  |
| Tabela 29 – Teste de Tukey para as 3 técnicas de extração de HPAs.....   | 87  |
| Tabela 30 - Propriedades físico-químicas de alguns HPAs.....   | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 31 - Propriedades físico-químicas dos PCBs homólogos..... | 101 |
|--|-----|

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                |   |
|----------------|---|
| ASE            | Extração acelerada com solvente   |
| BCD            | Decomposição catalítica básica  |
| CAS            | Chemical Abstract   |
| CG             | Cromatógrafo em fase gasosa   |
| CG/EM          | Cromatógrafo em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas               |
| CG/ $\mu$ -DCE | Cromatógrafo em fase gasosa acoplada ao micro detector de captura de elétrons |
| CTC            | Capacidade de troca catiônica   |
| DCE            | Detector de captura de elétrons   |
| $\mu$ -DCE     | Mico detector de captura de elétrons  |
| DNA            | Ácido desoxirribonucléico   |
| EM             | Espectrômetro de massas   |
| EPIs           | Equipamentos de proteção individual   |
| EROD           | 7-Etoxi resofurina o-dietilase  |
| EUA            | Estados Unidos da América   |
| FMAE           | Extração por microondas focalizada  |
| GE             | General Electric Company  |
| HPAs           | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos                                       |
| IARC           | Agencia internacional de pesquisa sobre câncer                                |
| IC             | Intervalo de confiança  |
| IUPAC          | União internacional de Química pura e aplicada                                |
| LD             | Limite de detecção  |
| Log $K_{o/w}$  | Coefficiente de partição Octanol-Água   |
| LQ             | Limite de quantificação   |
| MAE            | Extração assistida por microondas   |
| m/z            | Razão massa – carga   |
| PCBs           | Bifenilas policloradas  |
| PCDFs          | Policlorodibenzofuranos   |
| PCTs           | Terfenilas policloradas   |
| RSD            | Desvio padrão relativo  |
| SFE            | Extração em fluido supercrítico   |
| SH             | Substâncias húmicas   |

|       |  |
|-------|--|
| TCDDs | Tetraclorodibenzodioxinas                        |
| TCDFs | Tetraclorodibenzofuranos                         |
| TEFs  | Fatores de equivalência tóxica                   |
| TePhT | Tetrafenil estanho                               |
| USEPA | Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | 17 |
| 1.1 Solo.....  | 17 |
| 1.2 Bifenilas Policloradas (PCB's).....  | 19 |
| 1.2.1 Toxicidade dos PCBs.....   | 23 |
| 1.2.2 PCB's no Brasil.....   | 24 |
| 1.2.3 Acidentes com PCB's no Brasil.....                                       | 25 |
| 1.2.4 Acidentes com PCB's em outros países.....                                | 26 |
| 1.2.5 Contaminação do Rio Hudson.....  | 28 |
| 1.2.6 Métodos de Degradação dos PCB's.....                                     | 30 |
| 1.2.7 Descontaminação de transformadores contaminados com PCB's.....           | 25 |
| 1.2.8 Métodos analíticos usualmente utilizados para determinação de PCB's..... | 32 |
| 1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's).....                       | 36 |
| 1.3.1 Toxicidade (mutagenicidade e carcinogenicidade).....                     | 37 |
| 1.3.2 Metabolismo dos HPA's.....   | 39 |
| 1.4 Técnicas de extração.....  | 44 |
| 1.4.1 Extração por Soxhlet.....  | 44 |
| 1.4.2 Extração por Microondas.....   | 45 |
| 1.4.3 Extração acelerada com solventes.....                                    | 45 |
| <b>2. OBJETIVO</b> .....   | 46 |
| <b>3. MÉTODO</b> .....   | 47 |
| 3.1 Amostra de solo.....   | 47 |
| 3.2 Local onde foram realizados os experimentos.....                           | 47 |
| 3.3 Reagentes.....   | 48 |
| 3.4 Segurança na manipulação de PCB's e HPA's, destino dos resíduos.....       | 48 |
| 3.5 Contaminação do solo com PCB's e HPA's.....                                | 49 |
| 3.6 Preparação dos padrões de referência analítica.....                        | 49 |
| 3.6.1 Solução padrão de PCB's.....   | 49 |
| 3.6.2 Solução padrão estoque de HPA's.....                                     | 49 |
| 3.6.3 Solução padrão estoque de Fenantreno-d10.....                            | 50 |
| 3.6.4 Solução padrão de 4,4'-Dibromobifenil (Padrão Interno).....              | 50 |
| 3.7 Instrumentação.....  | 51 |
| 3.7.1 Instrumentação e condições cromatográficas para análise de PCB's.....    | 51 |

|  |            |
|--|------------|
| 3.7.2 Instrumentação e condições cromatográficas para análise de HPA's.....                                | 52         |
| 3.7.3 Instrumentação para extração em microondas.....  | 54         |
| 3.7.4 Instrumentação para extração acelerada com solvente (ASE).....                                       | 55         |
| 3.7.5 Instrumentação para extração utilizando Soxhlet.....   | 56         |
| 3.8 Extração da amostra de solo contaminado com PCB's e HPA's.....   | 57         |
| 3.8.1 Ensaio preliminares.....   | 57         |
| <b>4. – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>62</b>  |
| 4.1 Análise cromatográfica de PCB's no solo.....   | 62         |
| 4.2 Análise cromatográfica de HPA's no solo.....   | 67         |
| 4.3 Avaliação do método proposto.....  | 71         |
| 4.3.1 Linearidade.....   | 71         |
| 4.3.1.1 Linearidade para análise de PCB's.....   | 71         |
| 4.3.1.2 Linearidade para análise de HPA's.....   | 72         |
| 4.3.2 Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ).....  | 73         |
| 4.3.3 Intervalo de confiança (IC).....   | 75         |
| 4.3.4 Taxa de recuperação.....   | 77         |
| 4.3.4.1 Taxa de recuperação para os PCB's estudados.....   | 77         |
| 4.3.4.2 Taxa de recuperação para os HPA's estudados.....   | 79         |
| 4.4 Comparação dos resultados de extração com o Log $K_{ow}$ de cada classe homóloga de PCBs estudado..... | 81         |
| 4.5 Análise estatística.....   | 82         |
| 4.5.1 Análise estatística para as 3 técnicas de extração de PCBs.....                                      | 83         |
| 4.5.2 Análise estatística para as 3 técnicas de extração de HPAs.....                                      | 87         |
| 4.6 Discussão dos resultados.....  | 81         |
| 4.6.1 Discussão dos resultados de PCB's.....   | 90         |
| 4.6.2 Discussão dos resultados de HPA's.....   | 91         |
| <b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>6. REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>95</b>  |
| <b>ANEXO I.....</b>  | <b>100</b> |
| <b>ANEXO II.....</b>   | <b>101</b> |
| <b>ANEXO III.....</b>  | <b>102</b> |

## 1. 1 – INTRODUÇÃO:

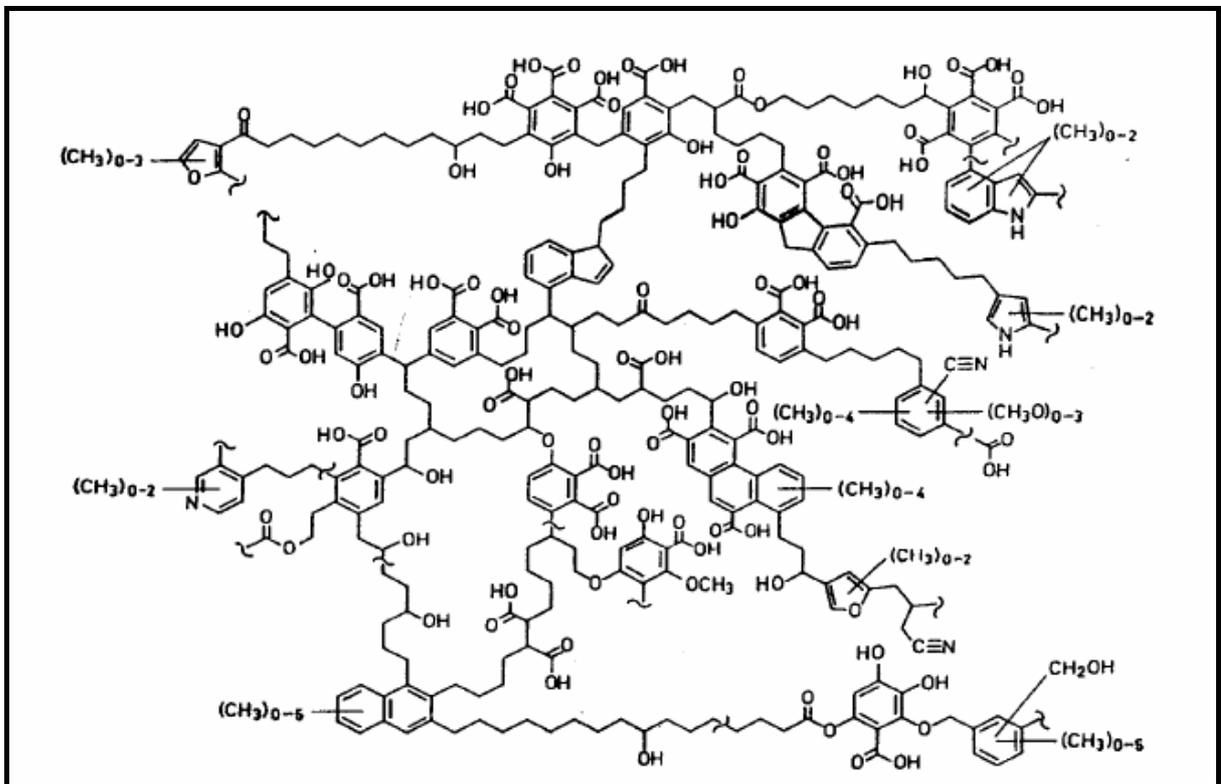
### 1.1 – Solo:

Os solos são constituídos de uma porção orgânica e outra inorgânica, a porção orgânica é chamada de matéria orgânica que é constituída de compostos com características químicas bem definidas como polissacarídeos, proteínas, ligninas, aminoácidos entre outros, e também constituído de compostos sem suas características químicas bem definidas, que são os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e hulmina que formam as substâncias húmicas (REZENDE, 1999).

Substâncias húmicas são formadas pela transformação de biomoléculas durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (ROSA *e col.*, 2000). Devido à natureza heterogênea e complexa das substâncias húmicas pouco se sabe sobre sua estrutura química e apresentam-se como moléculas polifuncionais com elevada massa molar (SWIFT, 1996). As substâncias húmicas possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (JORDÃO, *e col.*, 1993). Devido às suas características estruturais as substâncias húmicas podem interagir com metais e compostos orgânicos, a persistência destes poluentes nos solos não está somente ligada às características dos compostos em si, mas às características físicas, químicas e biológicas do solo. Os solos argilosos e com muita matéria orgânica tendem a reter poluentes por maior tempo.

Vários mecanismos têm sido propostos para adsorção de poluentes orgânicos pela matéria orgânica do solo, dois ou mais mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo, dependendo da natureza do poluente orgânico e da superfície da matéria orgânica (SCHNITZER e KHAN, 1978). Os mecanismos mais prováveis de adsorção de poluentes orgânicos na matéria orgânica são: Atração de Van der Waals, ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio, transferências de cargas e alta capacidade de troca catiônica (CTC), sendo que na maioria das situações as substâncias húmicas (SH) são as principais reguladoras da CTC do solo. As principais características das SH é a alta capacidade de retenção de água e a retenção de calor devido à sua coloração escura, o que beneficia a germinação de sementes, desenvolvimento das raízes e a aeração do solo devido aos agregados oriundos da combinação de SH com as argilas.

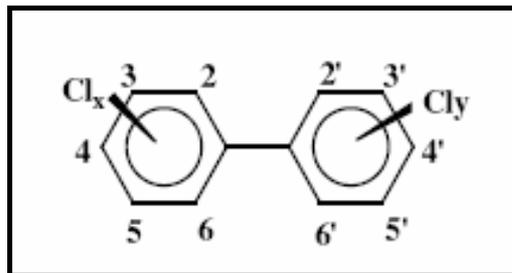
Hoje já se conhece a composição elementar e os grupos funcionais das SH, porém ainda não existe uma estrutura definitiva. Muitas estruturas foram propostas baseadas em grupos funcionais similares e a presença de grupos alifáticos e aromáticos. Baseado em várias técnicas e análises SCHULTEN E SCHNITZER propuseram uma estrutura para as SH (Figura 01). Neste modelo o Oxigênio está presente nos grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres; o Nitrogênio está presente nas estruturas heterocíclicas e nas nitrilas (SCHULTEN e SCHNITZER, 1993).



**FIGURA 1:** Modelo de ácido húmico proposto por SCHULTEN E SCHNITZER (SCHULTEN e SCHNITZER, 1993).

## 1.2 Bifenilas Policloradas (PCB's)

Bifenilas policloradas (PCB's) são compostos organoclorados produzidos a partir da cloração direta da molécula de bifenila, utilizando cloreto férrico como catalisador. Cada PCB congênera consiste em dois anéis benzênicos, substituídos com 1 – 10 átomos de cloro, seu nome é baseado no número de cloros e a sua localização. Teoricamente temos a possibilidade de 209 diferentes compostos (congêneres), pela variação de número e posição de cloros ligados (KARCHER, *e col.*, 2004).



**FIGURA 2:** Estrutura molecular das bifenilas policloradas, onde  $x + y \leq 10$  (PENTEADO e VAZ, 2001).

Cada formulação do produto comercial é uma mistura complexa, diferindo do número de átomos de cloro (1 – 10) e das posições relativas da estrutura molecular, podendo conter impurezas muitas vezes mais tóxicas, como as dibenzofuranas cloradas, naftalenos clorados e dibenzo-p-dioxinas cloradas. A solubilidade dos PCB's em água geralmente diminui com o aumento do grau de cloração (DEL GRANDE e REZENDE, 2003).

**Tabela 1:** Congêneres de PCB's possíveis, nº de isômeros, massa molecular e percentagem de cloro para vários isômeros de PCB's.

| <b>Bifenil</b> | <b>nº de isômeros</b> | <b>Massa molecular</b> | <b>% Cloro</b> |
|----------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Monocloro      | 3                     | 188,7                  | 18,8           |
| Dicloro        | 12                    | 223,1                  | 21,8           |
| Tricloro       | 24                    | 257,5                  | 41,3           |
| Tetracloro     | 42                    | 292,0                  | 48,6           |
| Pentacloro     | 46                    | 326,4                  | 54,3           |
| Hexacloro      | 42                    | 360,9                  | 58,9           |
| Heptacloro     | 24                    | 395,3                  | 62,8           |
| Octacloro      | 12                    | 429,8                  | 66,0           |
| Nonacloro      | 3                     | 464,2                  | 68,7           |
| Decacloro      | 1                     | 498,7                  | 71,2           |
| <b>Total</b>   | <b>209</b>            |                        |                |

Fonte: (PENTEADO e VAZ, 2001).

Bifenilas policloradas (PCB's) foram comercialmente produzida desde a década de 1930 até a década de 1970 nos Estados Unidos da América (EUA). Devido à sua estabilidade química e física os PCB's foram utilizados como fluidos dielétricos em capacitores e transformadores, em tintas de impressão, em tintas de parede, como pesticida na agricultura, substituição de papel carbono entre outras aplicações (KARCHER, *e col.*, 2004).

Os PCB's têm um longo tempo de meia-vida relacionado ao grau de cloração, persistência em humanos e no meio ambiente. A International Agency for Research on Câncer (IARC) classifica os PCB's como potencialmente carcinogênico (RUDER, *e col.*, 2006).

A primeira empresa a sintetizar os PCB's foi a Anniston Ordnance Company e em 1915 a empresa passou a chamar-se de Swann Chemical Company. Em 1933, dos 24 trabalhadores que trabalhavam nesta planta produtiva, 23 tiveram cloro-acne na face e no

corpo, reclamações de perda de energia, perda do apetite sexual e a libido e outros problemas de pele, estes sintomas são conhecidos como clássico de exposição a PCB's. Em 1935 a Swann Company foi vendida para a Monsanto Industrial Chemical Company, a qual licenciou outras empresas a produzirem os PCB's, tais como na Itália (Caffaro), na França (Protelec), no Japão (Kanegafuchi Chemical Co.), na Alemanha (Bayer) e também na Rússia. Os maiores consumidores destes PCB's foram a GE e Westinghouse que os utilizavam em seus equipamentos elétricos (MONTAGUE, 2004).

O produto comercial de PCB's tem o nome conforme seu fabricante como, por exemplo: Aroclors, Kanechlors ou Chlorophens, onde contêm de 60 – 90 congêneres (SIERRA, *e col.*, 2003). Aroclors eram sintetizados em processo por batelada onde o bifenil era aquecido e adicionava-se cloro em meio anidro e na presença de cloreto férrico. A média de cloração do lote era controlada pelo tempo da reação, a percentagem total de cloro era indicado nos dois últimos dígitos do nome do Aroclor, por exemplo: o Aroclor 1242 tem 42% em peso de cloro, a única exceção é o Aroclor 1016 que tem 41% de cloro em peso (KARCHER, *e col.*, 2004).

Na Tabela 2 encontram-se os principais produtores mundiais com as respectivas marcas comerciais dos PCB's, e na tabela 3, as principais utilizações dos PCB's.

**Tabela 2:** Principais produtores de PCB's do mundo, suas marcas e país de origem.

| <b>Marca</b> | <b>Fabricante</b>      | <b>País de origem</b> |
|--------------|------------------------|-----------------------|
| Aroclor      | Monsanto               | EUA                   |
| Piranol      | General Electric       | EUA                   |
| Chlofen      | Bayer                  | Alemanha              |
| Aceclor      | ACEC                   | Bélgica               |
| Piroclor     | Monsanto               | Reino Unido           |
| Kanechlor    | Kanegafuchi/Mitsubishi | Japão                 |
| Piralene     | Prodelec               | França                |
| Phenoclor    | Prodelec               | França                |

**Tabela 3:** Uso dos PCB's classificado de acordo com o tipo de Aroclor.

| <b>Uso dos PCB's</b>                                  | <b>Tipo de Aroclor</b>             |
|---|------------------------------------|
| Capacitores elétricos                                 | 1221, 1254                         |
| Transformadores elétricos                             | 1242, 1254, 1260                   |
| Bombas de vácuo                                       | 1248, 1254                         |
| Turbinas de transmissão de gás                        | 1221, 1242                         |
| Fluídos hidráulicos                                   | 1232, 1242, 1248, 1254, 1260       |
| Resinas plastificantes                                | 1248, 1254, 1260, 1262, 1268       |
| Adesivos  | 1221, 1232, 1242, 1248, 1254       |
| Plastificante para borracha                           | 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1268 |
| Sistema de transferência de calor                     | 1242                               |
| Aditivo anti-chama                                    | 1254, 1260                         |
| Óleos de corte, lubrificante, pesticidas <sup>1</sup> | 1254                               |
| Papel carbono   | 1242                               |

1- Utilizado como conservante. (PENTEADO e VAZ, 2001).

Em 1937 um estudo publicado no Journal of Industrial Hygiene and Toxicology sugere relações de doenças com os PCB's. Em 1977 a Monsanto suspende a fabricação de PCB's nos EUA e a GE finalmente suspende a emissão de PCB's no rio Hudson.

Muitos produtores de transformadores anunciaram que usavam óleo de transformador contendo 60% de PCB's e os mesmos continham Tetrafenil estanho (TePhT), que era usado com acceptor de ácido clorídrico gerado dos PCB's através das descargas elétricas durante o uso dos transformadores (YAMAMOTO, *e col.* 2003)

Embora sua produção tenha sido banida, os PCB's ainda são espalhados por vazamento de capacitores e transformadores velhos. Estes compostos têm natureza hidrofóbica e alta estabilidade, o que causa forte persistência no meio ambiente, o grau de toxicidade varia de congênere para congênere com valores de toxicidade como as dioxinas (MORET, *e col.*, 2005).

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs ao ambiente são:

- Acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs;
- Vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- Vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- Vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs;
- Armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo contaminado;
- Fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

O destino e comportamento desses compostos no ambiente é influenciado por suas propriedades físico-químicas. Congêneres menos clorados possuem solubilidade em água maior do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem grande efeito na persistência dos congêneres individuais e em seus coeficientes de partição entre os diferentes compartimentos ambientais. PCB's têm mostrado ser um poluente sem igual e têm sido encontrados na maioria das amostras de tecido adiposo animal e humano, no leite, em solos, sedimentos e numerosas outras matrizes (KARCHER, *e col.*, 2004).

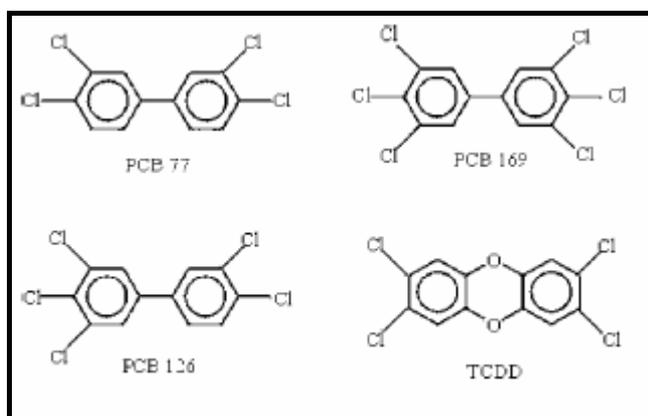
### **1.2.1 Toxicidade dos PCB's**

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende da sua conformação espacial. Esta conformação está classificada em planar ou coplanar, sendo definida pelo número e posição dos átomos cloros na molécula dos PCBs. A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição *orto*, enquanto que na conformação coplanar não possuem átomos de cloro nesta posição. A conformação coplanar é considerada a mais tóxica, possuindo ação semelhante à Tetraclorodibenzo-p-Dioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológico. O mecanismo atuação dos PCBs, com estruturas coplanares é do tipo 3-Metilcolantreno que é similar ao da TCDD, enquanto que os demais atuam com mecanismo de indução tipo Fenobarbital ou então com mecanismo tipo misto. Foi adotado o TEF (Fator de equivalência toxicológico) que relaciona o potencial toxicológico do congênere de PCB com a TCDD. Na Tabela 4 apresenta-se os valores de TEF e outros dados toxicológicos para alguns congêneres de PCBs (PENTEADO e VAZ, 2001).

**Tabela 4:** Toxicidade de alguns PCBs.

| PCB | Classificação | Toxicidade Ocorrência | Mecanismo Toxicológico | TEF    |
|-----|---------------|-----------------------|------------------------|--------|
| 126 | C             | A/F                   | MC                     | 0,1    |
| 169 | C             | A/F                   | MC                     | 0,01   |
| 77  | C             | A/F                   | MC                     | 0,0005 |
| 180 | P             | M/F                   | F                      | 0,0001 |

P = Planar; C = Coplanar; A = Altamente Tóxico; M = Muito Tóxico; F = Ocorre Frequentemente; MC = Metil Colantreno; F = Fenobarbital;  
 Fonte: (PENTEADO e VAZ, 2001).

**FIGURA 3:** Estrutura de alguns PCBs coplanares e a TCDD (PENTEADO e VAZ, 2001).

### 1.2.2 PCB's no Brasil

No Brasil não se tem registros da produção de PCBs, sendo todo o produto importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha. No Brasil a proibição de uso de PCB's deu-se com a publicação da portaria interministerial nº 19, de 2 de Janeiro de 1981, que proíbe a instalação de quaisquer equipamentos que usem PCB's, igualmente a fabricação do mesmo em território nacional. Assim como, o uso e a comercialização, puro ou em mistura, ou seja, foi proibido o despejo de PCB's, direta ou indiretamente, nos cursos de água e em locais expostos a intempéries. Porém no item III da mesma portaria fica determinado que: “Os equipamentos de sistema elétrico, em operação, que usam bifenilas policloradas, como fluido dielétrico, poderão continuar com este dielétrico, até que seja necessário o seu esvaziamento,

*após o que somente poderão ser preenchidos com outro que não contenha PCB's"* (BRESSA, 2004)

Ou seja, a vida útil dos equipamentos é cerca de 20 anos ou mais, portanto somente a partir de 2001 que teve início o processo de substituição dos equipamentos em questão.

Além dessa Portaria, há a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, de 10 de junho de 1983, que disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados. Há também, a norma ABNT/NBR 3871 que estabelece orientação para o manuseio, embalagem, rotulação, armazenagem e transporte de PCBs para transformadores e capacitores, níveis de contaminação permitidos em equipamentos novos, equipamentos em operação, além de valores para manutenção e descarte dos fluídos e equipamentos elétricos que contenham PCBs (PENTEADO e VAZ, 2001).

No Brasil os dados estatísticos apresentados por órgãos governamentais responsáveis pela entrada de PCBs no país são conflitantes quando comparados com dados fornecidos pela iniciativa privada. Os Estados Unidos da América foram o maior fornecedor de PCBs para todo o parque industrial brasileiro, onde o setor elétrico-eletrônico, entre outros, foi o principal consumidor (PENTEADO e VAZ, 2001).

### **1.2.3 Acidentes com PCB's no Brasil**

Há relatos pela imprensa sobre o vazamento em 1987 de 10 mil litros de Ascarel, na subestação de Furnas Centrais Elétricas S.A que atingiu o solo e contaminou funcionários (Jornal O Estado de São Paulo, 03/07/1996). Durante procedimentos para verificação da contaminação de amostras de óleo isolante de capacitores e transformadores, provenientes de empresas nacionais geradoras de energia, constatou-se que 96% desses óleos continham misturas de Aroclor com quantidades variando de 3mg/Kg a até resultados superiores a 1000mg/Kg (SILVA, 1997).

Em 1996 na cidade de Irajá no Estado do Rio de Janeiro, poderia ter sido apenas um ato de vandalismo. Durante este episódio uma subestação do metrô foi invadida e depredada por moradores do local, o que ocasionou o vazamento de 400 litros de Ascarel provenientes de dois transformadores. Neste evento foram intoxicados cerca de nove moradores, sendo

que se suspeita da morte de uma criança que apresentara manchas avermelhadas por todo o corpo dois dias depois do vazamento do Ascarel (PENTEADO e VAZ, 2001).

#### **1.2.4 Acidentes com PCB's em outros países**

Casos de Yusho (Japão) e Yu-Cheng (Taiwan)

Em 1968, no Japão mais de 1600 pessoas envolveram-se em um grande acidente ambiental, devido ao consumo acidental de óleo de arroz que fora contaminado com PCBs, policlorodibenzofuranos (PCDFs) e terfenilas policloradas (PCTs) oriundo de um trocador de calor. Este episódio foi conhecido como caso Yusho. Um outro acidente semelhante aconteceu em Yu-cheng, Taiwan, com contaminação de fluídos industriais KC-400 e KC-500 no óleo de arroz em 1979 o qual apresentou a quantidade de 196mg/g para PCBs totais. (ERICKSON, 1992).

A fatalidade causada pela ingestão do óleo de arroz contaminado foi avaliada como a mais importante ocorrência para análise dos malefícios à saúde humana causada por compostos clorados aromáticos. Os sintomas apresentados pelas vítimas foram: fadiga, dor de cabeça, dores com inchaço, inibição do crescimento da dentição, anemia, problemas sangüíneos, redução da condução nervosa, erupção na pele, despigmentação, dor nos olhos, entre outros. A comparação das análises do sangue e tecidos das vítimas destes acidentes com as de trabalhadores expostos a PCBs e com as da população controle, apresentaram níveis de concentração de PCBs similares. Porém, o mesmo não ocorreu em relação aos níveis de concentração de PCDFs, que foram consideravelmente maiores nas vitimas dos acidentes, conforme demonstra na Tabela 5.

**Tabela 5:** Concentração de PCBs e PCDFs e as razões entre os materiais envolvidos no acidente de Yoshu.

| <b>Material</b>               | <b>PCBs (ppm<sup>a</sup>)</b> | <b>PCDFs (ppm<sup>a</sup>)</b> | <b>PCBs/PCDFs</b> |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Kanechlor 400                 | 1.000.000                     | ca. 20                         | 50.000            |
| Óleo arroz Yoshu <sup>b</sup> | ca. 1000                      | 5                              | 200               |
| Tecido adiposo <sup>c</sup>   | 1,3                           | 0,009                          | 144               |
| Fígado <sup>c</sup>           | 0,05                          | 0,013                          | 4                 |

a - base total

b - óleo produzido em 05 ou 06 de Fevereiro de 1968.

c - Dois pacientes do caso Yoshu que morreram, um em 1969 e o outro em 1972.

Fonte: (ERICKSON, 1992).

Estudos realizados com crianças de 8 a 16 anos (Figura 4), nascidas de mães que consumiram óleo contaminado em 1979 em Yu-cheng, mostram efeitos como declínio da função do sistema imunológico que resultou no aumento das doenças infecciosas. Estas crianças mostraram alta frequência de bronquite, gripe nos seis primeiros meses e infecções no ouvido e trato respiratório para crianças acima de 6 anos (Yu *et al.*, 1998). Em ambos os acidentes, no Japão e Taiwan, observou-se o aumento na incidência de câncer no fígado devido possivelmente ao aquecimento dos PCBs no óleo de arroz durante o cozimento, causando a formação de furanos (TCDF) (ERICKSON, 1992).



**FIGURA 4:** Criança exposta aos PCB's, típico caso de cloro-acne na pele.

Fonte: MONTAGUE, 2004

### 1.2.5 Contaminação do Rio Hudson

O rio Hudson situa-se no extremo oeste americano e tem cerca de 1200Km de comprimento sendo praticamente navegável em toda sua extensão. Nasce nas montanhas ao norte do Estado de Nova York desembocando ao sul no oceano Atlântico próximo à ilha de Manhattan. É um dos principais recursos hídricos do extremo oeste americano apresentando grande diversidade ictiológica (cerca de 100 espécies). Constitui-se numa importante ligação com os Grandes Lagos e o Estado de Michigan, sendo utilizado para o transporte marítimo. Em 1947 a empresa G.E. (General Electric Company) inicia suas atividades na produção de capacitores elétricos com duas plantas situadas ao norte do rio Hudson. Em sua linha de produção era empregado principalmente Aroclor 1242 e 1016 como fluido dielétrico na fabricação dos capacitores no período 1966 a 1976, onde o consumo de Aroclor pela G.E. representou 15% das vendas domésticas da Monsanto nos Estados Unidos. A emissão de efluentes contaminados com PCBs pela G.E. teve um fluxo cerca de 14 Kg/dia por mais de 30 anos até o encerramento de suas atividades naquele local, como mostra a Figura 5.

Somente em 1969 foram detectados PCBs em peixes do rio Hudson e a partir de 1975 o fato foi encarado como um "sério problema ambiental". Entretanto já era tarde de mais e o rio estava comprometido, apresentando concentrações de PCBs muito acima das permitidas pela legislação na época. Como consequência todo o consumo e comercialização de peixes do rio foram proibidos. A maior parte dos PCBs estava aderida no sedimento fino da barragem de Fort Edwards próximo as duas fábricas da G.E. Devido a problemas estruturais estas barragens foram removidas em 1973, proporcionando o transporte do sedimento contaminado para o baixo Hudson. (PENTEADO e VAZ, 2001).

No início da década de 80, a G.E. foi obrigada a investir na recuperação do rio Hudson. Desde então a concentração de PCBs tem sido monitorada. Na água a concentração de PCBs dissolvidos era da ordem de 0,1 a 0,2mg/L em 1970, sendo que atualmente foi reduzida para 0,05 a 0,1mg/L. No mesmo período a concentração de PCBs no sedimento era da ordem 1.000mg/g, ocorrendo um decréscimo para a faixa de 0,08 a 1,41mg/g expresso em PCBs totais. Destes há maior concentração dos congêneres com elevada quantidade de cloro (FENG *e col.*, 1998).

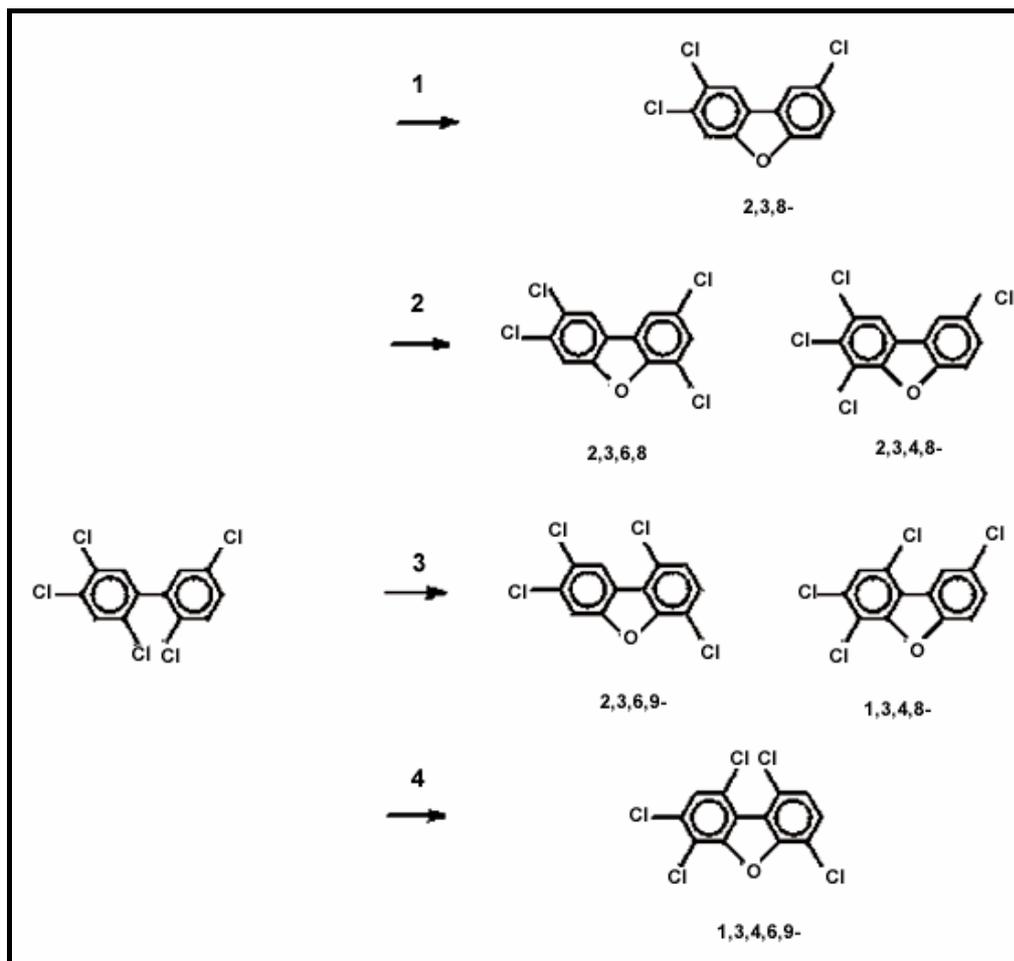


**FIGURA 5:** Despejo de PCBs no rio Hudson EUA de 1947 a 1977.  
Fonte: MONTAGUE, 2004

### 1.2.6 Métodos de Degradação dos PCB's

Devido à grande estabilidade química os PCBs são compostos de difícil destruição sendo necessário procedimentos específicos tais como: processos químicos, térmicos ou bioquímicos. Estes procedimentos devem ser perfeitamente controlados para evitar a formação de compostos como TCDDs e TCDFs.

O método mais utilizado para eliminação de grandes quantidades de PCBs é a incineração em altas temperaturas. Porém, devido às dificuldades inerentes a este processo, existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos (USEPA, 1983). Dentre estes pode ser destacadas a formação de PCDFs devido ao processo de queima incompleta dos PCBs, os possíveis mecanismos de formação destes compostos são apresentados na Figura 6.



**FIGURA 6:** Mecanismo de formação de PCDFs, resultante da degradação térmica incompleta do PCB 101 (2,2',4,5,5' pentacloro bipenil)  
 Fonte: (ERICKSON, 1992).

Além do processo de incineração têm sido desenvolvidas metodologias alternativas para a destruição de PCBs. Dentre estas, se destacam a decomposição catalítica básica (BCD) que consiste na conversão de PCBs em compostos menos agressivos sem a produção de dioxinas e o método por microondas, processo aplicado preferivelmente a solos contaminados onde ocorre a dessorção dos PCBs para destruição posterior. Outro processo bastante promissor é a degradação radiolítica onde é empregada radiação de alta energia. (PENTEADO e VAZ, 2001).

### 1.2.7 Descontaminação de transformadores contaminados com PCB's

A semelhança que ocorreu no mundo todo, os transformadores elétricos de potência estão na sua grande maioria contaminados com PCBs também aqui no Brasil. Os PCBs

foram amplamente utilizados como óleo dielétrico em transformadores até o início do ano de 1981. A partir desta data iniciou-se a substituição deste fluídos, numa primeira etapa os proprietários destes transformadores contaminados com PCBs substituíram por óleos dielétricos minerais, erroneamente pensando que estariam isento de PCBs. Porém, as partes ativas dos transformadores ficam impregnadas pelos PCBs que acabam contaminando os novos óleos. Atualmente, existem muitos transformadores originalmente a óleo mineral ou ex-óleo ascarel que apresentam níveis superiores a 50 mg/kg, o que classifica o óleo como sendo resíduo perigoso, bem como o transformador se o óleo estiver acima deste mesmo nível, obrigando os proprietários a darem uma destinação correta final. Alguns processos de descontaminação de transformadores são bastante eficientes, o mais utilizado é a descontaminação por passagem de solvente orgânico dentro do transformador em sistema fechado.

O princípio do tratamento consiste em substituir o fluído dielétrico pelo solvente orgânico, que por sua vez é continuamente recirculado para um destilador, que faz a separação dos PCBs. O solvente descontaminado volta para o transformador permanecendo em um circuito fechado. Esta tecnologia é conhecida como o “rim artificial”. O processo encerra-se após alguns meses quando o solvente de lavagem apresentar uma concentração inferior a 50 mg/kg. Esta tecnologia é normalmente empregada em transformadores com fluído dielétrico que não apresentam contaminação superior a 10.000 mg/kg.

Após este processo, o transformador segundo as normas internacionais é considerado “reclassificado” se após 6 meses de operação o óleo dielétrico não apresentar contaminação superior a 50 mg/kg. (VALENTE, 2003)



**FIGURA 7:** Processo de descontaminação de transformadores.  
Fonte: VALENTE, 2003.

### **1.2.7 Métodos analíticos usualmente utilizados para determinação de PCB's**

A poluição antrópica apresentada pelas misturas técnicas de PCBs distribui-se amplamente na biosfera, podendo ocasionar efeitos tóxicos na biota além de disseminar-se por outros compartimentos. Cada um destes pode conter até 60% dos 209 congêneres possíveis de PCBs, isto devido as propriedades físico químicas apresentadas pelas misturas técnicas. O grande número de congêneres de PCBs, aliado a complexidade das matrizes ambientais foram os principais obstáculos para sua determinação até a década de 70, onde a separação era insuficiente devido ao emprego de colunas cromatográficas empacotadas. Assim, a avaliação da contaminação do compartimento por PCBs limitava-se ao perfil cromatográfico apresentado.

Em 1984 todos os 209 congêneres de PCBs foram sintetizados e com a utilização de cromatografia a gás com coluna capilar foram obtidos os índices de retenção relativa para todos os isômeros (MULLIN, *e col.*, 1984).

Ultrapassando estes obstáculos foi sugerido que a determinação de todos os congêneres de PCBs contidos em uma matriz ambiental poderia ser desnecessária. Isto se deve

principalmente à necessidade de simplificar a metodologia analítica empregada e à baixa concentração de alguns congêneres.

Usualmente a quantificação de PCBs envolve procedimentos para a remoção de interferentes que podem ser divididos em duas etapas: extração e clean up. O processo de extração consiste em remover o analito da matriz a ser analisada, preferivelmente separando-os dos compostos polares possivelmente contidos na amostra. No caso de solos e sedimentos os métodos mais usados são a extração por soxhlet, extração com ultra-som e centrifugação. Para material particulado atmosférico emprega-se usualmente extração por soxhlet. No caso de amostras líquidas o método mais empregado é a extração em fase sólida empregando colunas empacotadas com Amberlite XAD-2. Em amostras de biota os métodos mais empregados são extração por soxhlet e extração em fluido super crítico. (PENTEADO e VAZ, 2001).

A etapa seguinte de preparação das amostras consiste no processo de clean up que tem por objetivo eliminar interferentes presentes no extrato da matriz. Diversos fatores influenciam esta etapa, porém a composição da matriz e a concentração esperada de PCBs definem a complexidade dos procedimentos empregados. No caso de solos e sedimentos o enxofre apresenta-se como o principal interferente sendo removido utilizando-se cobre em pó como adsorvente, outros interferentes como gorduras podem ser eliminados por processos de hidrólise alcalina. Diversos adsorventes têm sido utilizados e dentre eles podem-se citar: Alumina, alumina/AgNO<sub>3</sub>, Florisil e Sílica.

Após a etapa de remoção de interferentes o extrato é submetido à quantificação. Usualmente a técnica mais empregada é a cromatografia a gás, com coluna capilar, e detecção por captura de elétrons (DCE). Essa técnica subdivide-se em duas etapas: separação e detecção. O processo de separação ocorre devido à interação de cada congêneres de PCB com a fase líquida que recobre o interior da coluna. Estas interações dependem da polaridade da fase líquida permitindo a resolução dos congêneres de PCBs ao longo da coluna, a eficiência dessa seletividade pode chegar aproximadamente a uma centena de congêneres com a otimização das condições cromatográficas.

As similaridades físico-químicas de alguns congêneres de PCBs são o grande obstáculo para a separação. Em alguns casos pode ocorrer a coeluição de congêneres similares sendo necessário empregar duas colunas com polaridades diferentes. Este artifício é

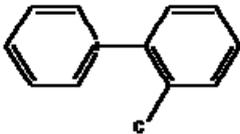
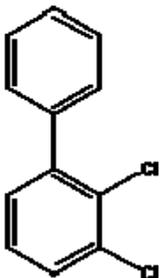
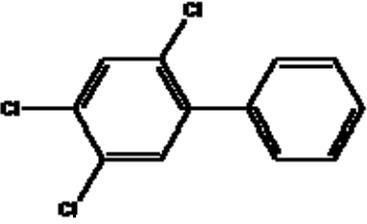
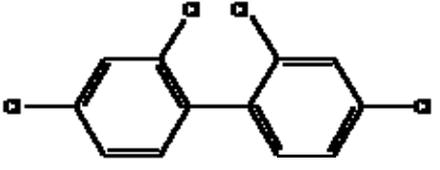
bastante prático também quando se tem a presença de pesticidas organoclorados como interferentes. Outro detector que pode ser utilizado para determinação de PCBs é o detector de massas com analisador tipo Ion Trap (CG/EM), apresentando baixos limites de detecção e tem sido muito utilizado na resolução da coeluição dos congêneres. Embora também existam métodos não cromatográficos para determinação de PCBs estes são limitados a caracterização das misturas técnicas. Em amostras onde é necessária sensibilidade e especificidade, métodos bioquímicos têm se mostrados promissores. Nestes casos são avaliadas as respostas fisiológicas e bioquímicas produzidas por estes compostos em biomarcadores. O biomarcador molecular mais empregado é o citocromo P450, encontrado principalmente no fígado de organismos aquáticos, o qual tem como sua função principal a oxigenação dos compostos xenobióticos lipofílicos alterando a atividade da enzima 7-etoxi resofurina o-dietilase (EROD) (GUNTHER, e col., 1997).

Os PCB's estudados neste trabalho estão demonstrados na tabela 6 e as estruturas químicas estão na tabela 7.

**TABELA 6:** Número de CAS e congêneres dos PCB's estudados.

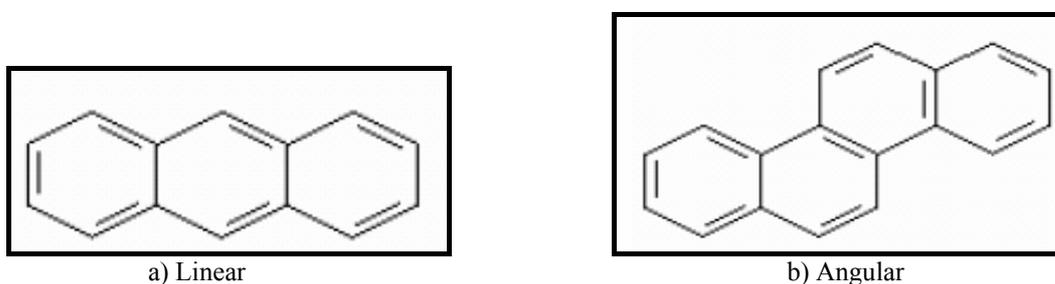
| <b>Composto</b>                       | <b>Número do CAS</b> | <b>Número do congêneres</b> |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 2-Clorobifenila                       | 2051-60-7            | 1                           |
| 2,3-Diclorobifenila                   | 16605-91-7           | 5                           |
| 2,4,5-Triclorobifenila                | 15862-07-4           | 29                          |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila          | 2437-79-8            | 47                          |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila        | 60233-25-2           | 98                          |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila      | 60145-22-4           | 154                         |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila   | 52663-71-5           | 171                         |
| 2,2',3,3',4,5',6,6'-Octaclorobifenila | 40186-71-8           | 201                         |

**Tabela 7:** Estrutura química e massa molecular de alguns PCB's estudados.

| Estrutura Química   | Nome Químico                 | Massa molecular (g/mol) |
|---|------------------------------|-------------------------|
|    | 2-Clorobifenila              | 188,6                   |
|    | 2,3-Diclorobifenila          | 223,1                   |
|  | 2,4,5-Triclorobifenila       | 257,5                   |
|  | 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila | 292,0                   |

### 1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's):

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) são uma classe de compostos orgânicos, constituídos de carbono e hidrogênio que contém dois ou mais anéis aromáticos fundidos. As anelações destes hidrocarbonetos podem ocorrer de forma linear ou angular. Na forma linear os anéis estão dispostos em linha reta, por exemplo, o Antraceno, na forma angular os anéis estão dispostos em linha reta, mas apresentam ramificações laterais formando um ângulo de 120°, no caso do Criseno (Figura 8).



**FIGURA 8:** Estrutura química do Antraceno (a) e Criseno (b).  
Fonte: (SISINNO, *e col.* 2003).

HPA's são compostos formados durante a combustão incompleta de material orgânico a altas temperaturas, originados principalmente por fontes naturais como vulcões, por exemplo, ou antropogênicas como queimadas em florestas, canaviais, derramamento de petróleo, queima de resíduos industriais etc. muitos processos térmicos dão origem a estas substâncias (SISINNO, *e col.*, 2003).

Acredita-se que estejam envolvidos dois processos distintos de reação: a pirólise e a pirosíntese. Em temperaturas entre 300 a 800°C e em baixa concentração de oxigênio, compostos orgânicos com elevada massa molecular são fragmentados em moléculas menores, com dois ou três anéis aromáticos e alguns radicais livres (pirólise). Os radicais livres gerados podem recombinar-se e gerar moléculas maiores e mais estáveis com 4 a 6 anéis aromáticos (pirosíntese) (SIMONEIT, 2002). As formações de HPA's também podem ocorrer a baixas temperaturas (100 – 150°C), porém requer um tempo maior de aquecimento.

Alguns HPA's são conhecidos como carcinogênicos que podem entrar no meio ambiente por fontes naturais ou antropogênicas. A distribuição destes compostos no ambiente coloca em riscos a saúde de todos os organismos vivos. A United States Environmental

Protection Agency (US EPA) selecionou 16 principais HPA's como poluentes prioritários. Sete deles são identificados como sendo prováveis carcinogênicos humanos: 1,2-Benzoantraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, 1,2:5,6-Dibenzoantraceno e Indeno(1,2,3-C)pireno (KUPPITHAYANANT, *e col.*, 2003).

Os HPA's são sólidos à temperatura ambiente, pouco solúvel em água e geralmente a solubilidade diminui com o aumento do número de anéis, possuem elevado ponto de fusão e ebulição. São solúveis na maioria dos solventes orgânicos e têm grande afinidade lipofílica, que expressam coeficiente de partição octanol/água superiores a 1000. Por outro lado a volatilização destes compostos diminuem com o aumento do peso molecular. Como consequência disto podemos encontrar os HPA's tanto na fase gasosa quanto adsorvida no material particulado. No solo, encontram-se os HPA's geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. A meia-vida destes compostos de maior peso molecular são relativamente elevado e indicam que a degradação é lenta (NETTO, *e col.*, 2000).

Em virtude de suas propriedades físico-químicas (ANEXO I – Tabela 30) e da grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo. De fato, devido ao seu caráter lipofílico, HPA's e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo (NETTO, *e col.*, 2000).

### 1.3.1 Toxicidade (mutagenicidade e carcinogenicidade)

Os HPAs são substâncias potencialmente carcinogênicas que pertencem a classe dos pró-carcinogênicos, pois necessitam sofrer uma ativação metabólica preliminar para formar o carcinógeno ativo e tornarem-se capazes de reagir com o DNA e outras moléculas (TFOUNI, 2005).

Os HPAs de baixa massa molecular (dois, três ou quatro anéis aromáticos) apresentam uma significativa toxicidade. No entanto, alguns dos hidrocarbonetos de elevada massa molecular (com cinco ou seis anéis) além de serem tóxicos também altamente mutagênicos (DOONG, *e col.*, 2000). Alguns dados sobre carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPAs, encontram-se na Tabela 7.

**TABELA 8:** Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs.

| <b>Composto</b>          | <b>Carcinogenicidade</b> | <b>Genotoxicidade</b> | <b>Mutagenicidade</b> |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Antraceno                | N                        | N                     | -                     |
| 1,2-Benzoantraceno       | S                        | S                     | +                     |
| Benzo(a)pireno           | S                        | S                     | +                     |
| Benzo(b)fluoranteno      | S                        | I                     | +                     |
| Benzo(k)fluoranteno      | S                        | I                     | +                     |
| Criseno                  | L                        | L                     | +                     |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno | S                        | S                     | +                     |
| Fluoranteno              | N                        | L                     | +                     |
| Fluoreno                 | I                        | L                     | -                     |
| Indeno(1,2,3-C)pireno    | S                        | I                     | +                     |
| 2-Nitronaftaleno         | N                        | L                     | -                     |
| Fenantreno               | I                        | L                     | +                     |
| Pireno                   | N                        | L                     | +                     |
| 1,12-Benzoperileno       | I                        | I                     | +                     |

Fonte: (NETTO, *e col.*, 2000).

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: S = suficiente, I = insuficiente, L = limitados, N = não carcinogênico, Genotoxicidade foi avaliada através de testes de deterioração de DNA, aberração cromossômica, mutagenicidade. Mutagenicidade (testes de Ames, avalia a habilidade de um determinado produto induzir mutações reversas em diferentes linhagens de *Salmonella typhimurium*): + = positivo, - = negativo.

Podemos observar na Tabela 8 que a capacidade carcinogênica e mutagênica dos diferentes HPAs é significativa para aqueles que possuem mais de quatro anéis aromáticos fundidos e maior para os que tem 5 ou 6 anéis. A substituição de Hidrogênio por grupos químicos, também pode afetar drasticamente a atividade dos hidrocarbonetos, dependendo da posição onde a substituição ocorre no grupo substituinte (NETTO, *e col.*, 2000).

Embora estes potenciais tóxicos e mutagênicos terem sido amplamente estudados em animais (ratos, experimentos *in vitro*), é difícil comparar os efeitos de toxicidade dos HPAs em animais com relação ao ser humano. Em função disto, o potencial carcinogênico de diferentes HPAs pode ser medido em função dos fatores de equivalência tóxica (Toxic Equivalency Factors, TEFs). Os TEFs dividem os HPAs em duas classes, os carcinogênicos e os não carcinogênicos e indica separadamente o potencial carcinogênico de cada HPA. O TEF é dado em função do benzo(a)pireno, por ser um dos mais potentes carcinógenos de grupo e também porque os seus efeitos e mecanismos de ação já foram testados e investigados detalhadamente em diferentes sistemas (NISBET e LAGOY, 1992).

**TABELA 9:** Fatores de toxicidade equivalente (TEFs) para HPAs estudados.

| <b>Composto</b>          | <b>TEFs</b> |
|--------------------------|-------------|
| Acenafteno               | 0,001       |
| Acenaftileno             | 0,001       |
| Antraceno                | 0,01        |
| 1,2-Benzoantraceno       | 0,1         |
| Benzo(a)pireno           | 1           |
| Benzo(b)fluoranteno      | 0,1         |
| Benzo(k)fluoranteno      | 0,1         |
| Criseno                  | 0,01        |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno | 5*          |
| Fluoranteno              | 0,001       |
| Fluoreno                 | 0,001       |
| Indeno(1,2,3-C)pireno    | 0,1         |
| Naftaleno                | 0,001       |
| Fenantreno               | 0,001       |
| Pireno                   | 0,001       |
| 1,12-Benzoperileno       | 0,01        |

Fonte: (NISBET e LAGOY, 1992).

\* valor aplicado para contaminação ambiental.

### 1.3.2 Metabolismo dos HPA's

Os HPAs são absorvidos através dos pulmões, trato gastro-intestinal e pele, são largamente distribuídos pelo organismo através de qualquer rota e são encontrados em praticamente todos os órgãos internos, principalmente aqueles ricos em lipídeos. O metabolismo dos HPAs é complexo, sendo geralmente convertidos em epóxidos e estes posteriormente em fenóis, dióis e trióis, que podem ser conjugados com ácido sulfúrico, glucorônico ou com glutathione. Alguns HPAs são ativados formando espécies DNA-ligantes, principalmente diol epóxidos, que podem iniciar tumores (TFOUNI, 2005)

Os HPAs podem produzir tumores tanto no local de contato quanto em local distante deste, e o potencial carcinogênico do composto pode variar de acordo com a rota de exposição. Quatro mecanismos têm sido propostos para explicar a ativação dos HPAs:

- 1) Oxidação enzimática seguida de hidrólise com formação de diol epóxidos (é o mecanismo mais aceito).
- 2) Formação de ésteres benzílicos, eletrofílicos através de uma série de reações de substituição.
- 3) Produção de radicais catiônicos através da oxidação enzimática com envolvimento de um elétron.

- 4) De-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis produzindo quinonas capazes de reagir diretamente com o DNA ou capazes de reagir com Oxigênio, gerando espécies oxigenadas reativas, como radicais hidroxilas ou superóxidos que atacam o DNA (TFOUNI, 2005).

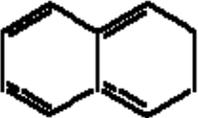
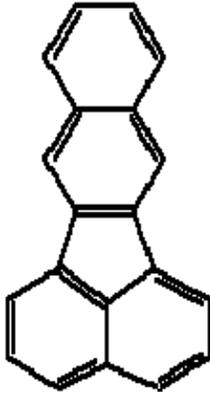
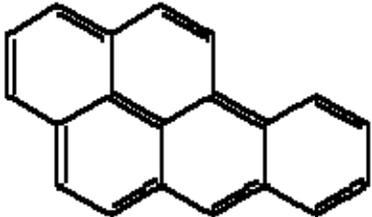
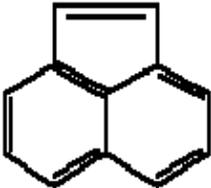
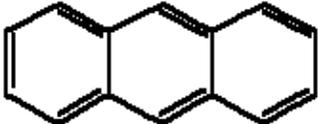
É importante realçar que o aparecimento do câncer é um processo que envolve várias etapas, não apenas a formação de adutos com o material genético. Sendo também influenciado por suscetibilidade individual e outros fatores, tais como gênero, etnia, idade, estado de saúde, nutrição e polimorfismo genético. Em geral, a maior concentração de adutos HPAs-DNA é encontrada em fumantes ou pessoas ocupacionalmente expostas (TFOUNI, 2005).

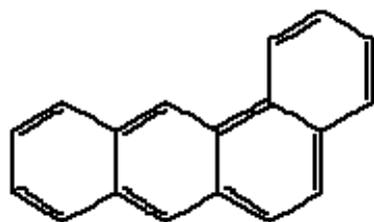
Os HPA's estudados neste trabalho estão demonstrados na tabela 10 e as estruturas químicas estão na tabela 11:

**TABELA 10:** Número de CAS Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos estudados.

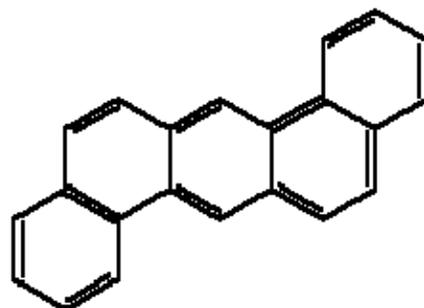
| <b>Composto</b>          | <b>Número do CAS</b> |
|--------------------------|----------------------|
| Acenafteno               | 83-32-9              |
| Acenaftileno             | 208-96-8             |
| Antraceno                | 120-12-7             |
| 1,2-Benzoantraceno       | 56-55-3              |
| Benzo(a)pireno           | 50-32-8              |
| Benzo(b)fluoranteno      | 205-99-2             |
| Benzo(k)fluoranteno      | 207-08-9             |
| Criseno                  | 218-01-9             |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno | 53-70-3              |
| Fluoranteno              | 206-44-0             |
| Fluoreno                 | 86-73-7              |
| Indeno(1,2,3-C)pireno    | 193-39-5             |
| Naftaleno                | 91-20-3              |
| Fenantreno               | 85-01-8              |
| Pireno                   | 129-00-0             |
| 1,12-Benzoperileno       | 191-24-2             |

**Tabela 11:** Estrutura química dos 16 PAH's prioritários de monitoramento (US EPA).

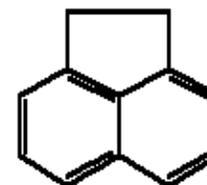
|  |   |  |
|--|---|--|
|  <p>Naftaleno</p>       |  <p>Fenantreno</p>    |  <p>Benzo(k)fluoranteno</p> |
|  <p>Benzo(a)pireno</p> |  <p>Acenaftileno</p> |  <p>Antraceno</p>           |



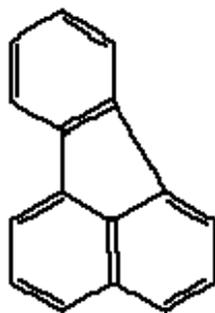
Benzo(a)antraceno



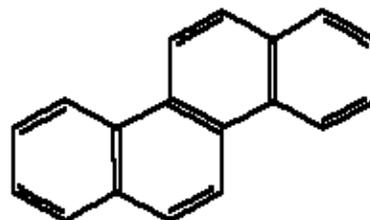
Dibenzo(a,h)antraceno



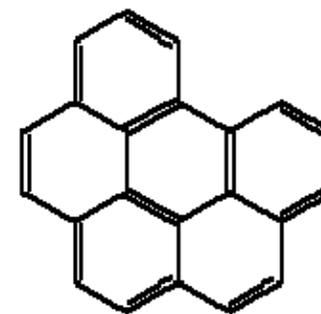
Acenafteno



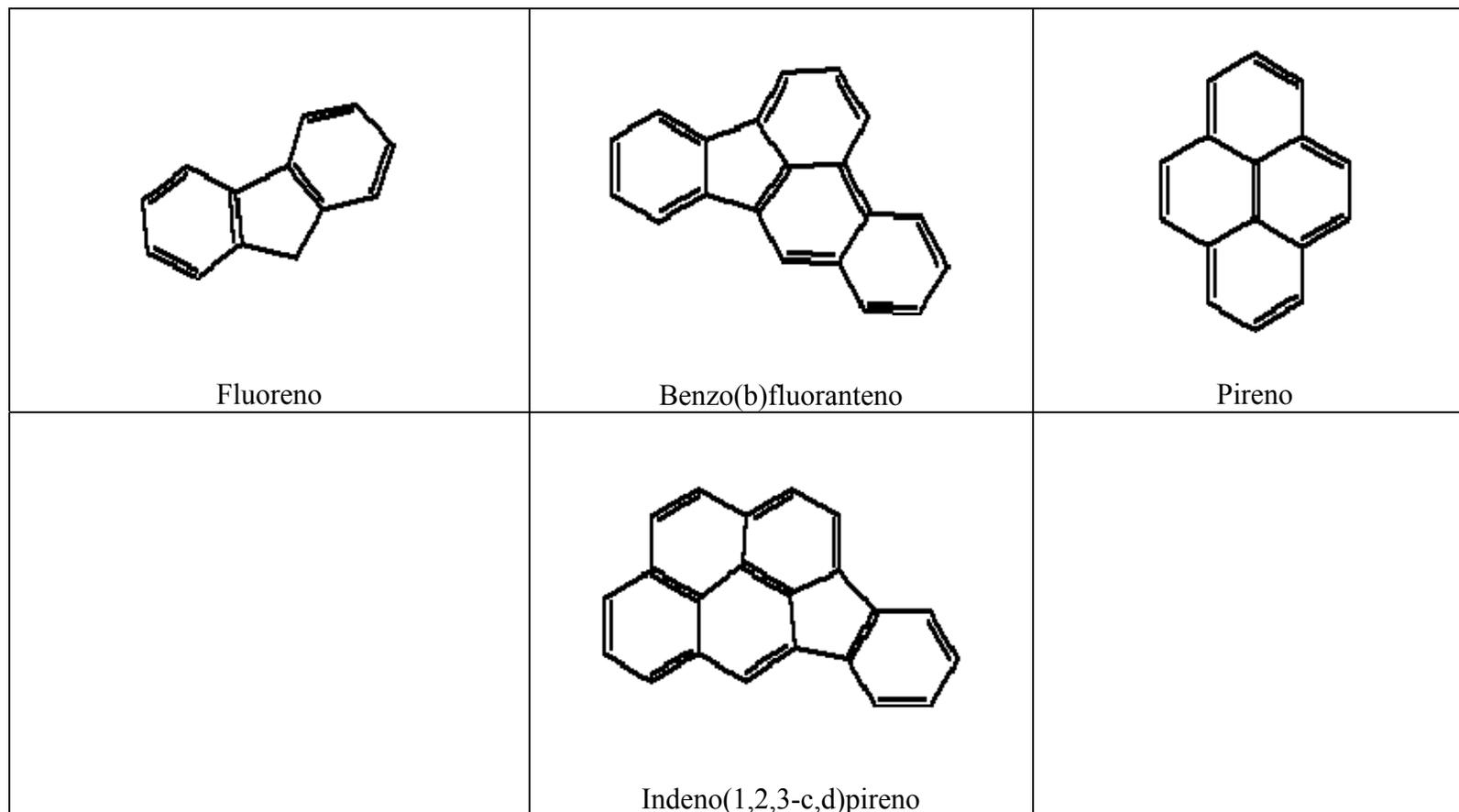
Fluoranteno



Criseno



Benzo(g,h,i)perileno



Fonte: (CASTRO, *e col.*, 2004).

## **1.4 Técnicas de extração**

Temos uma grande variedade de técnicas de extração comumente utilizadas para extrair PCB's e HPA's em solos e sedimentos. O procedimento tradicional de extração é utilizando Soxhlet, ultra-som, agitação mecânica, refluxo com Hidróxido de Potássio metanólico e outras. Nos dias atuais temos outras técnicas mais modernas tais como extração em fluido supercrítico (SFE), extração acelerada com solventes (ASE), extração assistida por microondas (MAE) e extração por microondas focalizada (FMAE). Cada técnica tem seus pontos favoráveis e desfavoráveis e a escolha da técnica de extração depende de alguns fatores, tais como: custo, custo de operação, simplicidade de operação, quantidade de solvente orgânico requerida, rapidez de extração e método normatizado pelos órgãos ambientais governamentais (BANJOO e NELSON, 2005).

### **1.4.1 Extração por Soxhlet**

Vários estudos têm sido conduzidos para comparar o procedimento tradicional de extração com técnicas modernas de extração. Extração em Soxhlet é a metodologia recomendada pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (US – EPA) para extração de semi-voláteis e compostos orgânicos não voláteis de matrizes sólidas (BANJOO e NELSON, 2005).

O procedimento de extração consiste em colocar a amostra sólida em um cartucho de papel, o solvente é colocado em balão de fundo redondo e aquecido em manta elétrica. Conecta-se este ao extrator Soxhlet onde se coloca a amostra e conecta-se ao condensador por onde é refrigerado com água, normalmente utiliza-se uma grande quantidade de solvente e a extração é conduzida pela evaporação e condensação do mesmo sob a amostra, este tipo de extração denomina-se como sendo extração exaustiva com solvente, normalmente deixa-se extraindo de 12 a 24h (US-EPA, método 3540C).

Esta técnica apresenta algumas vantagens como baixo custo, fácil utilização, após a extração não precisa filtrar a amostra. As desvantagens são o alto consumo de energia elétrica, alto consumo de água e alto consumo de solventes orgânico (CRESPO e YUSTY, 2005).

### **1.4.2 Extração por Microondas**

Extração por microondas tem sido amplamente utilizado na literatura para extração de poluentes orgânicos de matrizes sólidas (BARTOLOMÉ, *e col.* 2005).

O procedimento de extração consiste em colocar a amostra sólida em tubo de Teflon em sistema fechado hermeticamente, o tubo é colocado no carrossel do forno de microondas, é submetido a potências de 300 a 800 W, onde ocorre um elevado aquecimento do material dentro do tubo de Teflon. O solvente atinge um equilíbrio dinâmico de pressão e este sistema sob pressão facilita a extração dos analitos no solo. Este procedimento é aplicado a compostos orgânicos semivoláteis (US-EPA, método 3546).

Esta técnica apresenta algumas vantagens como baixo custo com solventes, não utiliza água quando comparado ao Soxhlet, mas a grande vantagem é que é possível fazer 12 extrações de uma só vez, fazendo com que o laboratório tenha resultados mais rápidos. As desvantagens são: precisa-se de pessoal treinado e qualificado para a operação do sistema, consumo de energia elétrica e após a extração precisa-se filtrar a amostra, (BARTOLOMÉ, *e col.* 2005).

### **1.4.3 Extração Acelerada com solventes (ASE)**

Extração acelerada com solventes (ASE) é uma nova técnica de extração, o solvente extrator comumente utilizado é bombeado para dentro da cela de aço Inox contendo a amostra que está hermeticamente fechada e submetida à elevada temperatura, tipicamente à 100°C. A temperatura da cela está normalmente acima do ponto de ebulição do solvente e com isto faz com que a pressão interna suba substancialmente e com ação de Nitrogênio, a cela é mantida à pressão de 1500 a 2000 psi. Estas condições fazem com que o analito seja extraído e transferido para o frasco de extrato orgânico. Todo o processo é automatizado, rápido e tem um consumo pequeno de solventes comparado com as outras técnicas (DIONEX, application note 316 e US-EPA método 3545).

Esta técnica é significativamente rápida e com significante redução de solventes comparado com outras técnicas de extração (HODAK-KOBASIC, *e col.* 2004).

As desvantagens da técnica são o alto investimento inicial, alto custo de operação e requerimento de pessoal treinado e qualificado para a operação do sistema.

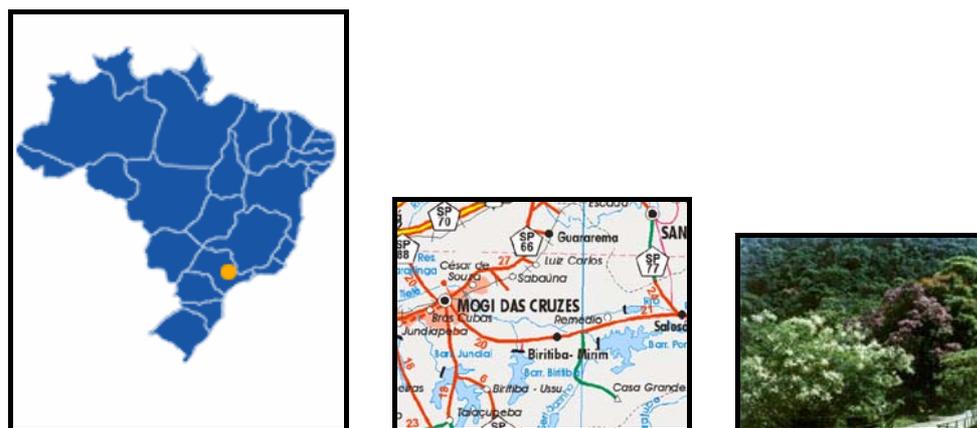
## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi comparar três procedimentos de extração distintos sendo a extração com solventes utilizando Soxhlet, extração com solventes utilizando microondas e extração acelerada com solventes. Identificar e quantificar 8 PCB's congêneres, utilizando cromatografia de fase gasosa (CG) equipado com micro detector de captura de elétrons ( $\mu$ -DCE) e 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) controlados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA), utilizando cromatografia de fase gasosa (CG) acoplada a um espectrômetro de massas (EM). Para que se verifique a taxa de recuperação em cada método de extração e com auxílio de análise estatística, o que leva a uma possibilidade de distinção entre os métodos que apresentam melhores resultados do ponto de vista de taxa de recuperação, tempo gasto na extração, quantidade e toxicidade dos solventes utilizados.

### 3. MÉTODO

#### 3.1 Amostra de solo

A Serra do Itapeti está localizada a 23°31'20"Latitude S, 46°11'52" Longitude W e altitude de 742 m no município de Mogi das Cruzes no estado de São Paulo, possui cerca de 65,5% do território situado em áreas de preservação ambiental, abrigando espécies raras da flora e da fauna, muitas delas em extinção no planeta, como o sagüi-da-serra-escuro. O município ainda está inserido na segunda maior reserva de Mata Atlântica do Estado de São Paulo.



**FIGURA 9:** Localização do Parque Serra do Itapeti em Mogi das Cruzes - SP  
Fonte: KENREN, 2007

A amostra de solo foi coletada no Parque da Serra do Itapeti em Mogi das Cruzes no estado de São Paulo, onde a mata Atlântica nativa é preservada e por este motivo a possibilidade de encontrarmos PCB's e HPA's seria mínima.

#### 3.2 Local onde foram realizados os experimentos

Todos os experimentos foram realizados na Clariant S. A. site Suzano – São Paulo – Brasil, situado à Avenida Jorge Bei Maluf, 2163 no prédio K601 – Laboratório Analítico, onde foram

disponibilizados os equipamentos, reagentes e padrões de referência analítica para o desenvolvimento dos experimentos.

### **3.3 Reagentes**

Os padrões de referência analítica utilizado para análise de PCB's e HPA's foram todos de pureza analítica e em solução de  $500 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada congêneres de PCB em acetona e  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada HPA em Metanol, ambos adquiridos junto a Chem Service, USA. Os solventes utilizados foram Ciclohexano Chromasolv (Sigma-Aldrich, USA), Acetona Lichrosolv (Merck, Alemanha), n-Hexano Lichrosolv (Merck, Alemanha) e Acetato de Etila (Merck, Alemanha). Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza, as vidrarias foram todas previamente lavadas com Extran alcalino (Merck, Alemanha) por no mínimo 5 h e após este período a vidraria foi abundantemente lavada com água destilada e depois com água de pureza cromatográfica. A secagem foi feita em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ , exceto a vidraria volumétrica que secou à temperatura ambiente. A armazenagem foi feita em armários destinados à vidraria ultralimpa e no momento da utilização foi lavado duas vezes com Ciclohexano.

### **3.4 Segurança na manipulação de PCB's e HPA's, destino dos resíduos.**

Antes do início dos experimentos foram levantadas todas as fichas de emergência de cada reagente, bem como dos PCBs e HPAs que são considerados altamente tóxicos para os seres humanos. Após a leitura detalhada das fichas de emergência é que se deu início aos experimentos. Toda manipulação dos materiais e reagentes foram conduzidos em capela sob exaustão, utilizou-se os EPIs (Equipamentos de proteção individual) como óculos de segurança, jaleco, luvas nitrílicas e máscara com filtro de vapores orgânicos.

A cada dia após o término dos experimentos todos os reagentes e materiais e os EPIs descartáveis foram segregados de acordo com a compatibilidade de cada resíduo e enviados para caracterização e destino final, todos como sendo resíduo perigoso.

### **3.5 Contaminação do solo com PCB's e HPA's**

Pesou-se aproximadamente 100 g de solo seco ao ar e peneirado, adicionou-se 1 mL da solução padrão de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada PCB e 1 mL da solução padrão de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada HPA, adicionou-se 60 mL de Ciclohexano. Agitou-se manualmente por 5 minutos e levou-se ao sistema de rotaevaporação e aqueceu-se lentamente o banho até atingir a temperatura de 40 - 45°C, ligou-se o sistema de vácuo até atingir 150 – 200 mm de Hg. Após o material estar totalmente seco deixou-se em agitação circular por 3h, retirou-se o material que foi estocado em frasco de vidro âmbar á temperatura de aproximadamente 4°C. (SONG, *e col.* 2007 – modificado).

### **3.6 Preparação dos padrões de referência analítica**

#### **3.6.1 Solução padrão estoque de PCB's $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada congêneres**

As soluções padrão estoque foram preparadas a partir da solução padrão de  $500 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada congêneres, pela diluição de 1 mL contido na ampola e avolumado para 50 mL com Ciclohexano Chromasolv.

##### **3.6.1.1 Solução padrão de trabalho de PCB's**

As soluções padrão de trabalho foram preparadas por sucessivas diluições da solução padrão estoque em Ciclohexano Chromasolv, nas concentrações de  $0,008 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,14 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Todas as soluções foram armazenadas em vial de vidro âmbar e estocadas sob refrigeração á temperatura de aproximadamente 4°C.

##### **3.6.2 Solução padrão estoque de HPA's $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada HPA**

As soluções padrão estoque foram preparadas a partir da solução padrão de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada HPA, pela diluição de 1 mL contido na ampola e avolumado para 10 mL com Acetato de Etila Lichrosolv.

### **3.6.2.1 Solução padrão de trabalho de HPA's**

As soluções padrão de trabalho foram preparadas por sucessivas diluições da solução padrão estoque em Acetato de Etila Lichrosolv, nas concentrações de  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Todas as soluções foram armazenadas em vial de vidro âmbar e estocadas sob refrigeração á temperatura de aproximadamente  $4^{\circ}\text{C}$ .

### **3.6.3 Solução padrão estoque de Fenantreno-d10 (Surrogate) $25 \mu\text{g mL}^{-1}$**

A solução padrão estoque foi preparada a partir da solução padrão de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Fenantreno-d10, pela diluição de 2,5 mL contido na ampola de 5 mL e avolumado para 100 mL com Acetato de Etila Lichrosolv.

#### **3.6.3.1 Solução padrão de trabalho de Fenantreno-d10 (surrogate)**

As soluções padrão de trabalho foram preparadas por sucessivas diluições da solução padrão estoque em Acetato de Etila Lichrosolv, nas concentrações de  $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $6,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $8,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $14,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $16,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $20,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $25,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Todas as soluções foram armazenadas em vial de vidro âmbar e estocadas sob refrigeração á temperatura de aproximadamente  $4^{\circ}\text{C}$ .

### **3.6.4 Solução padrão de 4,4'-Dibromobifenil (Padrão Interno) $100 \mu\text{g mL}^{-1}$**

A solução padrão estoque foi preparada a partir da solução padrão de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  de 4,4'-Dibromobifenil, pela diluição de 1,0 mL contido na ampola e avolumado para 10 mL com Acetato de Etila Lichrosolv. A solução foi armazenada em balão de vidro âmbar e estocada sob refrigeração á temperatura de aproximadamente  $4^{\circ}\text{C}$ .

### 3.7 Instrumentação

#### 3.7.1 Instrumentação e condições cromatográficas para análise de PCB's

As análises de PCB's foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa equipado com detector de captura de elétrons (CG/ $\mu$ -DCE), Agilent modelo 6890N (Figura 10). Injetor do tipo split/splitless, coluna capilar de sílica fundida HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura de filme (J&W P/N 19091J-413).

O gás de arraste utilizado foi Hidrogênio 6.0 (99,9999%) no modo fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, o gás auxiliar (make-up) utilizado foi Nitrogênio 6.0 (99,9999%) no fluxo de 60,0 mL min<sup>-1</sup>, na Tabela 12 segue as temperaturas de trabalho, modo de injeção e volume de injeção.



**FIGURA 10:** Cromatógrafo de fase gasosa equipado com  $\mu$ -detector de captura de elétrons (CG/ $\mu$ -DCE).

**Tabela 12:** Condições cromatográficas do CG/ $\mu$ -DCE.

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Temperatura do forno:            | Temperatura inicial: 100°C<br>Tempo inicial: 3,0 min.<br>Rampa 1: aquecer 5°C min <sup>-1</sup> até 265°C<br>Rampa 2: aquecer 20°C min <sup>-1</sup> até 310°C<br>Tempo de espera: 1 min.<br>Rampa 3: aquecer 25°C min <sup>-1</sup> até 325°C<br>Tempo de espera: 2 min.<br>Tempo total: 41,85 min. |
| Temperatura do injetor:          | 260°C  |
| Temperatura do detector:         | 280°C  |
| Modo do injetor:                 | Splitless, com tempo de purga de 0,8 min e fluxo de purga de 100 mL min <sup>-1</sup>  |
| Volume de injeção:               | 2 $\mu$ L com amostrador automático  |
| Gás de arraste (H <sub>2</sub> ) | 1,0 mL min <sup>-1</sup> no modo fluxo constante   |
| Gás auxiliar (N <sub>2</sub> )   | 60,0 mL min <sup>-1</sup>  |

### 3.7.2 Instrumentação e condições cromatográficas para análise de HPA's

As análises de HPA's foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa CP3800 equipado com Espectrômetro de massas (CG/EM) Varian modelo Saturn 2000 (Figura 11). Injetor do tipo split/splitless, coluna capilar de sílica fundida Factorfour VF-5MS com Ezguard (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura de filme (CP9013).

O gás de arraste utilizado foi Hélio 6.0 (99,9999%) no modo fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Na tabela 13 segue as condições cromatográfica do GC/EM.



**FIGURA 11:** Cromatógrafo de fase gasosa equipada com Espectrômetro de Massas (CG/EM).

**Tabela 13:** Condições cromatográficas do CG/EM.

|   |   |
|---|---|
| Temperatura do forno:                   | Temperatura inicial: 60°C<br>Tempo inicial: 1,53 min.<br>Rampa 1: aquecer 28°C min <sup>-1</sup> até 130°C<br>Rampa 2: aquecer 12°C min <sup>-1</sup> até 180°C<br>Rampa 3: aquecer 7°C min <sup>-1</sup> até 240°C<br>Rampa 4: aquecer 12°C min <sup>-1</sup> até 300°C<br>Tempo de espera: 13,23 min.<br>Tempo total: 35,0 min. |
| Temperatura do injetor:                 | 250°C   |
| Parâmetros de ionização:                |   |
| Temperatura do ion Trap:                | 200°C   |
| Temperatura do Manifold:                | 50°C  |
| Temperatura da Transferline:            | 250°C   |
| Corrente de emissão:                    | 10 µA   |
| Voltagem da multiplicadora de elétrons: | 1550 V  |
| Tempo de varredura:                     | 0,50 s/scan   |
| Target TIC:                             | 20.000  |
| Tempo máximo de ionização:              | 25.000 µ-segundos   |
| Tempo de pré-varredura de ionização:    | 100 µ-segundos  |
| RF dump value:                          | 650 m/z   |
| Background mass:                        | 45 m/z  |
| Count treshold:                         | 1 counts  |
| Isolation window:                       | 3,0 m/z   |

| Modo do injetor:    | Tempo (min)   | Split   | Razão de divisão<br>(mL min <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---|---------|---|
|                     | Inicial   | Aberto  | 30  |
|                     | 0,01  | Fechado | Fechado                                     |
|                     | 0,75  | Aberto  | 100   |
|                     | 5   | Aberto  | 30  |
| Volume de injeção:  | 1 µL com amostrador automático                      |         |   |
| Gás de arraste (He) | 1,0 mL min <sup>-1</sup> no modo de fluxo constante |         |   |

### 3.7.3 Instrumentação para extração em microondas

As extrações de HPA's e PCB's do solo foram realizadas em extrator com microondas Provecto, modelo EXT 300 (Figura 12), com tubo e tampa de Teflon<sup>®</sup> com fechamento hermético. As condições de extrações são descritas na Tabela 14, foi utilizado para a extração 25 mL de Acetona grau Pesticida.



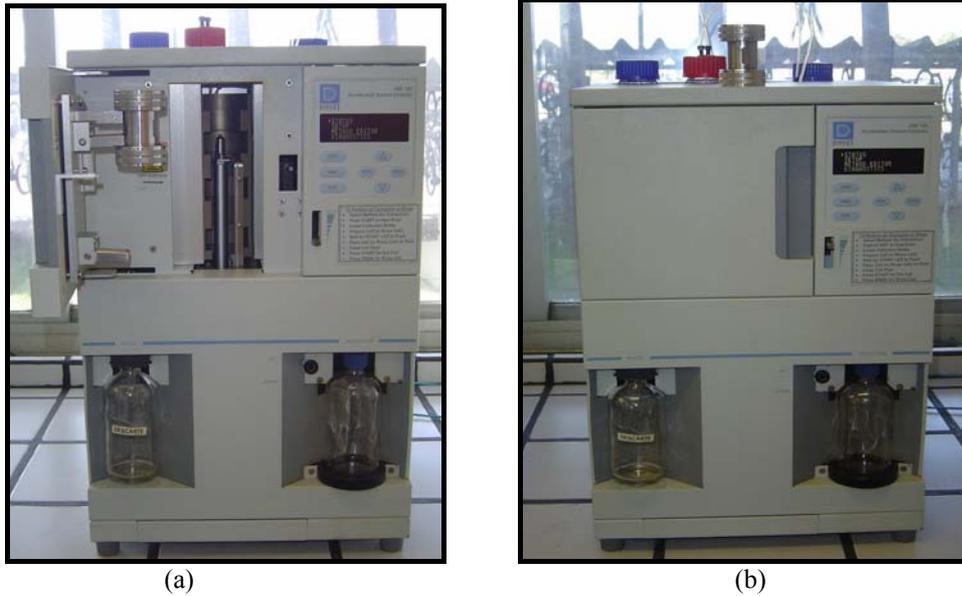
FIGURA 12: Extrator com microondas em tubo de Teflon fechado.

Tabela 14: Parâmetros do extrator com microondas.

| <b>Étapas</b> | <b>Tempo (minutos)</b> | <b>Potência (W)</b> |
|---------------|------------------------|---------------------|
| Passo 1       | 10                     | 300                 |
| Passo 2       | 10                     | 400                 |
| Passo 3       | 15                     | 0                   |

### 3.7.4 Instrumentação para extração acelerada com solvente (ASE)

As extrações de HPA's e PCB's do solo foram realizadas em extrator ASE 100, Dionex (Sunnyvale, USA) (Figura 13) com cela de aço inox de 33 mL com fechamento hermético e cartucho de papel 22 x 50 mm. As condições de extrações estão descritas na Tabela 15.



**FIGURA 13:** Extrator acelerado com solvente modelo ASE 100, com compartimento de amostra aberto (a) e fechado (b).

**Tabela 15:** Parâmetros do extrator acelerado com solvente (ASE).

---

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Temperatura da cela     | 100°C                             |
| Pressão de trabalho     | 102 - 136 atm                     |
| Tempo de aquecimento    | 5 minutos                         |
| Tempo estático          | 3 minutos                         |
| Volume do flush         | 60% do volume da cela de extração |
| Purga                   | Com Nitrogênio, 50 segundos       |
| Número de ciclos        | 3                                 |
| Volume total do extrato | 60 mL                             |

---

### 3.7.5 Instrumentação para extração utilizando Soxhlet

As extrações de HPA's e PCB's do solo foram realizadas em extrator Soxhlet (Figura 14) com cartucho de papel 33 x 80 mm, este tipo de extração é chamada de extração exaustiva na qual o solvente passa várias vezes pela amostra.

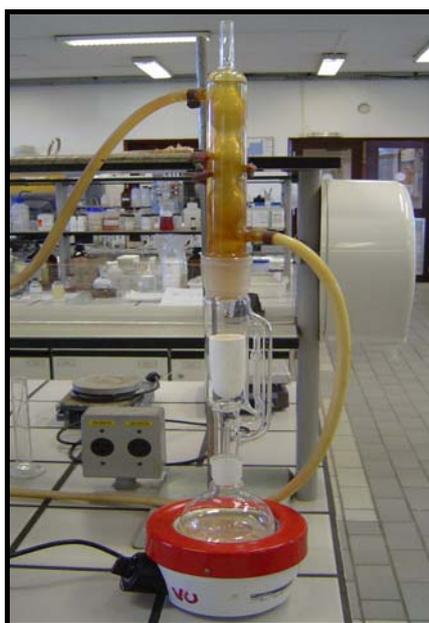


FIGURA 14: Montagem de extrator Soxhlet com cartucho de papel.

## 3.8 Extração da amostra de solo contaminado com PCB's e HPA's

### 3.8.1 Ensaio preliminares

A otimização das metodologias propostas procurou-se adaptar a estrutura e materiais existentes no laboratório, além disto serviram como base a metodologia oficial da US-EPA 3540C para extração utilizando Soxhlet, US-EPA 3545 para extração utilizando extrator acelerado com solventes (ASE) e para extração utilizando microondas foi utilizado com base vários artigos científicos citados na literatura a metodologia oficial da US-EPA 3546.

### **3.8.1.1 Ensaio preliminares – Extração utilizando Soxhlet**

Nos experimentos iniciais começou-se a pesar aproximadamente 1,0 g de amostra de solo, deixou-se sob extração durante 24h com 250 mL de uma solução 1 : 1 de n-Hexano : Acetona ambos de grau Pesticida. Após a análise cromatográfica verificou-se que os compostos estavam apresentando uma área muito baixa e isto pode acarretar problemas com os limites de detecção e quantificação, além de termos problemas com interferentes da matriz.

Foram feitos vários experimentos de amostra de solo contaminado com PCBs e HPAs com massas variadas de 2,0 g a 5,0 g e tempos de extração também variados de 10 a 24h de extração, mantendo o volume e composição da solução extratora. Com base nos valores de área e taxa de recuperação, verificou-se que para esta matriz de solo o tempo de 16h é o tempo adequado para termos um nível de taxa de recuperação entre 45% a 130%, com os experimentos com 24h de extração verificou-se que os PCBs a taxa de recuperação para os compostos menos clorados ultrapassava de 140%, e o cromatograma ficava com muitos interferentes. A quantidade de amostra adequada para conseguirmos um bom desempenho analítico foi de 3,0 g de solo e o tempo de 16h de extração.

### **3.8.1.2 Extração utilizando Soxhlet**

Pesou-se aproximadamente 3g de amostra de solo previamente seco ao ar e peneirado contaminado com PCB's e HPA's em cartucho de papel 33 x 80 mm para extração em Soxhlet. Cobriu-se o solo com lã de vidro silanizada e adicionou-se 25 µL do padrão Fenantreno-d10 (surrogate) de 1000 µg mL<sup>-1</sup>. Colocou-se no sistema de extração e adicionou-se 250 mL de uma solução 1 : 1 de n-Hexano : Acetona ambos de grau Pesticida. Ligou-se o sistema de resfriamento do condensador e ligou-se as mantas de aquecimento, deixou-se o sistema sob refluxo durante 16h.

Após este período, lavou-se o cartucho com 20 mL da solução 1 : 1 de n-Hexano : Acetona e levou-se até o sistema de rotaevaporação, com o banho a 40 – 45° C e vácuo de 150 – 200 mm de Hg. Evaporou-se até a seca, em seguida adicionou-se 5 mL de Ciclohexano grau Pesticida e transferiu-se para 2 vials âmbar de 2 mL e estocadas sob refrigeração, á temperatura de aproximadamente 4°C. Um dos vial foi submetido à análise de PCB's por

CG/ $\mu$ -DCE e ao outro foi adicionado 5  $\mu$ L de 4,4'-Dibromobifenil (padrão interno) para análise de HPA's por CG/EM.

O mesmo procedimento foi realizado para o solo sem contaminação para verificar possíveis interferentes da matriz e analisado nas mesmas condições do solo contaminado.

### **3.8.1.3 Ensaios preliminares – Extração utilizando extrator acelerado com solventes (ASE)**

Nos experimentos iniciais começou-se a pesar aproximadamente 1,0 g de amostra de solo, a temperatura da cela, a pressão de trabalho, tempo de aquecimento, tempo estático, volume do flush, o tempo de purga com Nitrogênio foram mantidos constantes conforme o manual do próprio equipamento que cita os parâmetros de análises de PCBs em solo. Iniciou-se com apenas 1 ciclo de extração, verificou-se que as áreas dos PCBs e HPAs eram muito baixas, alguns HPAs não foram detectados utilizando esta massa de amostra. Nos experimentos posteriores aumentou-se o número de ciclos para 2 e depois para 3, chegando até 5 ciclos, verificou-se que conforme aumentava o número de ciclos as áreas dos PCBs e HPAs também aumentavam, porém ainda não atingiam a taxa de recuperação citada em literatura que era de 70 – 110%.

Nos experimentos subseqüentes foram utilizados 2 a 4 g de amostra de solo contaminada e para cada experimento fez-se de 1 a 3 ciclos de extração, os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme a tabela 12. Verificou-se que os resultados de área e taxa de recuperação para 3 g de solo e 3 ciclos as áreas de cada composto de interesse dos PCBs e HPAs estavam satisfatórios e reprodutivos, o que não aconteceu quando utilizou-se 4 g de amostra de solo com 2 e 3 ciclos, pois com esta quantidade a cela fica muito cheia de solo ocasionando o mal fechamento da cela e conseqüentemente levando a ter vazamentos e não atingindo a pressão mínima de 102 atm.

### **3.8.1.4 Extração utilizando extrator acelerado com solventes (ASE)**

Pesou-se aproximadamente 3g de amostra de solo previamente seco ao ar e peneirado contaminado com PCB's e HPA's em cartucho de papel 22 x 50 mm, o conjunto solo +

cartucho de papel e lã de vidro silanizada foi introduzida na cela de aço inoxidável de 33 mL para extração no ASE 100 (Dionex), adicionou-se 25 µL do padrão Fenantreno-d10 (surrogate) de 1000 µg mL<sup>-1</sup>. Colocou-se no suporte do equipamento e fechou-se a porta do extrator. A extração foi conduzida conforme os parâmetros descritos na tabela 16, o solvente de extração utilizado foi uma solução 1 : 1 de Diclorometano : Acetona ambos de grau Pesticida. Ligou-se o sistema e executou-se o programa conforme os parâmetros da tabela 16.

Após este período retirou-se a garrafa com o extrato e levou-se até o sistema de rotaevaporação, com o banho a 40–45° C e vácuo de 150 – 200 mm de Hg. Evaporou-se até a secura, em seguida adicionou-se 5 mL de Ciclohexano grau Pesticida e transferiu-se para 2 vials âmbar de 2 mL e estocadas sob refrigeração, à temperatura de aproximadamente 4°C. Um dos vial foi submetido à análise de PCB's por CG/µ-DCE e ao outro foi adicionado 5 µL de 4,4'-Dibromobifenil (padrão interno) para análise de HPA's por CG/EM.

O mesmo procedimento foi realizado para o solo sem contaminação para verificar possíveis interferentes da matriz e analisado nas mesmas condições do solo contaminado.

### **3.8.1.5 Ensaio preliminares – Extração utilizando microondas**

Nos experimentos iniciais pesou-se 1 g de amostra em tubo de Teflon e adicionou-se 10 mL de Acetona grau Pesticida, nestes primeiros experimentos utilizou-se a potência do microondas em 300 W por 15 minutos. Verificou-se que utilizando 10 mL de solvente ficava muito difícil de recolher o extrato e fazer a transferência do extrato, aumentou-se o volume de solvente para 25 mL e utilizou-se 3 g de amostra de solo, desta forma mantendo a relação de soluto e solvente.

Verificou-se que com o tempo de 10 minutos com potência de 300 W as áreas dos compostos estavam baixas, iniciou-se o estudo de elevar a potência e o tempo, porém tomou-se o cuidado para não elevar muito a potência para não ocorrer rompimento do tubo de Teflon. A potência foi incrementada de 50 W em 50 W e fez-se uma avaliação física do tubo de Teflon a cada incremento, foi feito os testes de incremento de potência até atingir 500 W, analisou-se os extratos e verificou-se a perda dos compostos menos clorados (como o 2-Clorobifenila e o 2,3-Diclorobifenila). Realizados novos testes e manteve-se a potência final do microondas em 400 W e não verificou-se a perda dos compostos menos clorados. Foram

realizados também testes com o tempo de 10, 20 e 30 minutos em cada potência e não foi encontrado diferença de resultados entre o tempo de 10, 20 e 30 minutos, optou-se por deixar em 10 minutos cada potência do microondas.

### **3.8.1.6 Extração utilizando microondas**

Pesou-se aproximadamente 3g de amostra de solo previamente seco ao ar e peneirado contaminado com PCB's e HPA's em tubo de Teflon® de 100 mL adicionou-se 25 mL de Acetona grau pesticida e adicionou-se 25 µL do padrão Fenantreno-d10 (surrogate) de 1000 µg mL<sup>-1</sup>. Colocou-se na bandeja de amostras e fechou-se a porta do microondas. A extração foi conduzida conforme os parâmetros descritos na tabela 15. Ligou-se o sistema e executou-se o programa conforme os parâmetros da tabela 15.

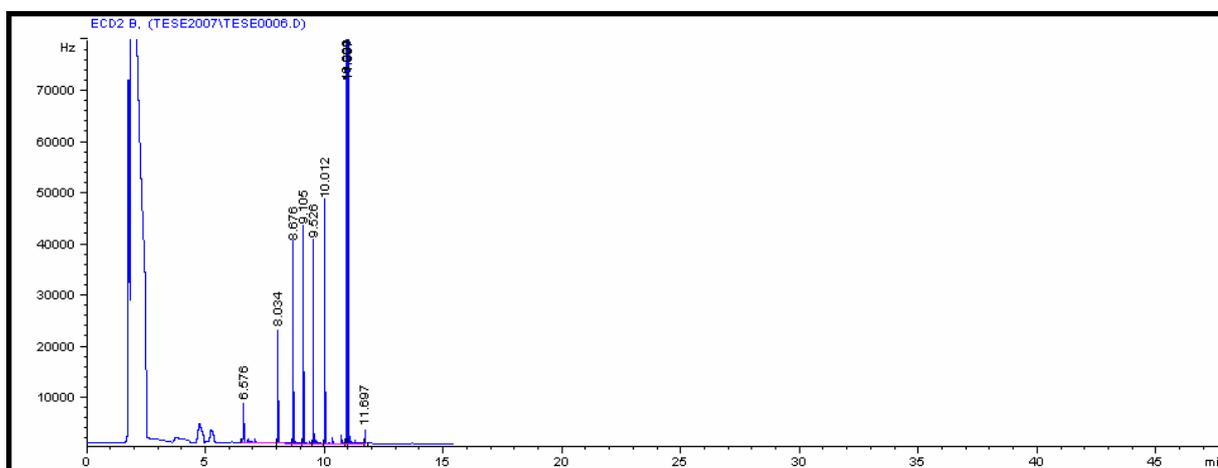
Após este período os tubos de Teflon® foram retirados e deixados dentro da capela sob exaustão até os mesmos atingirem temperatura ambiente. Abriu-se o suporte e retiraram-se os tubos de Teflon® e o extrato foi transferido através de uma coluna contendo sulfato de sódio anidro previamente seco (foi necessário fazer 3 lavagens do tubo de Teflon® com 5 mL de Acetona grau Pesticida) para balão de 100 mL e levou-se até o sistema de rotaevaporação, com o banho a 40– 45° C e vácuo de 150 – 200 mm de Hg. Evaporou-se até a secura, em seguida adicionou-se 5 mL de Ciclohexano grau Pesticida e transferiu-se para 2 vials âmbar de 2 mL e estocadas sob refrigeração, á temperatura de aproximadamente 4°C. Um dos vial foi submetido à análise de PCB's por CG/µ-DCE e ao outro foi adicionado 5 µL de 4,4'-Dibromobifenil (padrão interno) para análise de HPA's por CG/EM.

O mesmo procedimento foi realizado para o solo sem contaminação para verificar possíveis interferentes da matriz e analisado nas mesmas condições do solo contaminado.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise cromatográfica de PCB's no solo

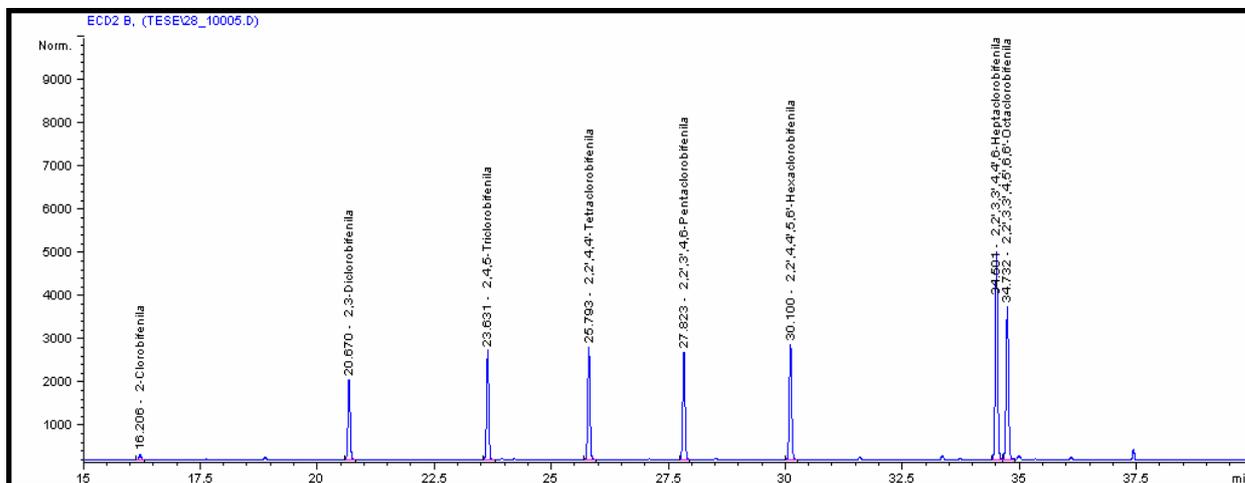
O estabelecimento das condições analíticas adequadas para a separação dos PCB's e a sua quantificação foi realizado com base em trabalhos anteriores (CRESPO e YUSTY, 2005). Inicialmente utilizou-se como gás de arraste Nitrogênio 6.0 (99,9999%), que é o gás normalmente utilizado em detector de captura de elétrons, porém foram feitos vários gradientes de temperatura e não foram satisfatórios, a separação dos PCBs alvo do estudo, principalmente o 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila e o 2,2',3,3',4,5',6,6' – Octaclorobifenila, como podemos observar na Figura 15.



**FIGURA 15:** Cromatograma dos 8 PCB's padrão de referência analítica, realizados em CG/ $\mu$ -DCE utilizando Nitrogênio como gás de arraste.

Para termos uma separação adequada dos últimos dois compostos que eluem do sistema, foi necessário a substituição do gás de arraste pelo Hidrogênio 6.0 (99,9999%) que por ter uma molécula de raio menor, aumentaria a difusibilidade deste gás na fase estacionária e consequentemente uma separação melhor. Foi necessário fazer vários gradientes de temperatura no forno do cromatógrafo até termos uma separação adequada do Heptaclorobifenila e o Octaclorobifenila. O gradiente de temperatura no forno do cromatógrafo, a coluna cromatográfica utilizada, a natureza química do gás de arraste utilizado (Hidrogênio), o condicionamento do detector de captura de elétrons (CG/ $\mu$ -DCE)

proporcionaram uma separação adequada dos analitos, como mostra na Figura 16 e na Tabela 16 temos os tempos de retenção de cada PCB.

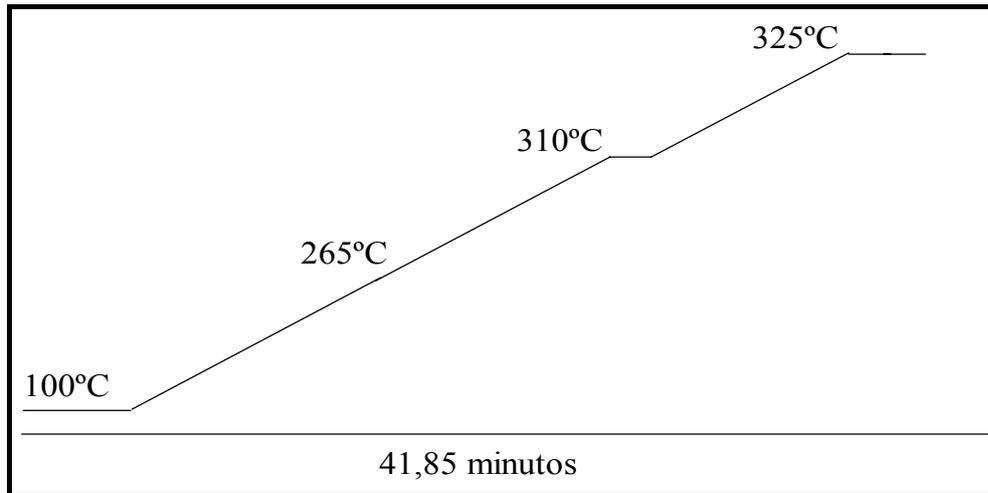


**FIGURA 16:** Cromatograma dos 8 PCB's padrão de referência analítica, realizados em CG/ $\mu$ -DCE utilizando Hidrogênio como gás de arraste.

**Tabela 16:** Tempo de retenção de cada PCB por CG/ $\mu$ -DCE.

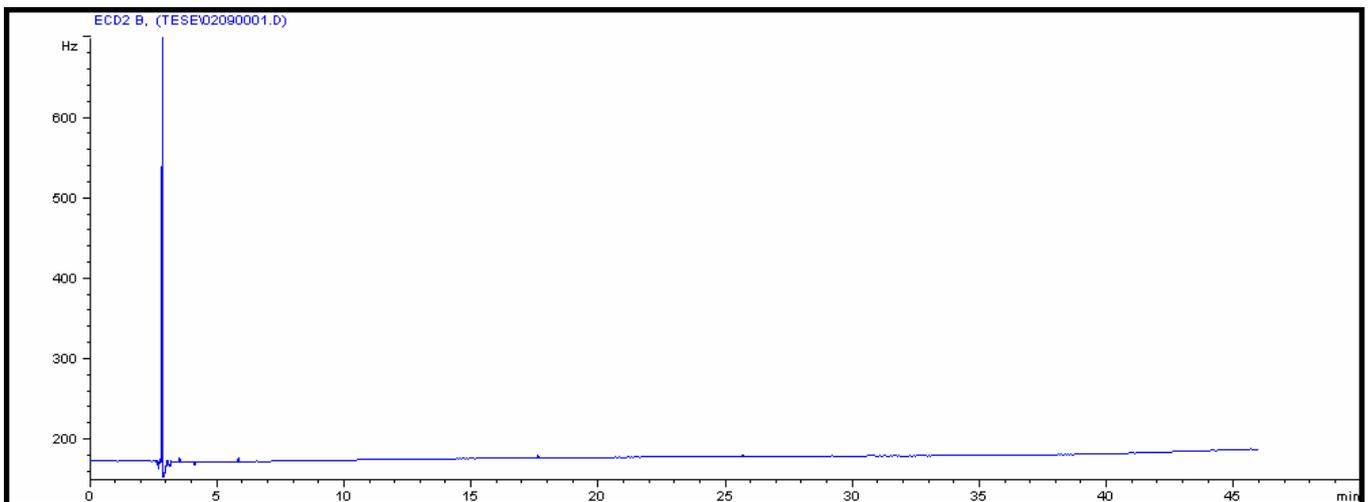
| PCB's                                   | Tempo de retenção (minutos) |
|---|-----------------------------|
| 2- Clorobifenila                        | 16,2                        |
| 2,3-Diclorobifenila                     | 20,7                        |
| 2,4,5-Triclorobifenila                  | 23,6                        |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila            | 25,8                        |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila          | 27,8                        |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila        | 30,1                        |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila     | 34,5                        |
| 2,2',3,3',4,5',6,6' - Octaclorobifenila | 34,7                        |

Observa-se no cromatograma da Figura 16, que existiu uma boa separação dos 8 PCB's estudados e que o tempo total de aquisição do sinal foi de 36 minutos, a partir deste momento inicia-se a limpeza da coluna com temperaturas mais elevadas, isso é demonstrado no gradiente de temperatura representado na Figura 17. O método utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente para a separação dos analitos em estudo.



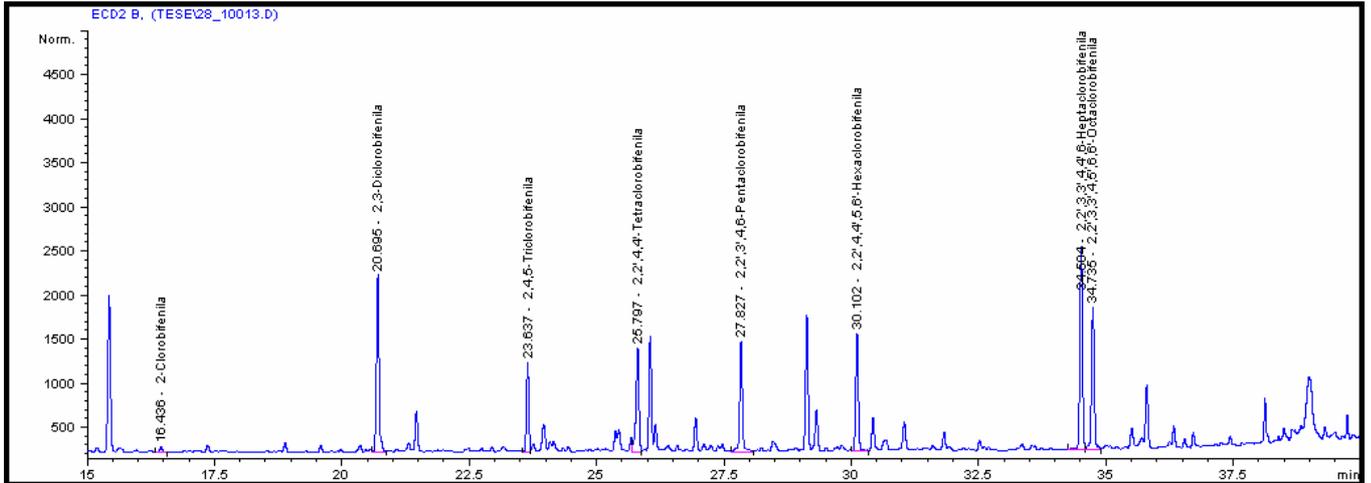
**FIGURA 17:** Gradiente de temperatura para a separação dos 8 PCB's e limpeza térmica da coluna cromatográfica.

As Figuras 18 e 19 mostram os cromatogramas obtidos nas análises do solo sem contaminação e contaminado, respectivamente utilizando extração em Soxhlet.



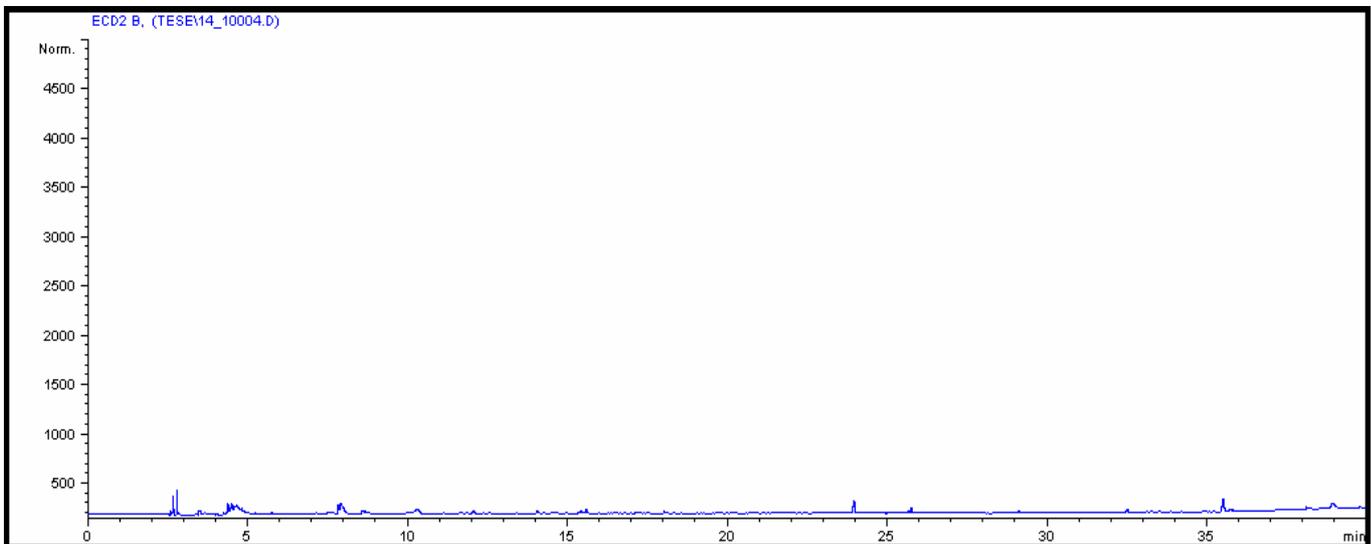
**FIGURA 18:** Cromatograma da amostra de solo sem contaminação, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em Soxhlet.

Na Figura 18, podemos observar que a amostra de solo sem contaminação não possui nenhum sinal nos tempos de retenção dos PCB's estudados. Na amostra de solo contaminado podemos observar a presença dos 8 PCB's estudados e também alguns sinais que podem ser em virtude do efeito sinérgico da matriz e dos materiais utilizados.

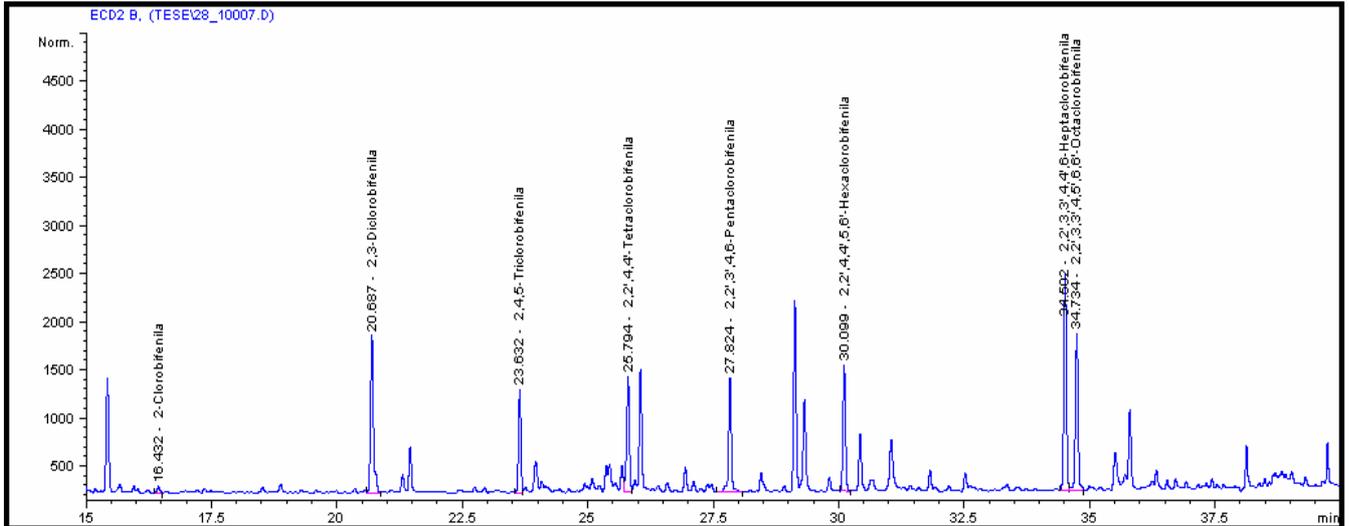


**FIGURA 19:** Cromatograma da amostra de solo contaminado, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em Soxhlet.

As Figuras 20 e 21 mostram os cromatogramas obtidos nas análises do solo sem contaminação e contaminado, respectivamente utilizando extração em microondas.

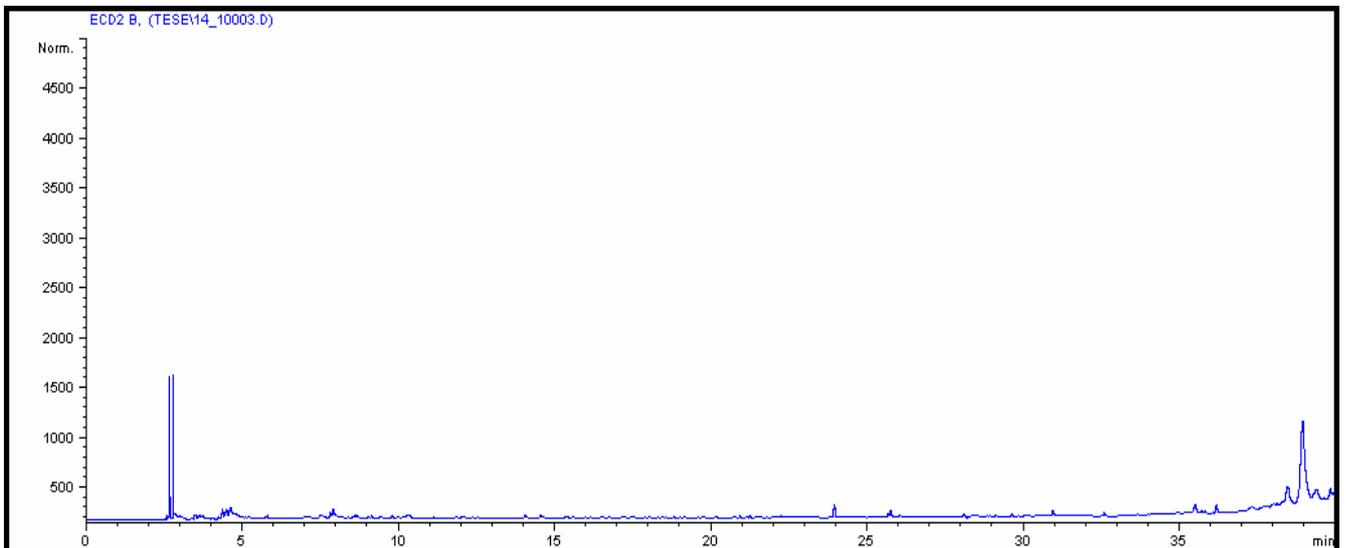


**FIGURA 20:** Cromatograma da amostra de solo sem contaminação, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em microondas.

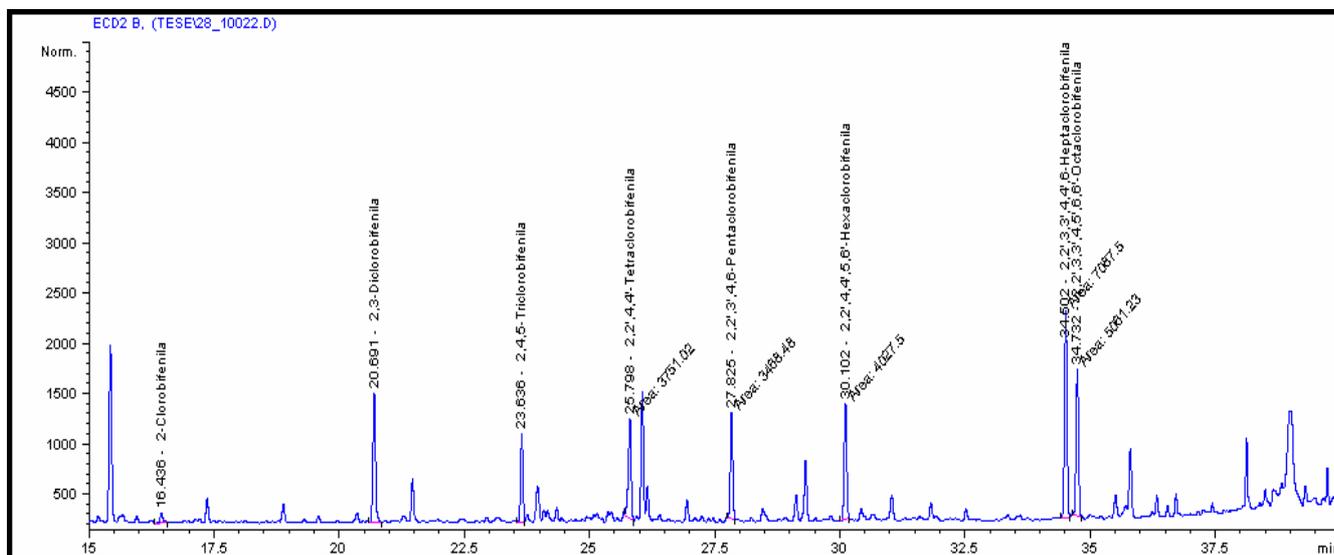


**FIGURA 21:** Cromatograma da amostra de solo contaminado, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em microondas.

As Figuras 22 e 23 mostram os cromatogramas obtidos nas análises do solo sem contaminação e contaminado, respectivamente utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100).



**FIGURA 22:** Cromatograma da amostra de solo sem contaminação, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100).



**FIGURA 23:** Cromatograma da amostra de solo contaminado, realizadas em CG/ $\mu$ -DCE, utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100).

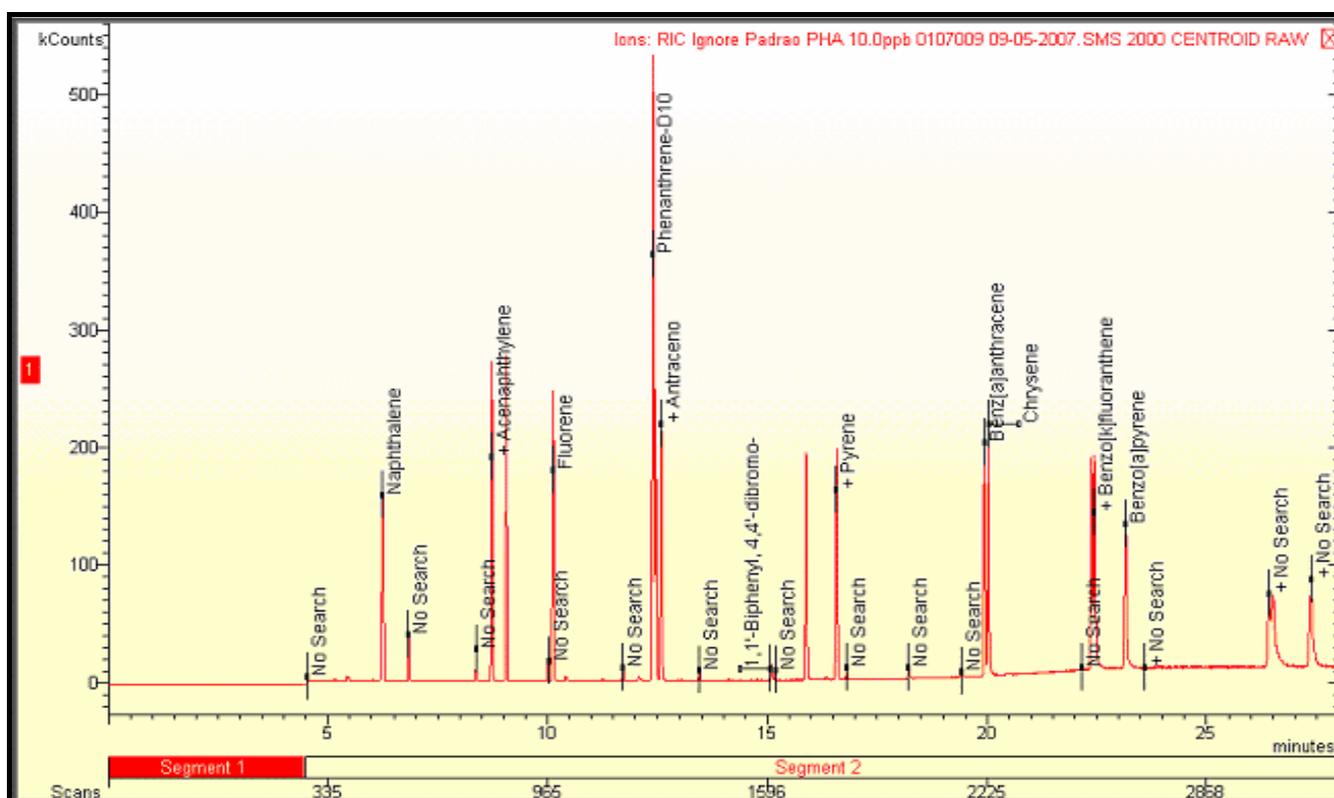
## 4.2 Análise cromatográfica de HPA's no solo

O estabelecimento das condições analíticas adequadas para a separação dos HPA's e a sua quantificação foi realizado com base em trabalhos anteriores (HELALEH, *e col.*, 2005).

O gradiente de temperatura, a coluna cromatográfica utilizada, a natureza química do gás de arraste Helio e sua pureza 99,9999%, o procedimento de limpeza do ion trap (CG/EM) proporcionaram uma separação adequada dos analitos, como podemos observar na Figura 2, na Tabela 17 mostra os íons que foram monitorados e o tempo de retenção de cada HPA.

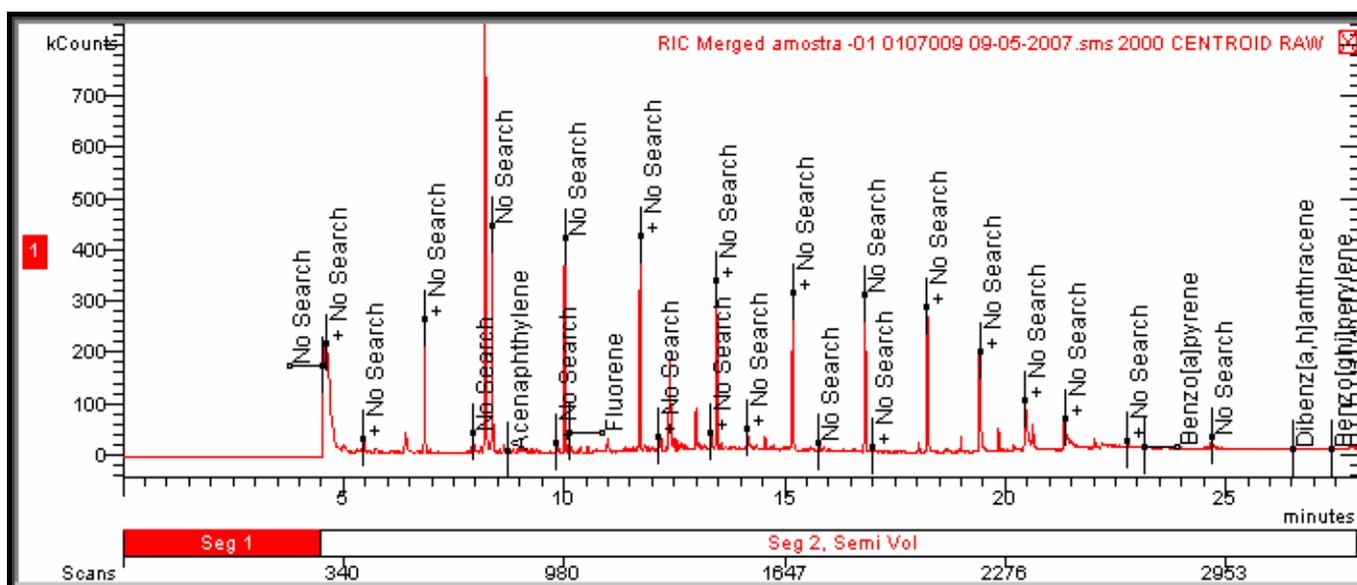
**Tabela 17:** Íons específicos de cada HPA monitorados pelo espectrômetro de massas e seus tempos de retenção.

| HPA                        | <i>m/z</i> | Tempo de retenção (min.) |
|----------------------------|------------|--------------------------|
| Naftaleno                  | 128        | 6,2                      |
| Acenaftileno               | 152        | 8,7                      |
| Acenafteno                 | 153        | 9,0                      |
| Fluoreno                   | 165, 166   | 10,1                     |
| Fenantreno-d10 (Surrogate) | 188        | 12,4                     |
| Fenantreno                 | 178        | 12,5                     |
| Antraceno                  | 178        | 12,6                     |
| 4,4'-Dibromobifenil (PI)   | 312        | 15,1                     |
| Fluoranteno                | 202        | 15,9                     |
| Pyreno                     | 202        | 16,6                     |
| 1,2-Benzoantraceno         | 228        | 19,9                     |
| Criseno                    | 228        | 20,0                     |
| Benzo(b)fluoranteno        | 252, 253   | 22,4                     |
| Benzo(k)fluoranteno        | 252, 253   | 22,4                     |
| Benzo(a)pireno             | 252, 253   | 23,1                     |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno   | 278, 279   | 26,5                     |
| 1,12-Benzoperileno         | 276        | 27,3                     |
| Indeno(1,2,3-C)pireno      | 276, 277   | 31,9                     |

**FIGURA 24:** Cromatograma dos 16 HPA's padrão de referência analítica, realizada em CG/EM.

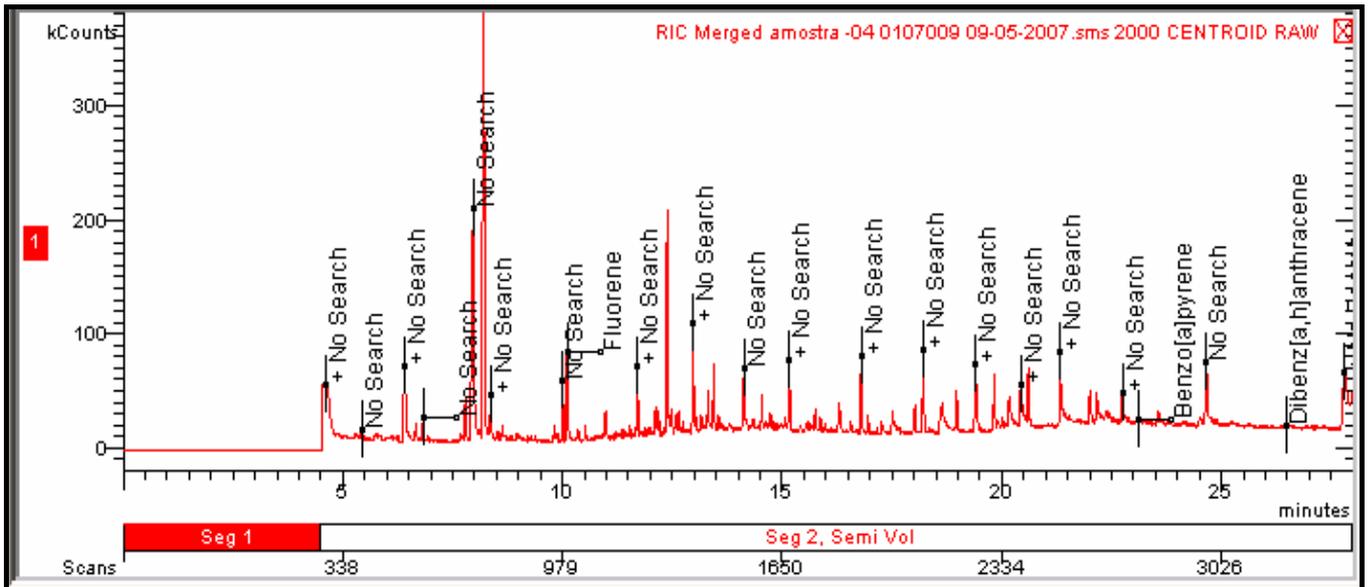
Observa-se no cromatograma da Figura 23, que existiu uma boa separação dos 16 HPA's estudados e que o tempo total de aquisição do sinal foi de 36 minutos. A partir deste momento inicia-se a limpeza da coluna com temperatura. O cromatograma apresentado está no modo “full scan” o que quer dizer que todos os íons estão sendo apresentados. No ANEXO III estão apresentados os cromatogramas dos íons selecionados para a quantificação dos 16 HPAs.

A Figura 25 mostra o cromatograma obtido na análise do solo contaminado utilizando extração em Soxhlet.



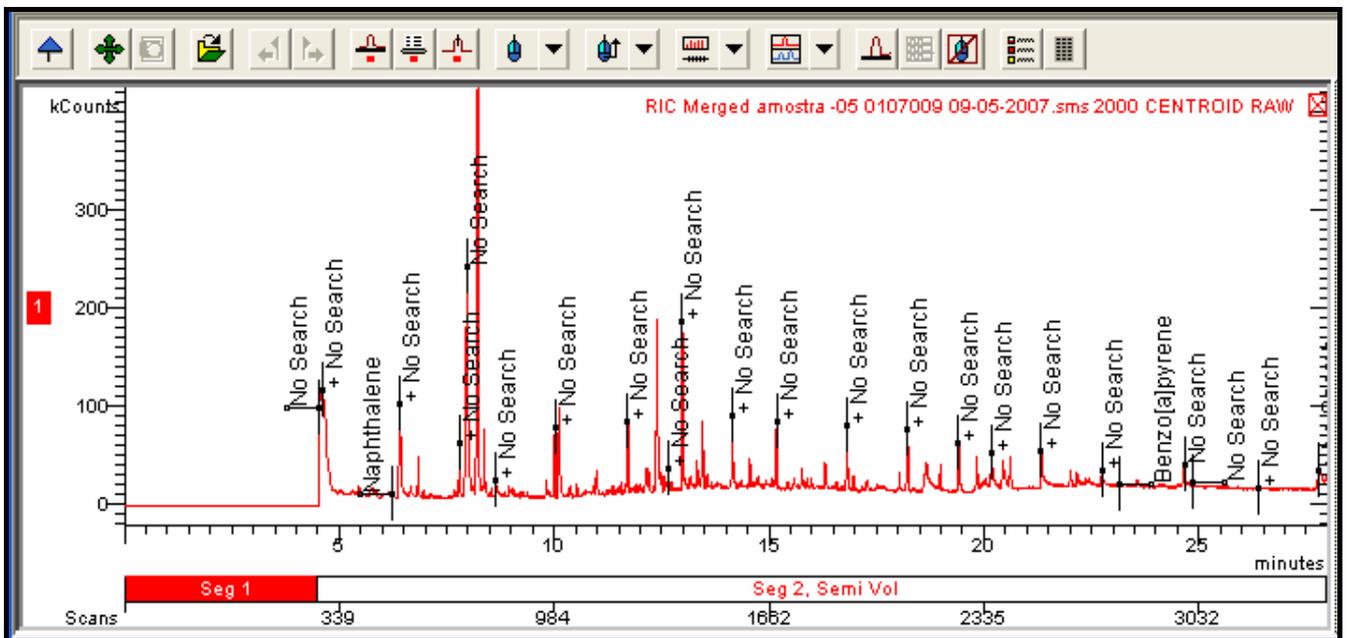
**FIGURA 25:** Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em Soxhlet.

A Figura 26 mostra o cromatograma obtido na análise do solo contaminado utilizando extração em microondas.



**FIGURA 26:** Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em microondas.

A Figura 27 mostra o cromatograma obtido na análise do solo contaminado utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100).



**FIGURA 27:** Cromatograma da amostra de solo contaminada, realizada em CG/EM no modo “full scan”, utilizando extração em extrator acelerado com solventes (ASE 100).

Os cromatogramas das Figuras 24 a 27 estão apresentados em modo “full scan” e os íons característicos monitorados e utilizados para a quantificação estão apresentados na Tabela 17 e os espectros de massas estão no ANEXO III.

### 4.3 Avaliação do método proposto

#### 4.3.1 Linearidade

##### 4.3.1.1 Linearidade para análise de PCB's

A linearidade dos PCB's foi estudada utilizando-se as curvas de calibração analítica ( $y = ax + b$ ) em 6 níveis de concentração ( $0,008 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,14 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Na Tabela 18 apresentam-se as equações de regressão linear e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) das curvas de calibração analítica dos 8 PCB's estudados.

**Tabela 18:** Equações de regressão linear ( $y = \text{área cromatográfica}$  e  $x = \text{concentração}$ ) e  $r^2$  (coeficiente de correlação) para os PCBs estudados.

| PCB's                                      | Equação de regressão linear | $r^2$ |
|--|-----------------------------|-------|
| 2- Clorobifenila                           | $y = 3169,04 x + 15,78$     | 0,998 |
| 2,3-Diclorobifenila                        | $y = 43322,00 x + 46,01$    | 0,999 |
| 2,4,5-Triclorobifenila                     | $y = 55506,00 x - 54,87$    | 0,999 |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila               | $y = 57029,00 x - 69,27$    | 0,999 |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila             | $y = 54312,00 x - 36,26$    | 0,999 |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila           | $y = 56857,00 x - 41,30$    | 0,999 |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila        | $y = 86376,00 x - 65,00$    | 0,999 |
| 2,2',3,3',4,5',6,6' -<br>Octaclorobifenila | $y = 77647,00 x - 56,93$    | 0,999 |

### 4.3.1.2 Linearidade para análise de HPA's

A linearidade dos HPA's foi estudada utilizando-se as curvas de calibração analítica ( $y = ax$ ) em 10 níveis de concentração ( $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Na Tabela 19 estão apresentados as equações de regressão linear e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) das curvas de calibração analítica dos 16 HPA's estudados.

**Tabela 19:** Equações de regressão linear ( $y = \text{área cromatográfica}$  e  $x = \text{concentração}$ ) e  $r^2$  (coeficiente de correlação) para os HPAs estudados.

| HPA's                      | Equação de regressão linear | $r^2$ |
|----------------------------|-----------------------------|-------|
| Naftaleno                  | $y = 3,5419 x$              | 0,999 |
| Acenaftileno               | $y = 3,4256 x$              | 0,998 |
| Acenafteno                 | $y = 2,6551 x$              | 0,999 |
| Fluoreno                   | $y = 4,2777 x$              | 0,999 |
| Fenantreno-d10 (Surrogate) | $y = 3,0177 x$              | 0,996 |
| Fenantreno                 | $y = 3,2524 x$              | 0,998 |
| Antraceno                  | $y = 3,2956 x$              | 0,998 |
| Fluoranteno                | $y = 3,2988 x$              | 0,999 |
| Pyreno                     | $y = 3,3681 x$              | 0,999 |
| 1,2-Benzoantraceno         | $y = 3,1779 x$              | 0,997 |
| Criseno                    | $y = 3,1524 x$              | 0,999 |
| Benzo(b)fluoranteno        | $y = 3,3528 x$              | 0,998 |
| Benzo(k)fluoranteno        | $y = 4,6857 x$              | 0,997 |
| Benzo(a)pireno             | $y = 3,3013 x$              | 0,999 |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno   | $y = 2,2578 x$              | 0,993 |
| 1,12-Benzoperileno         | $y = 2,5421 x$              | 0,995 |
| Indeno(1,2,3-C)pireno      | $y = 2,3121 x$              | 0,991 |

De acordo com as Tabelas 18 e 19 as curvas de calibração analítica para os PCB's e HPA's, respectivamente, apresentaram resposta linear no intervalo de concentração entre 0,008  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para os PCB's e 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 10,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para os HPA's. Ambos apresentaram coeficiente de correlação ( $r^2$ ) superior a 0,99, como é recomendado pela *IUPAC* (International Union of pure and Applied Chemistry) (LANÇAS, 2004).

Os coeficientes de correlação demonstram que a resposta do detector de captura de elétrons (CG/  $\mu$ -DCE) e o detector de massas (CG/EM) nos intervalos de concentração estudados estão de acordo com os valores encontrados na literatura que variam de 0,9871 a 0,9984 para os PCB's (CRESPO, *e col.*, 2005) e 0,992 a 1,000 para os HPA's (HELALEH, *e col.*, 2005).

### **4.3.2 Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)**

#### **4.3.2.1 Limite de Detecção (LD)**

O limite de detecção de um analito é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. O estudo de LD foi realizado com base na relação de 3 vezes o ruído da linha de base e calculado conforme equação 1 (ANVISA, 2003):

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC}$$

Onde:  $DP_a$  é o desvio padrão do intercepto com o eixo y

IC é a inclinação da curva de calibração.

#### **4.3.2.2 Limite de Quantificação (LQ)**

O limite de quantificação de um analito é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis, sob as condições

experimentais estabelecidas. O estudo de LQ foi realizado com base na relação de 10 vezes o ruído da linha de base e calculado conforme equação 2 (ANVISA, 2003):

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:  $DP_a$  é o desvio padrão do intercepto com o eixo y

IC é a inclinação da curva de calibração.

Os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 20 para os PCB's estudados e na Tabela 21 para os HPA's estudados.

**Tabela 20:** Limite de detecção e quantificação para os PCB's estudados.

| PCB's                                   | LD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) |
|---|------------------------------|------------------------------|
| 2- Clorobifenila                        | 1,1                          | 3,7                          |
| 2,3-Diclorobifenila                     | 1,5                          | 5,0                          |
| 2,4,5-Triclorobifenila                  | 2,5                          | 8,2                          |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila            | 3,2                          | 10,7                         |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila          | 3,5                          | 11,8                         |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila        | 4,1                          | 13,8                         |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila     | 5,3                          | 17,8                         |
| 2,2',3,3',4,5',6,6' – Octaclorobifenila | 3,9                          | 13,1                         |

**Tabela 21:** Limite de detecção e quantificação para os HPA's estudados.

| HPA's                      | LD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Naftaleno                  | 7,6                          | 25,4                         |
| Acenaftileno               | 7,9                          | 26,3                         |
| Acenafteno                 | 10,2                         | 33,9                         |
| Fluoreno                   | 6,3                          | 21,0                         |
| Fenantreno-d10 (Surrogate) | 8,9                          | 29,8                         |
| Fenantreno                 | 8,3                          | 27,7                         |
| Antraceno                  | 8,2                          | 27,3                         |
| Fluoranteno                | 8,2                          | 27,3                         |
| Pyreno                     | 8,0                          | 26,7                         |
| 1,2-Benzoantraceno         | 8,5                          | 28,3                         |
| Criseno                    | 8,6                          | 28,5                         |
| Benzo(b)fluoranteno        | 8,0                          | 26,8                         |
| Benzo(k)fluoranteno        | 5,8                          | 19,2                         |
| Benzo(a)pireno             | 8,2                          | 27,3                         |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno   | 11,9                         | 39,9                         |
| 1,12-Benzoperileno         | 10,6                         | 35,4                         |
| Indeno(1,2,3-C)pireno      | 11,7                         | 38,9                         |

### 4.3.3 Intervalo de confiança (IC)

O intervalo de confiança de 95% foi calculado de acordo com a expressão abaixo:  
(equação 3)

$$\bar{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

**Tabela 22:** Intervalo de confiança com 95% de confiança para os PCB's estudados.

| PCB's                                   | Ext. Soxhlet<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ | Ext. Microondas<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ | Ext. ASE<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ |
|---|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| 2- Clorobifenila                        | 74,9 ± 5,0                           | 61,8 ± 4,3                              | 92,2 ± 2,0                       |
| 2,3-Diclorobifenila                     | 107,9 ± 7,7                          | 83,4 ± 4,3                              | 95,9 ± 1,6                       |
| 2,4,5-Triclorobifenila                  | 97,2 ± 4,1                           | 75,2 ± 3,1                              | 96,3 ± 1,9                       |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila            | 106,0 ± 4,1                          | 76,9 ± 2,0                              | 96,4 ± 2,8                       |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila          | 101,7 ± 3,1                          | 93,0 ± 3,3                              | 98,5 ± 3,3                       |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila        | 108,7 ± 3,2                          | 105,9 ± 3,5                             | 99,3 ± 2,9                       |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila     | 108,4 ± 5,6                          | 109,5 ± 4,7                             | 101,1 ± 2,7                      |
| 2,2',3,3',4,5',6,6' - Octaclorobifenila | 106,5 ± 4,1                          | 109,1 ± 2,9                             | 99,6 ± 2,6                       |

**Tabela 23:** Intervalo de confiança com 95% de confiança para os HPA's estudados.

| HPA's                      | Ext. Soxhlet<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ | Ext. Microondas<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ | Ext. ASE<br>$\bar{X} \pm IC (%)$ |
|----------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| Naftaleno                  | 65,1 ± 1,4                           | 62,8 ± 4,7                              | 57,2 ± 2,4                       |
| Acenaftileno               | 79,3 ± 2,4                           | 58,5 ± 3,2                              | 73,2 ± 2,4                       |
| Acenafteno                 | 75,1 ± 2,1                           | 63,4 ± 4,6                              | 72,9 ± 1,7                       |
| Fluoreno                   | 83,7 ± 1,4                           | 68,5 ± 6,7                              | 74,2 ± 2,4                       |
| Fenantreno-d10 (Surrogate) | 90,7 ± 2,1                           | 85,5 ± 1,7                              | 89,0 ± 3,2                       |
| Fenantreno                 | 84,7 ± 1,9                           | 83,1 ± 2,0                              | 90,6 ± 1,7                       |
| Antraceno                  | 87,8 ± 1,3                           | 82,4 ± 2,1                              | 90,8 ± 3,0                       |
| Fluoranteno                | 87,0 ± 1,4                           | 57,8 ± 4,7                              | 82,6 ± 1,5                       |
| Pireno                     | 93,0 ± 1,9                           | 61,6 ± 3,8                              | 84,8 ± 2,4                       |
| 1,2-Benzoantraceno         | 78,9 ± 2,5                           | 85,7 ± 2,5                              | 94,1 ± 1,7                       |
| Criseno                    | 68,4 ± 3,0                           | 83,7 ± 4,1                              | 93,4 ± 1,6                       |
| Benzo(b)fluoranteno        | 89,9 ± 1,5                           | 87,1 ± 2,2                              | 92,5 ± 2,3                       |
| Benzo(k)fluoranteno        | 88,8 ± 1,7                           | 86,3 ± 1,3                              | 92,4 ± 1,5                       |
| Benzo(a)pireno             | 90,2 ± 1,5                           | 85,3 ± 1,8                              | 87,0 ± 3,3                       |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno   | 91,2 ± 4,0                           | 82,8 ± 1,2                              | 88,4 ± 1,9                       |
| 1,12-Benzoperileno         | 93,6 ± 1,6                           | 86,1 ± 2,4                              | 92,9 ± 1,7                       |
| Indeno(1,2,3-C)pireno      | 84,0 ± 1,3                           | 83,7 ± 3,3                              | 90,9 ± 2,8                       |

#### 4.3.4 Taxa de recuperação

A recuperação mede a eficiência do procedimento de extração de um método analítico dentro de um limite de variação. Valores de recuperação próximos de 100% são desejáveis, porém admite-se valores menores desde que a recuperação seja precisa e exata (ANVISA, 2003).

##### 4.3.4.1 Taxa de recuperação para os 8 PCB's estudados

A amostra de solo foi contaminada com uma quantidade conhecida de PCB's e procedeu-se a rota analítica descrita no item 3.8, calculou-se a taxa de recuperação conforme a equação 4, os resultados estão na Tabela 24.

$$\text{Taxa de recuperação (\%)} = \frac{C_1 \times 100}{C_2} \quad (\text{equação 4})$$

Onde:  $C_1$  é a concentração obtida na análise

$C_2$  é a concentração teórica

**Tabela 24:** Taxa de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para os PCB's estudados (nível de adição de 0,06 µg mL<sup>-1</sup>) de cada congêneres, com n = 10 para todos os casos.

| PCB's                                   | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) |
|---|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
|   | Extração em Soxhlet     |         | Extração em Microondas  |         | Extração em ASE         |         |
| 2- Clorobifenila                        | 74,9                    | 9,3     | 61,8                    | 9,7     | 92,2                    | 3,1     |
| 2,3-Diclorobifenila                     | 107,9                   | 9,9     | 83,4                    | 7,3     | 95,9                    | 2,3     |
| 2,4,5-Triclorobifenila                  | 97,2                    | 6,0     | 75,2                    | 5,7     | 96,3                    | 2,8     |
| 2,2',4,4'-Tetraclorobifenila            | 106,0                   | 5,5     | 76,9                    | 3,6     | 96,4                    | 4,0     |
| 2,2',3',4,6-Pentaclorobifenila          | 101,7                   | 4,2     | 93,0                    | 4,9     | 98,5                    | 4,7     |
| 2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenila        | 108,7                   | 4,0     | 105,9                   | 4,6     | 99,3                    | 4,1     |
| 2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenila     | 108,4                   | 7,2     | 109,5                   | 6,0     | 101,1                   | 4,3     |
| 2,2',3,3',4,5',6,6' - Octaclorobifenila | 106,5                   | 5,4     | 109,1                   | 3,8     | 99,6                    | 3,7     |

#### **4.3.4.2 Taxa de recuperação para os 16 HPA's estudados**

A amostra de solo foi contaminada com uma quantidade conhecida de HPA's e procedeu-se a rota analítica descrita no item 3.8, calculou-se a taxa de recuperação conforme a equação 4, os resultados estão na Tabela 25.

**Tabela 25:** Taxa de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para os HPA's estudados (nível de adição de 0,6 µg mL<sup>-1</sup>) com n = 10 para todos os casos.

| HPA's                      | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) | Taxa de recuperação (%) | RSD (%) |
|----------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
|                            | Extração em Soxhlet     |         | Extração em Microondas  |         | Extração em ASE         |         |
| Naftaleno                  | 65,1                    | 3,0     | 62,8                    | 10,5    | 57,2                    | 5,9     |
| Acenaftileno               | 79,3                    | 4,2     | 58,5                    | 7,7     | 73,2                    | 4,7     |
| Acenafteno                 | 75,1                    | 3,8     | 63,4                    | 10,2    | 72,9                    | 3,2     |
| Fluoreno                   | 83,7                    | 2,4     | 68,5                    | 13,6    | 74,2                    | 4,5     |
| Fenantreno-d10 (Surrogate) | 90,7                    | 3,3     | 85,5                    | 2,7     | 89,0                    | 5,0     |
| Fenantreno                 | 84,7                    | 3,2     | 83,1                    | 3,3     | 90,6                    | 2,6     |
| Antraceno                  | 87,8                    | 2,1     | 82,4                    | 3,7     | 90,8                    | 4,6     |
| Fluoranteno                | 87,0                    | 2,2     | 57,8                    | 11,4    | 82,6                    | 2,5     |
| Pyreno                     | 93,0                    | 2,8     | 61,6                    | 8,6     | 84,8                    | 3,9     |
| 1,2-Benzoantraceno         | 78,9                    | 4,4     | 85,7                    | 4,1     | 94,1                    | 2,5     |
| Criseno                    | 68,4                    | 6,1     | 83,7                    | 6,9     | 93,4                    | 2,4     |
| Benzo(b)fluoranteno        | 89,9                    | 2,4     | 87,1                    | 3,5     | 92,5                    | 3,5     |
| Benzo(k)fluoranteno        | 88,8                    | 2,7     | 86,3                    | 2,2     | 92,4                    | 2,3     |
| Benzo(a)pireno             | 90,2                    | 2,4     | 85,3                    | 2,9     | 87,0                    | 5,3     |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno   | 91,2                    | 6,1     | 82,8                    | 2,0     | 88,4                    | 3,1     |
| 1,12-Benzoperileno         | 93,6                    | 2,4     | 86,1                    | 3,9     | 92,9                    | 2,6     |
| Indeno(1,2,3-C)pireno      | 84,0                    | 2,1     | 83,7                    | 5,5     | 90,9                    | 4,2     |

#### 4.4 Comparação dos resultados de extração com o Log $K_{o/w}$ de cada classe homóloga de PCBs estudado

Foi comparado os resultados das médias de extração de cada PCB de cada tipo de extração estudado com o coeficiente de partição octanol/água (Log  $K_{o/w}$ ) de cada classe homóloga de PCB conforme Tabela 31 do ANEXO II.

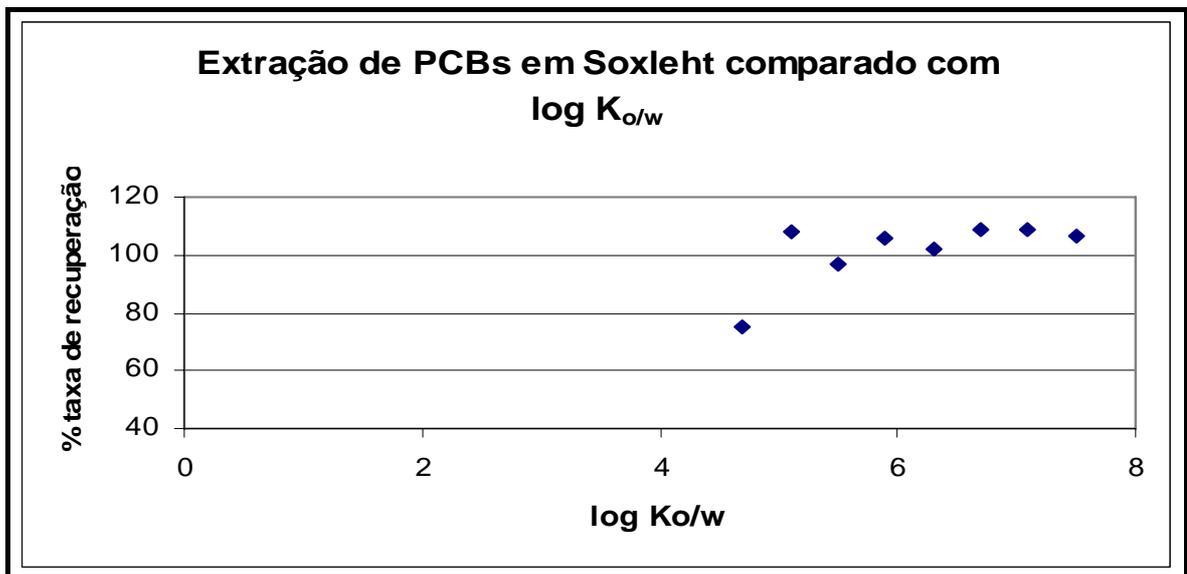


FIGURA 28: Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em Soxhlet dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{o/w}$ ).

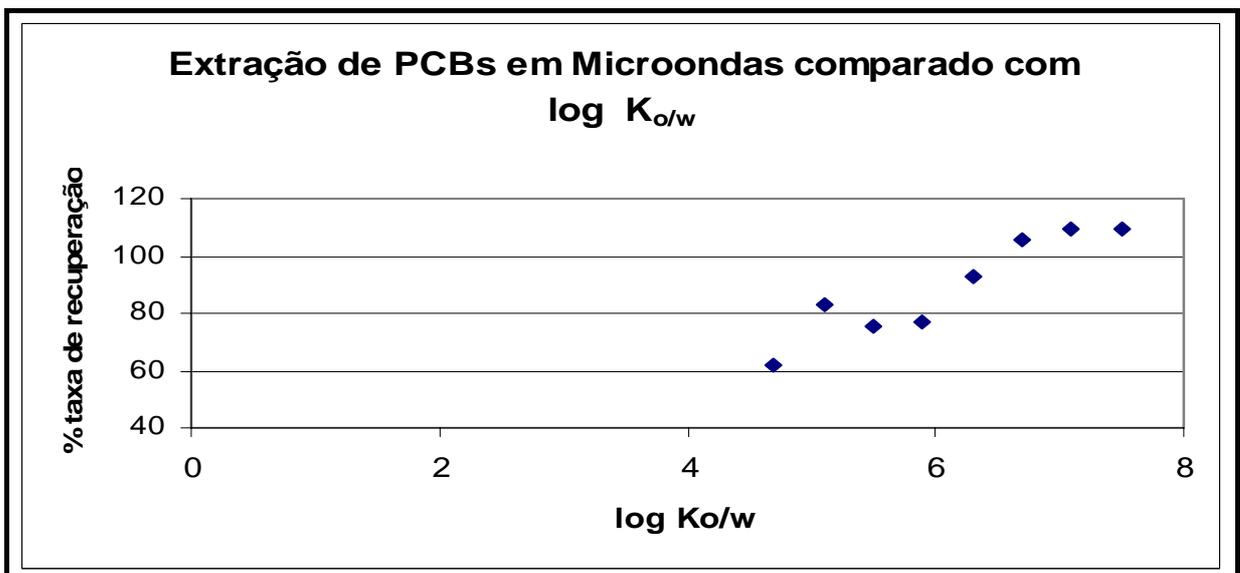
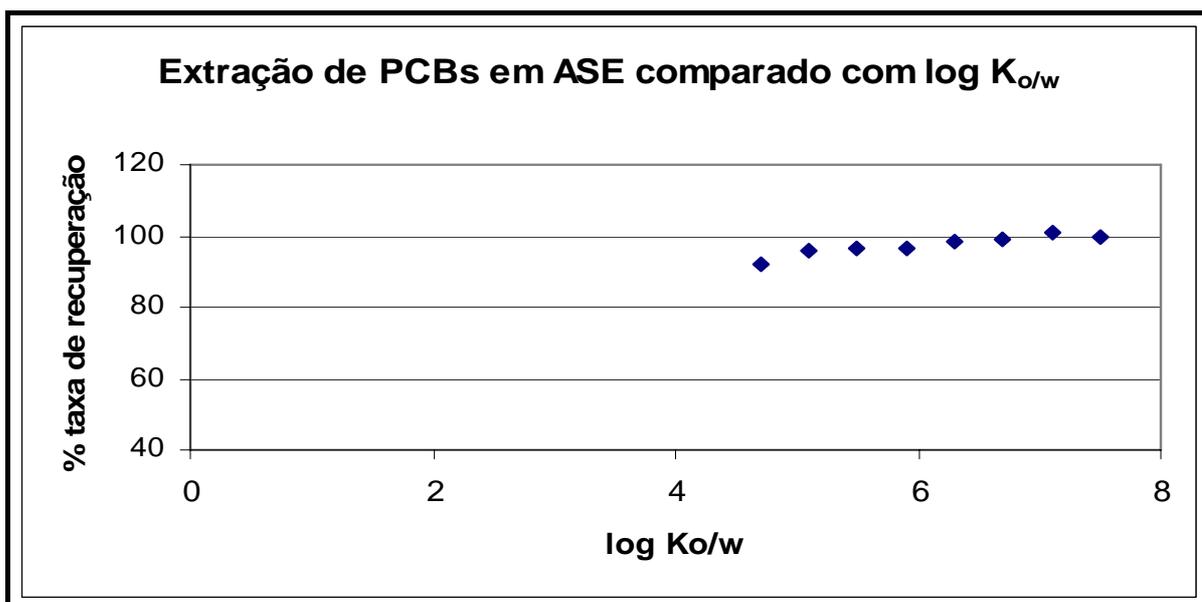


FIGURA 29: Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em microondas dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{o/w}$ ).



**FIGURA 30:** Gráfico de comparação entre a taxa de recuperação em ASE dos PCBs estudados com o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{o/w}$ ).

Através dos gráficos das Figuras 28, 29 e 30 percebemos que conforme aumenta o número de átomos na molécula de PCB existe uma tendência de melhores resultados na taxa de extração. A Extração utilizando o ASE (Figura 30) podemos observar que os resultados de extração são quase constantes, quando comparado com as outras duas técnicas de extração testadas neste trabalho.

#### 4.5 Análise Estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ou Anova, de *Analysis of variance*) utilizando delineamento em blocos casualizados a dois critérios de classificação (*Two way Anova*) e teste de Tukey para comparação entre as médias, para determinar diferenças significativas entre os procedimentos de extração (CALLEGARI-JACQUES, 2003).

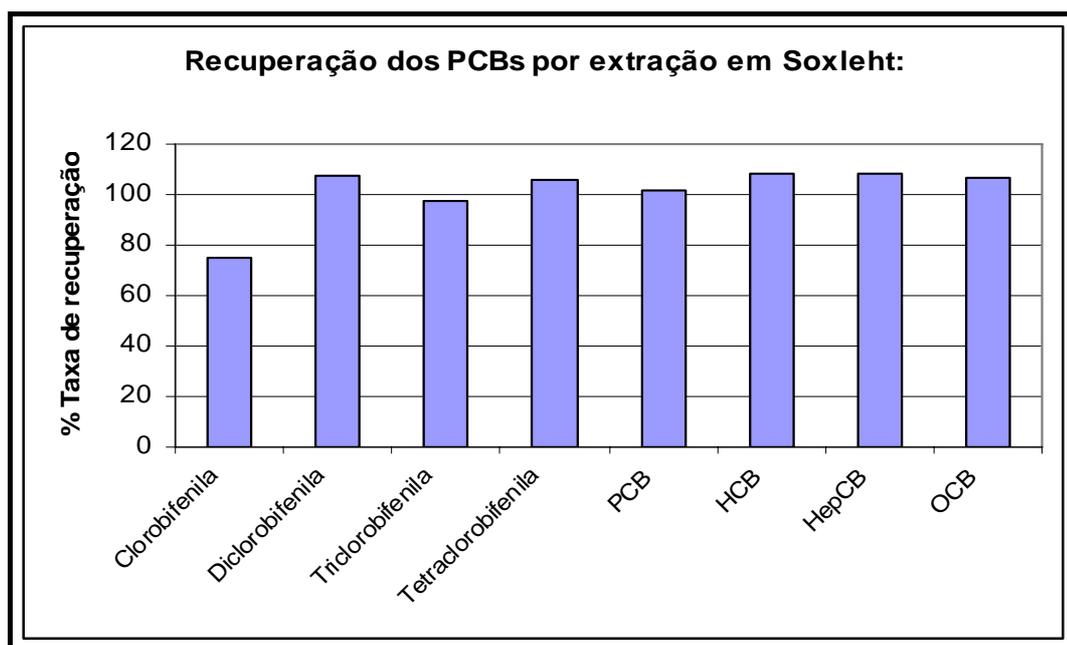
### 4.5.1 Análise Estatística para as 3 técnicas de extração de PCBs

**Tabela 26:** Análise de Variância para as 3 técnicas de extração de PCBs.

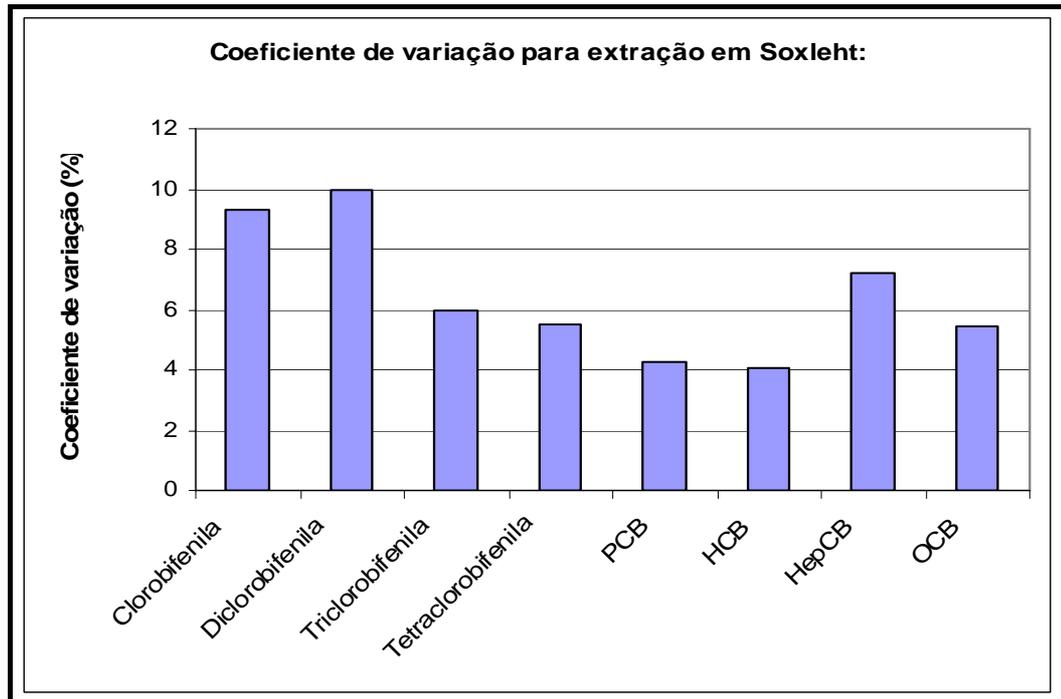
| Fonte de variação        | SQ     | GL | QM    | F <sub>cal.</sub> | F <sub>0,05</sub>               | Conclusão                  |
|--------------------------|--------|----|-------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Entre tratamentos        | 605,8  | 2  | 302,9 | 3,91              | F <sub>0,05; 2; 14</sub> = 3,74 | Há diferença significativa |
| Entre blocos (compostos) | 2112,9 | 7  | 301,8 | 3,89              | F <sub>0,05; 7; 14</sub> = 2,76 | Há diferença significativa |
| Resíduo                  | 1085,7 | 14 | 77,6  |                   |                                 |                            |
| Total                    | 3804,3 | 23 |       |                   |                                 |                            |

**Tabela 27:** Teste de Tukey para as 3 técnicas de extração de PCBs.

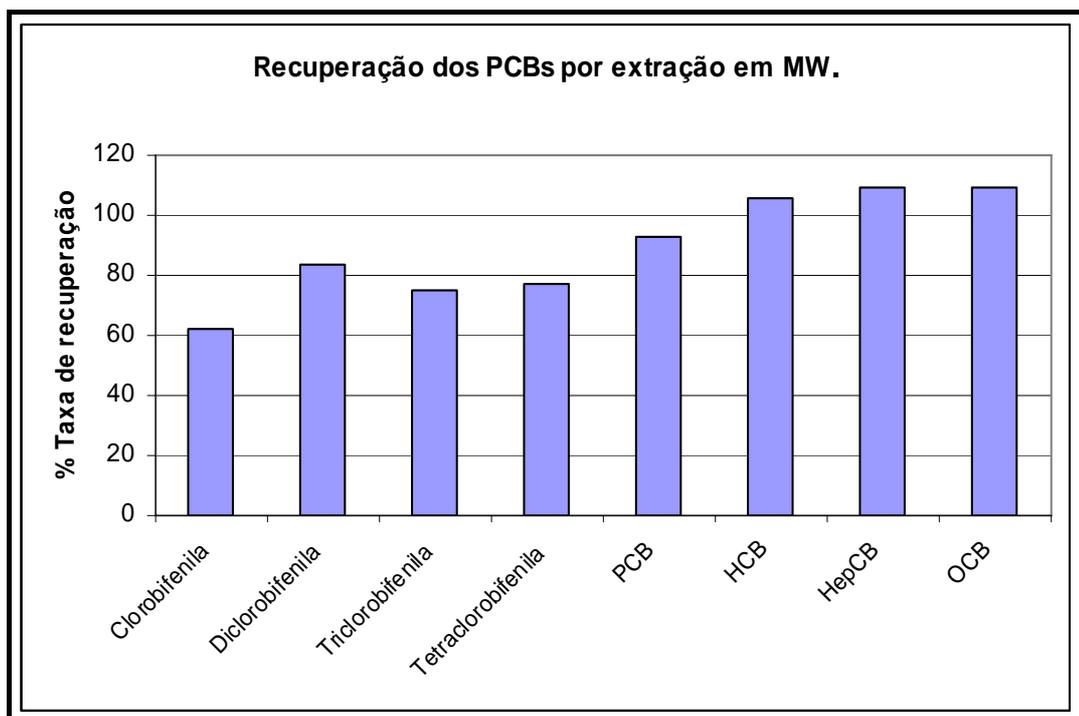
| Teste de Tukey |                                 |                                 |            |                    |                          |                    |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| Tratamento     | Soxleht                         | ASE                             | MW         |                    |                          |                    |
| Média          | 101,4                           | 97,4                            | 89,3       |                    |                          |                    |
| n              | 8                               | 8                               | 8          |                    |                          |                    |
| Comparação     | M <sub>A</sub> - M <sub>B</sub> | n <sub>A</sub> ; n <sub>B</sub> | EP (Tukey) | q <sub>calc.</sub> | q <sub>0,05; 3; 14</sub> |                    |
| Soxleht x MW   | 12,1                            | 8; 8                            | 3,11       | 3,89               | 3,70                     | Médias diferem     |
| Soxleht x ASE  | 4                               | 8; 8                            | 3,11       | 1,28               | 3,70                     | Médias não diferem |
| ASE x MW       | 8,1                             | 8; 8                            | 3,11       | 2,60               | 3,70                     | Médias não diferem |



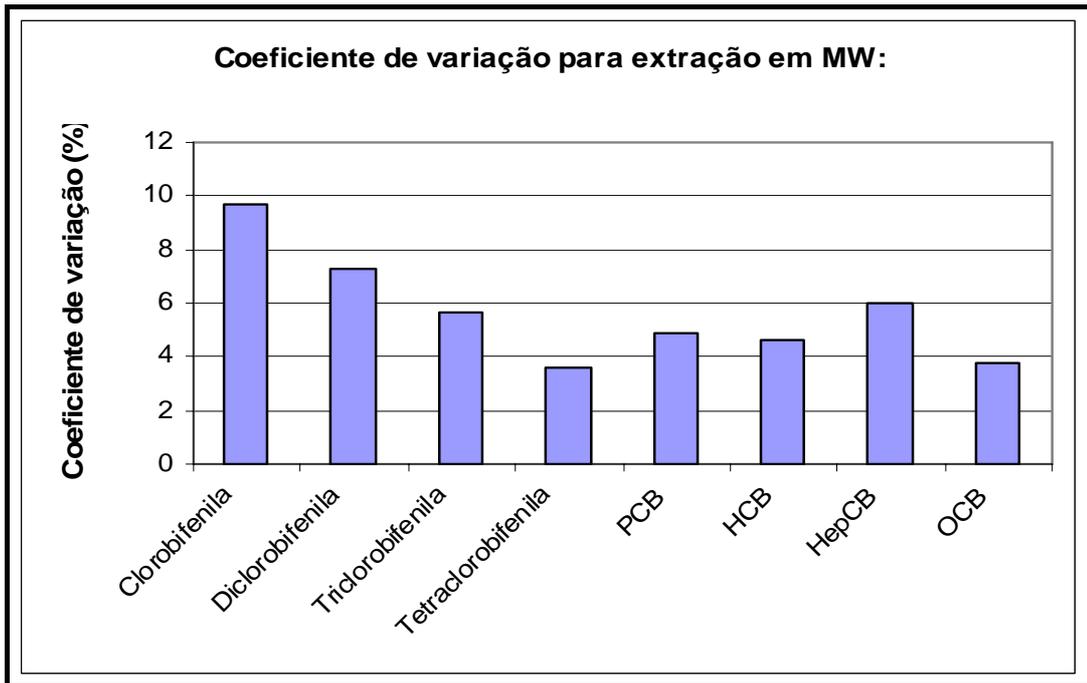
**FIGURA 31:** Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em Soxleht.



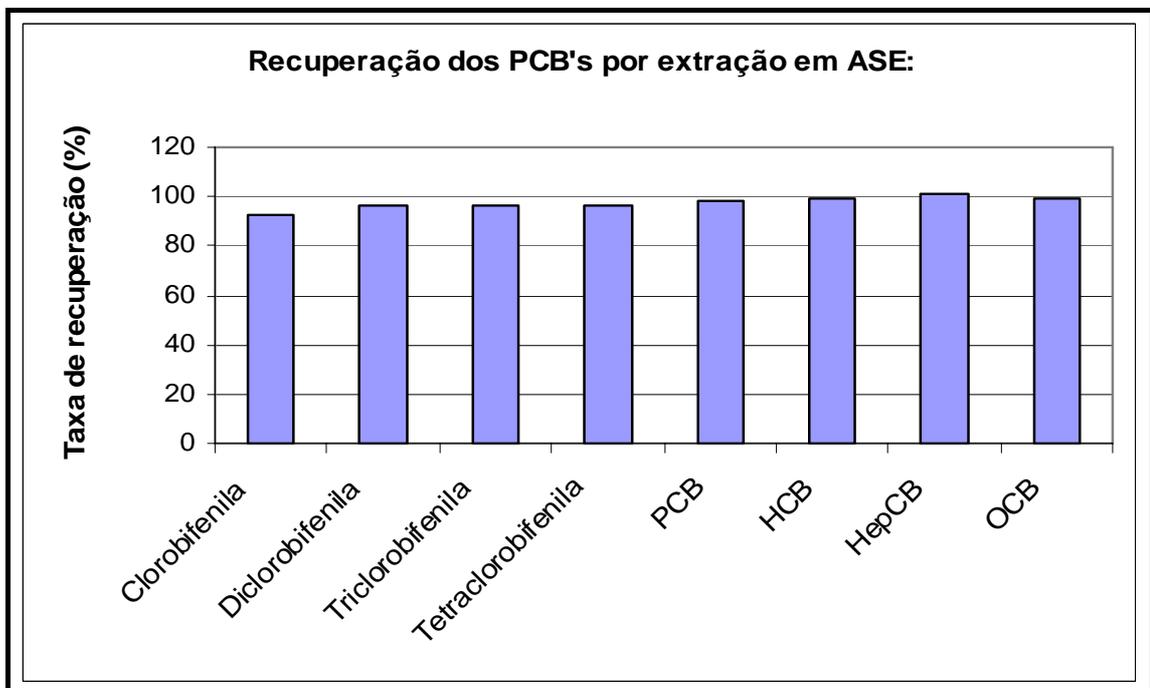
**FIGURA 32:** Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada PCB estudado por a extração em Soxhlet.



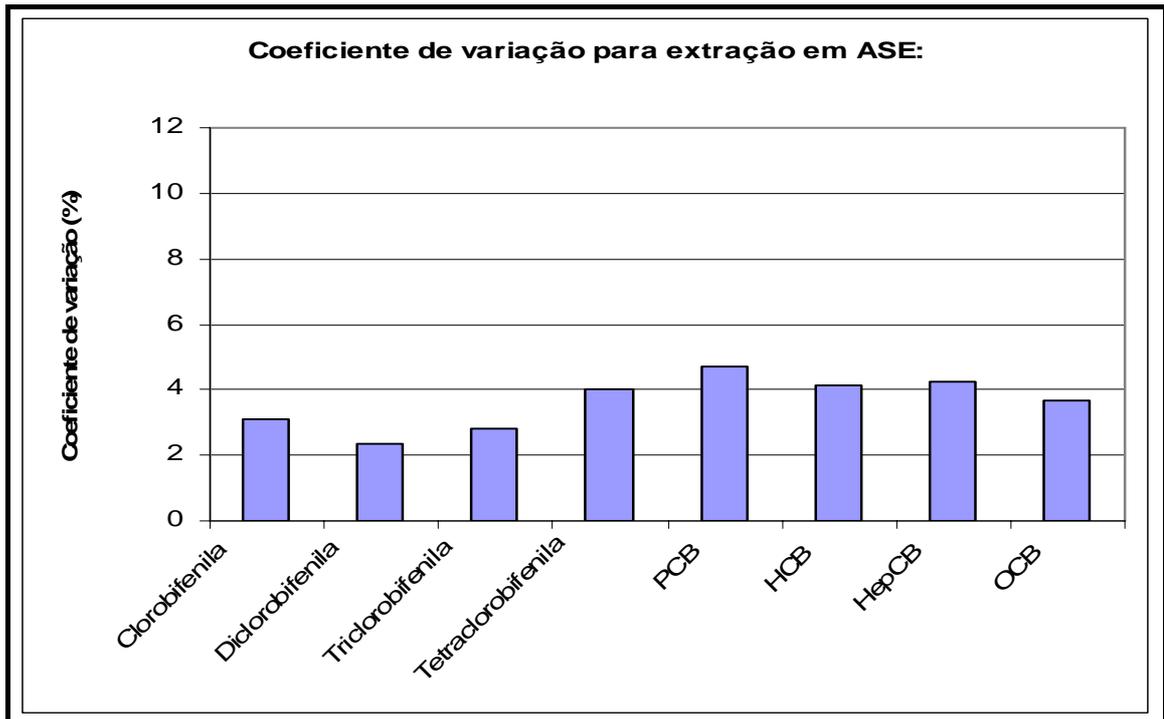
**FIGURA 33:** Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em Microondas.



**FIGURA 34:** Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada PCB estudado por a extração em Microondas.



**FIGURA 35:** Gráfico da taxa de recuperação de cada PCB estudado por extração em ASE.



**FIGURA 36:** Gráfico do coeficiente de variação para cada PCB estudado por a extração em ASE.

Podemos observar que o coeficiente de variação da extração utilizando ASE é menor para todos os PCBs estudados e a taxa de recuperação se mantém estável para todos os PCBs, demonstrando que a extração utilizando ASE é melhor que as demais técnicas estudadas neste trabalho.

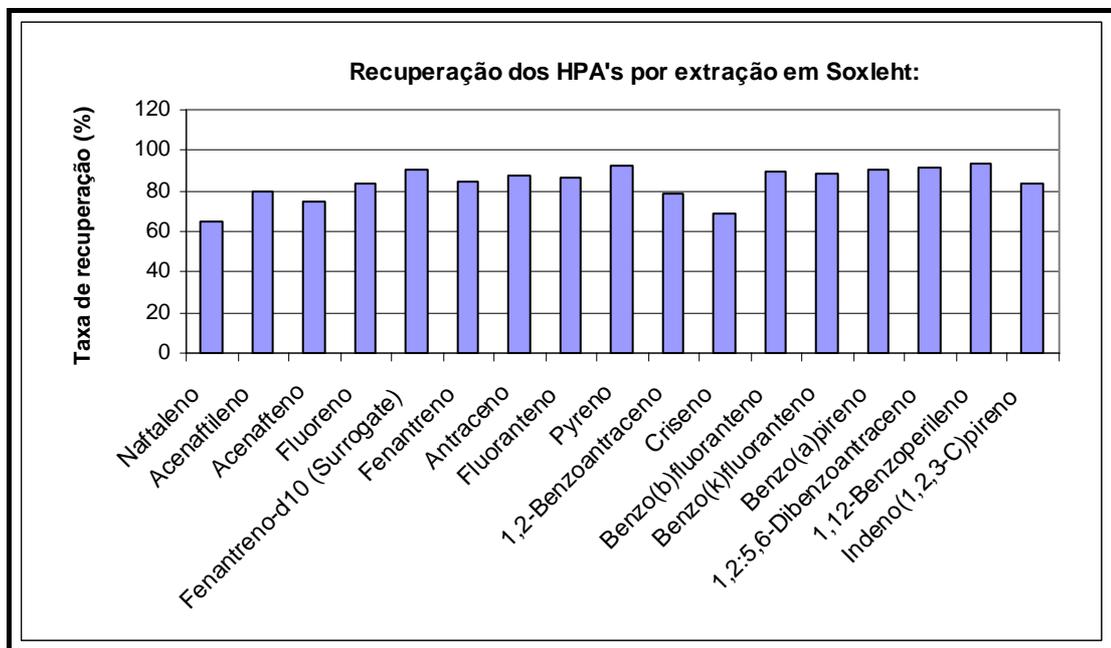
### 4.5.2 Análise Estatística para as 3 técnicas de extração de HPAs

**Tabela 28:** Análise de Variância para as 3 técnicas de extração de HPAs.

| Fonte de variação        | SQ     | GL | QM    | F <sub>cal.</sub> | F <sub>0,05</sub>                | Conclusão                  |
|--------------------------|--------|----|-------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Entre tratamentos        | 720,0  | 2  | 360,0 | 8,09              | F <sub>0,05; 2; 32</sub> = 3,29  | Há diferença significativa |
| Entre blocos (compostos) | 3405,1 | 16 | 212,8 | 4,78              | F <sub>0,05; 16; 32</sub> = 1,97 | Há diferença significativa |
| Resíduo                  | 1424,2 | 32 | 44,5  |                   |                                  |                            |
| Total                    | 5549,2 | 50 |       |                   |                                  |                            |

**Tabela 29:** Teste de Tukey para as 3 técnicas de extração de HPAs.

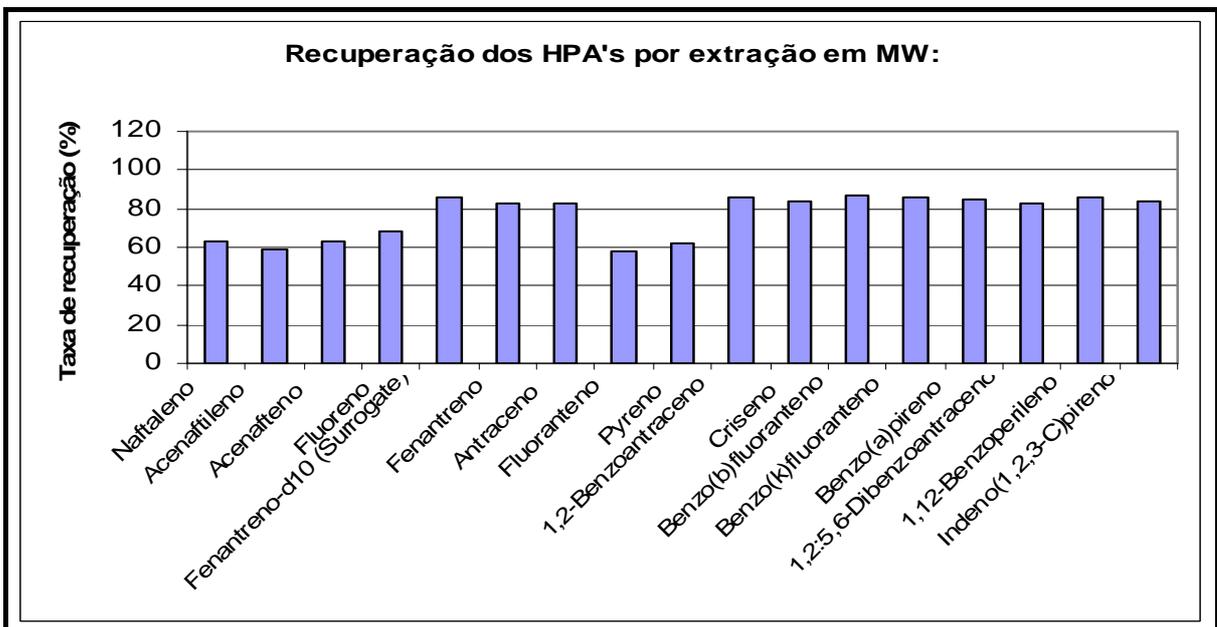
| Teste de Tukey |                                 |                                 |            |                    |                          |                    |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| Tratamento     | ASE                             | Soxleht                         | MW         |                    |                          |                    |
| Média          | 85,1                            | 84,2                            | 76,7       |                    |                          |                    |
| n              | 17                              | 3                               | 17         |                    |                          |                    |
| Comparação     | M <sub>A</sub> – M <sub>B</sub> | n <sub>A</sub> ; n <sub>B</sub> | EP (Tukey) | q <sub>calc.</sub> | Q <sub>0,05; 3; 32</sub> |                    |
| ASE x MW       | 8,382353                        | 17; 17                          | 1,62       | 5,18               | 3,49                     | Médias diferem     |
| ASE x Soxleht  | 0,900588                        | 17; 17                          | 1,62       | 0,56               | 3,49                     | Médias não diferem |
| Soxleht x MW   | 7,481765                        | 17; 17                          | 1,62       | 4,62               | 3,49                     | Médias diferem     |



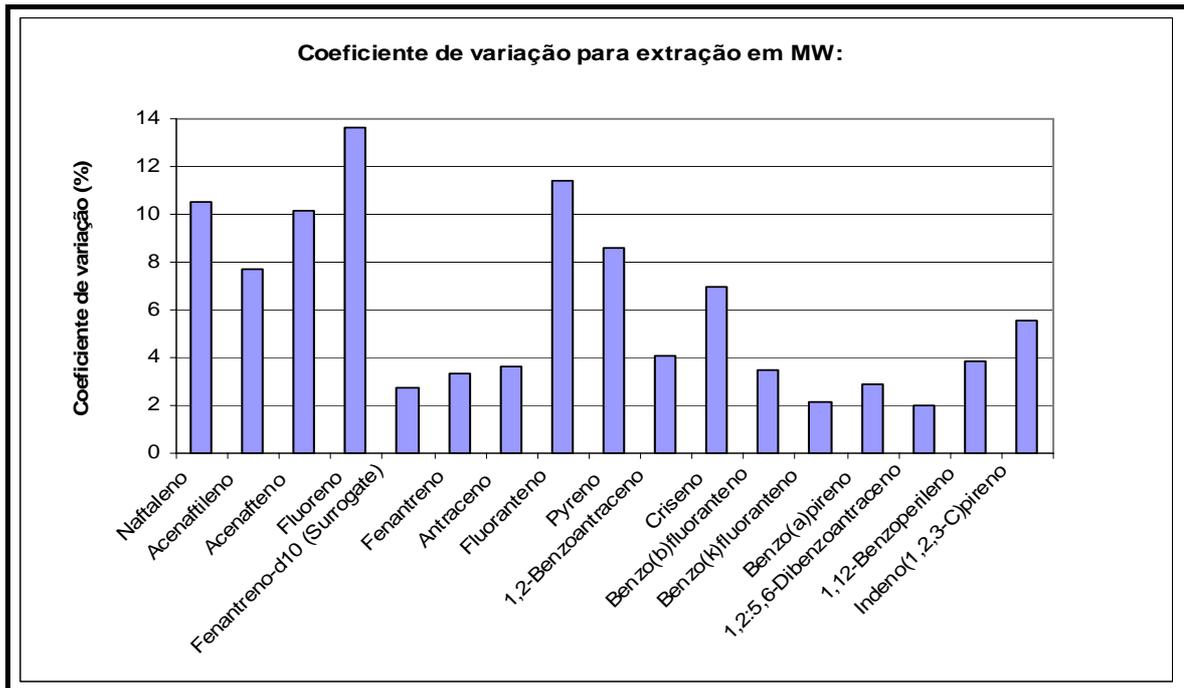
**FIGURA 37:** Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em Soxhlet.



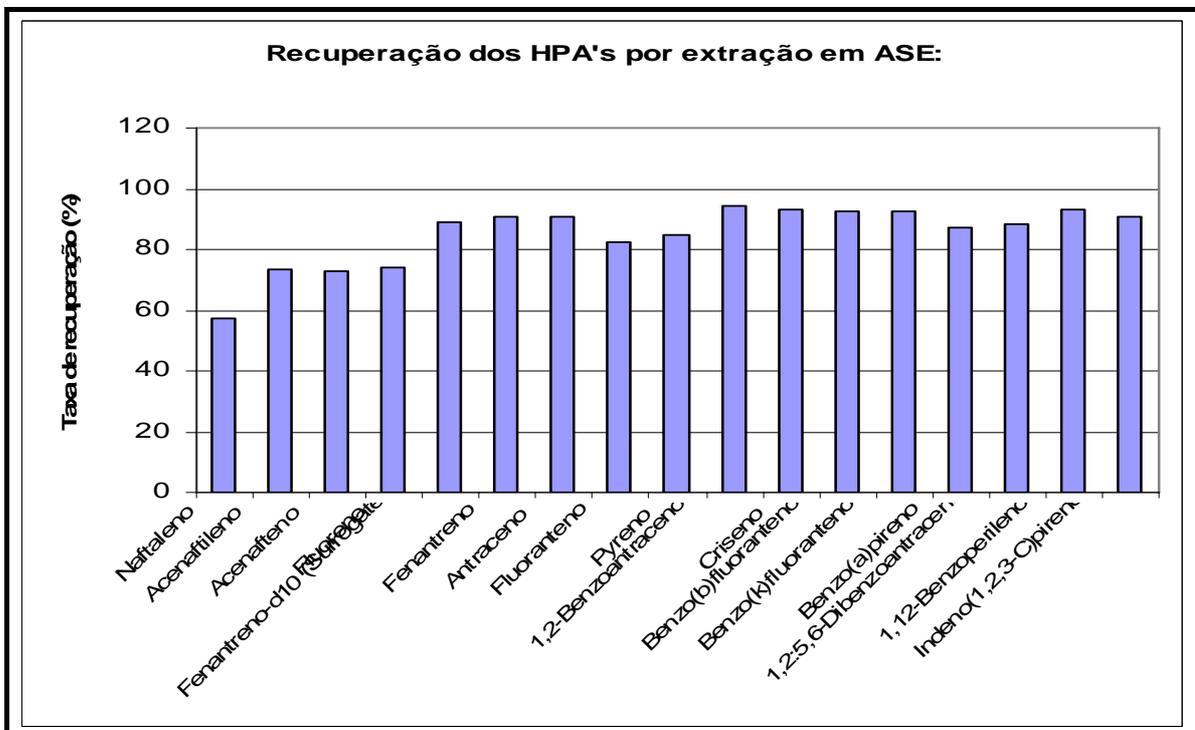
**FIGURA 38:** Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por a extração em Soxhlet.



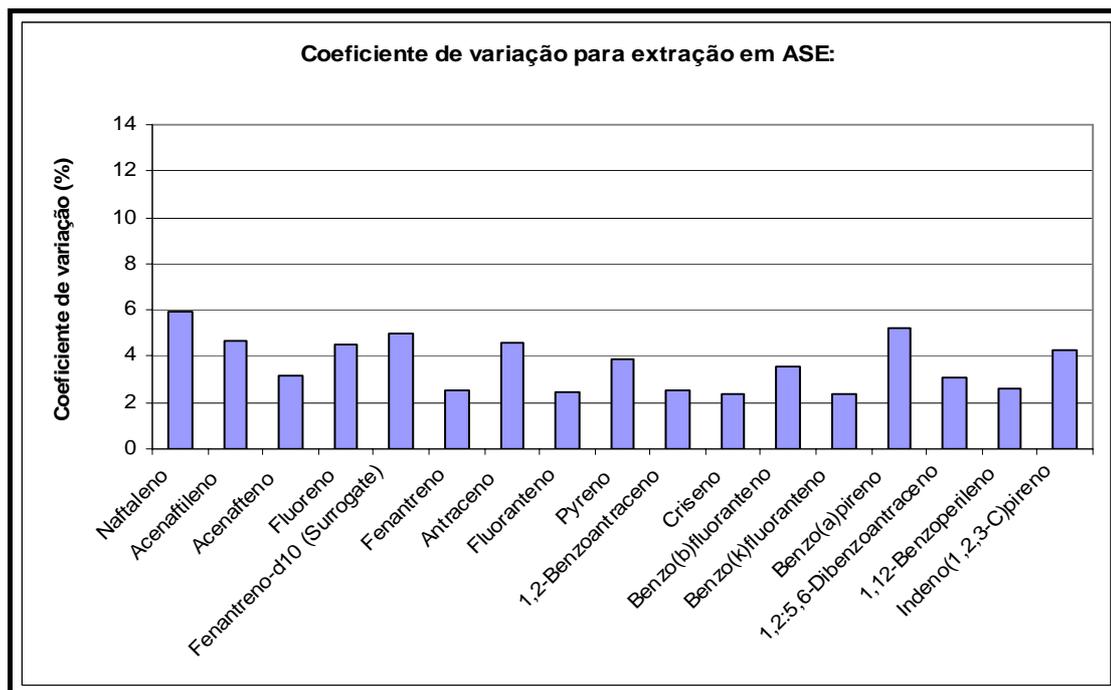
**FIGURA 39:** Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em Microondas.



**FIGURA 40:** Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por a extração em Microondas.



**FIGURA 41:** Gráfico da taxa de recuperação de cada HPA estudado por extração em ASE.



**FIGURA 42:** Gráfico do coeficiente de variação (RSD) para cada HPA estudado por a extração em ASE.

## 4.6 Discussão dos resultados:

### 4.6.1 Discussão dos resultados de PCB's

A curva analítica de multi-nível para a análise dos 8 PCB's foi construída com a metodologia de padronização externa. A análise dos compostos foi realizada utilizando a faixa linear da curva analítica. A faixa de concentração em estudo foi apropriada para os níveis encontrados no meio ambiente.

A separação dos 8 PCB's foi realizada em 36 minutos, o range de linearidade das curvas analíticas foi de  $0,008 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ , o coeficiente de correlação foi  $\geq 0,998$  para todos os PCB's analisados. Os valores de limite de detecção e limite de quantificação vão de  $1,1$  a  $5,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $3,7$  a  $17,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente, de acordo com CRESPO e YUSTY, 2005 o limite de detecção encontrado foi de  $0,62 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $19 \mu\text{g L}^{-1}$  em 12 PCB estudados utilizando o mesmo tipo de detector (CG/DCE).

A eficiência de extração para os três métodos apresentados na Tabela 24 estão na faixa de 74,9 a 108,7% para o Soxhlet, 61,8 a 109,5% para o microondas e 94,2 a 101,1% para o extrator acelerado com solvente (ASE), em todos os casos estão de acordo com a US-EPA que preconiza eficiência de extração na faixa de 45 a 135% para o nível de concentração estudado. Porém, as extrações em Soxhlet utilizam em média 270 mL de solventes orgânico, consumo de energia e água potável por mais de 16 h, enquanto que nas extrações conduzidas por microondas e extrator acelerado com solvente (ASE) as quantidades de solventes orgânico são reduzidas e o tempo de extração é  $\approx 1$  h para o ciclo completo.

De acordo com CRESPO e YUSTY, 2005 foram comparados dois procedimentos de extração, um utilizando Soxhlet e o outro utilizando extração em fluido supercrítico e a taxa de recuperação para 12 PCBs estudados foram de 80,3% a 99,8% para Soxhlet e de 42,0% a 99,1% para extração em fluido supercrítico.

Na análise estatística (*Two way Anova*) dos dados observou-se que nos três tratamentos há diferença significativa e aplicando o teste de Tukey comparando o par de procedimentos de extração utilizando Soxhlet e extração acelerado com solventes (ASE), verificou-se que as médias não diferem entre si. Comparando o par de procedimentos de extração utilizando extração acelerado com solventes (ASE) e microondas verificou-se que as médias não diferem entre si, portanto os procedimentos de extração são equivalentes. Do ponto de vista analítico os três procedimentos de extração consegue obter uma taxa de recuperação aceitável que fica incluso no intervalo de 45% a 135% para este nível de concentração.

#### **4.6.2 Discussão dos resultados de HPA's**

A curva analítica de multi-nível para a análise dos 16 HPA's foi construída com a metodologia de padronização interna com o 4,4'-Dibromobifenil e utilizando como surrogate o Fenantreno-d10, os íons de quantificação utilizados estão demonstrados na Tabela 17, a análise dos compostos foram realizadas utilizando a faixa linear da curva analítica. A faixa de concentração em estudo foi apropriada para os níveis encontrados no meio ambiente.

A separação dos 16 HPA's foi realizada em 36 minutos, o range de linearidade das curvas analítica foi de  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , o coeficiente de correlação foi  $\geq 0,991$  para todos os HPA's analisados. Os valores de limite de detecção e limite de quantificação vão de  $6,3$  a  $11,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $19,2$  a  $39,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente, de acordo com BARTOLOMÉ, *e col.*, 2005 o limite de detecção encontrado foi de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $11 \mu\text{g L}^{-1}$  em 16 HPAs estudados utilizando o mesmo tipo de detector (CG/EM) utilizando o método de íons selecionados.

A eficiência de extração para os três métodos apresentados está na faixa de  $65,1$  a  $93,6\%$  para o Soxhlet,  $62,8$  a  $87,1\%$  para o microondas e  $57,2$  a  $94,1\%$  para o extrator acelerado com solvente (ASE), em todos os casos estão de acordo com a US-EPA que preconiza eficiência de extração na faixa de  $45$  a  $135\%$  para o nível de concentração estudado. Porém, as extrações em Soxhlet utilizam em média  $270 \text{ mL}$  de solventes orgânico, consumo de energia e água potável por mais de  $16 \text{ h}$ , enquanto que nas extrações conduzidas por microondas e extrator acelerado com solvente (ASE) as quantidades de solventes orgânico são reduzidas e o tempo de extração é  $\approx 1 \text{ h}$  para o ciclo completo.

De acordo com RICHTER, *e col.*, 2006, utilizando um extrator acelerado com solvente (ASE) a taxa de recuperação foi de  $86\%$  a  $108\%$  para os 16 HPAs estudados.

A extração utilizando microondas é uma técnica bastante recente e mostra-se muito promissora. Os resultados obtidos tiveram algumas diferenças com o resultado esperado, principalmente o Naftaleno, Acenaftileno e o Acenafteno que são os compostos mais voláteis e também pelo fato do modelo do microondas utilizado não possuir agitação em cada tubo de Teflon®, quando comparados à modelos citados em literatura como o modelo MDS 2000 da de fabricação da CEM, porém os resultados foram satisfatórios (BARTOLOMÉ, *e col.*, 2005). O grande diferencial desta técnica é que podemos preparar 12 amostras em uma única vez, pois a bandeja de amostra comporta 12 unidades, isto facilita em muitos casos que temos que fazer replicatas ou grande quantidade de amostras a serem analisadas em curto espaço de tempo.

A extração acelerada com solventes (ASE) mostra-se como uma técnica bastante promissora, consumindo um volume menor de solventes e redução considerável no tempo de

preparação da amostra, isto implica em redução de custos do laboratório, resultados de análises mais rápidos e menos efluente de solventes voláteis para disposição.

Na análise estatística (*Two way Anova*) dos dados observou-se que nos três tratamentos há diferença significativa e aplicando o teste de Tukey verificou-se que o procedimento de extração utilizando Soxhlet e extração acelerada com solventes (ASE) as médias não diferem entre si, portanto os dois procedimentos de extração são equivalentes. Do ponto de vista analítico os três procedimentos de extração consegue obter uma taxa de recuperação aceitável que fica incluso no intervalo de 45% a 135% para este nível de concentração.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Analisar amostras de solo de área contaminada com PCBs e HPAs para avaliação de interferentes da matriz solo. Os pátios de companhias elétricas onde ficam armazenados transformadores que no passado eram utilizado Ascarel como fluido dielétrico é bastante interessante para termos a confirmação de presença de PCBs e os solos onde há queimada de cana-de-açúcar é bastante interessante para termos a confirmação da presença de HPAs.

5.2 Analisar vários tipos de solo com diferenças significativas de matéria orgânica para avaliação da capacidade de retenção de compostos orgânicos.

5.3 Fazer extrações variando a polaridade da solução extratora para verificar se as taxas de recuperação para os compostos menos clorados aumentam. Pois, verificou-se que o coeficiente de partição octanol/água aumenta com o número de cloros na molécula de PCB e existe uma tendência de melhores resultados de extração para moléculas mais cloradas.

## 6 – REFERÊNCIAS

ANVISA, Resolução RE nº 889 de 29 de Maio de 2003, Brasília, D. O. U. 02/06/2003.

BANJOO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, **Journal of Chromatography A**, V.1006, 2005, 9 – 18.

BARTOLOMÉ, L.; CORTAZAR, E.; RAPOSO, J. C.; USOBIAGA, A.; ZULOAGA, O. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments, **Journal of Chromatography A**, V.1068, 2005, 229 – 236.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. Bioestatística – Princípios e Aplicações, **Artmed Editora**, Porto Alegre – RS, ISBN 85-363-0092-2, Cap.17, 2003, 153 – 164.

CASTRO, A. M.; CASTILHOS, Z. C.; LIMA, C. A. Avaliação de risco à saúde humana por exposição à HPA's encontrados em poeiras das ruas de Niterói/RJ. **XIII Jornada de Iniciação científica – CETEM**, 2004, 1 -8.

CRESPO, M.O. P.; YUSTY, M.A. L. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in seaweed samples. **Chemosphere**, V. 59, 2005, 1407 – 1413.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil, São Paulo, **Química Nova**, V. 26, nº 5, 2003, 678 – 686.

DIONEX, Application note 316, Extraction of PCB's from environmental samples using Accelerated Solvent Extraction (ASE).

DOONG, R.; CHANG, S.; SUN, W.; Solid phase micro-extraction for determining the distribution of sixteen US environmental protection agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Journal of Chromatography A**, V. 879, 2000, 177 – 188.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA); Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing, Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions. Use in Electrical Equipment. Statement of Policy Federal Register 40 CFR , 571-575, §761.70, 1983.

ERICKSON, M.D.; Analytical Chemistry of PCBs; **Lewis Publishers**, USA, ISBN 0873719239, 1992, 23 - 65. Disponível em :([http://books.google.com/books?id=xudEF\\_ZYQ3kC&pg=PA2&vq=ACIDENTES&dq=Analytical+Chemistry+of+PCBs&lr=&hl=ptBR&sig=OxDJp2KGfQfq3rDPM8S4CSVgtjI#PPA63,M1](http://books.google.com/books?id=xudEF_ZYQ3kC&pg=PA2&vq=ACIDENTES&dq=Analytical+Chemistry+of+PCBs&lr=&hl=ptBR&sig=OxDJp2KGfQfq3rDPM8S4CSVgtjI#PPA63,M1)). Acesso em 28/12/2007)

FENG, H.; COCHRAN, J. K.; LWINZA, H.; BROWNAWELL, B. J.; HIRSCHBERG, D. J.; Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban Estuary: The Hudson River, **Marine Environmental Research**, V. 45(1), 1998, 69 – 88.

GUNTHER, A. J.; SPIES, R. B.; STEGEMAN, J.; WOODIN, B.; CARNEY, D.; OAKDEN, J; HAIN, L.; EROD activity in fish as an independent measure of contaminant induced mortality of invertebrates in sediment bioassays, **Marine Environmental Research**, V. 44(1), 1997, 41 - 49.

MONTAGUE, P.; The history of PCBs when were health problems detected?, 2004  
[http://www.foxriverwatch.com/monsanto2a\\_pcb\\_pcb.html#2](http://www.foxriverwatch.com/monsanto2a_pcb_pcb.html#2). Acesso em 05/06/2007.

BRESSA, P.; O Eco, 2004, [http://www2.fase.org.br/conteudo.asp?conteudo\\_id=3524&cat=justica\\_home](http://www2.fase.org.br/conteudo.asp?conteudo_id=3524&cat=justica_home).  
Acesso em 05/06/2007.

CASTRO, C. M. B.; Perturbadores endócrinos Ambientais: Uma questão a ser discutida, 2002.  
[http://www.ambicare.com/downloads/documento\\_ambicare\\_pcb.pdf](http://www.ambicare.com/downloads/documento_ambicare_pcb.pdf). Acesso em 05/06/2007.

KENREN, 2007. [http://www.kenren.org.br/gifu/00725\\_00000.html](http://www.kenren.org.br/gifu/00725_00000.html) . Acesso em 15/12/2007.

HELALEH, M. I. H.; A. AL-OMAIR, A N; GEVAO, B.– Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography ion trap mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, V.10083, 2005, 153 – 160.

HODAK-KOBASIC, V.; PICER, M.; PICER, N.; KOVAC, T. Application of ASE 200 extractor for extraction of PCB from soil samples, **Organohalogen compounds**, V. 66, 2004, 31 – 37.

JORDÃO, C. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W.; GOULART, A. T.; Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo, **Química Nova**, Viçosa – Minas Gerai, V. 16, 1994, 517 - 520.

Jornal O Estado de São Paulo, FURNAS Escondeu Acidente em 87, 03/07/1996.

KARCHER, S. C.; SMALL, M. J.; VANBRIESEN, J. M.; Statistical method to evaluate the occurrence of PCB transformation in river sediments with application to Hudson river data, **Environ. Sci. Technol.**, V. 24, 2004, 6760 – 6766.

KUPPITHAYANANT, N.; RAYANAKORN, M.; WONGPORNCHAI, S.; PRAPAMONTOL, T.; DEMING, R. L. Enhanced sensitivity and selectivity in the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using sequential simplex optimization, the addition of an organic modifier and wavelength programming, **Talanta**, V. 61, 2003, 879 – 888.

LANÇAS, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise, São Carlos, **ed. Rima**, 2004. 46.

MORET, I.; GAMBARO, A.; PIAZZA, R.; FERRARI, S.; MANODORI, L. Determination of polychlorobiphenyl congeners (PCB's) in the surface water of the Venice lagoon, Italy, **Marine Pollution Bulletin**, V. 50, 2005, 167 – 174.

MULLIN, M. D.; POCHINI, C. M.; MCCRINDIE, S.; ROMKES, M.; SAFE, S. H., SAFE, L. M.; **Environmental Science Technology**. V. 18, 1984, 460.

NETTO, A. D. N.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e seus derivados nitrados (NHPA's): uma revisão metodológica. **Química Nova**, V. 23 n.6, 2000, 765 -773.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory toxicology and Pharmacology**, 1992, V. 16, 290 – 300.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das Bifenilas Policloradas (PCBs), **Química Nova**, 2001, V.24, n.3, 390 – 398.

REZENDE, MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA. A importância ambiental das substâncias húmicas. São Carlos, Dissertação de livre docência – **Instituto de Química de São Carlos**, Universidade de São Paulo, 1999, 152.

RICHTER, P.; JIMÉNEZ, M.; SALAZAR R.; MARICÁN, A. Ultrasound-assisted pressurized solvent extraction for aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, Santiago – Chile, **Journal of Chromatography A**, 2006, V. 1132, 15 – 20.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudos dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina, Araraquara – São Paulo, **Química Nova**, 23(4), 2000, 472 – 476.

RUDER, A. M.; HEIN, M. J.; NILSEN, N.; WATERS, M. A.; LABER, P.; DAVIS-KING, K.; PRINCE, M. M.; WHELAN, E. Mortality among Workers Exposed to Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Electrical Capacitor Manufacturing Plant in Indiana: An Update, Cincinnati, Ohio, EUA, **National Institute for Occupational Safety and Health**, 2006, 18 – 23.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Soil organic matter, New York, **Elsevier**, 1978, 319.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances, New York, **Naturwissenschaften**, V. 80, 1993, 29 – 30.

SIERRA, I.; VALERA, J. L.; MARINA, M. L.; LABORDA, F. Study of the biodegradation process of polychlorinated biphenyls in liquid medium and soil by a new isolated aerobic bacterium (*Janibacter* sp.), Spain, **Chemosphere**, V. 53, 2003, 609 – 618.

SILVA, J. A.; Dissertação de Mestrado; **Instituto de Química - UNESP**, Araraquara, SP, 1997.

SIMONEIT, B. R. T., Biomass burning – A review of organic traces for smoke from incomplete combustion, **Applied Geochemistry**, V. 17, 2002, 129 – 162.

SISINNO, C. L. S.; NETTO, D. P.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos, Rio de Janeiro, **Cad. de Saúde Pública**, V. 19(2), 2003, 671 – 676.

SONG, G.; LU C.; LIN, J.-M. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods, **Analytica Chimica Acta**, V. 596, 2007, 312 – 318.

SWIFT, R. S., Int. Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods – SSSA Book series nº 5. **Soil Science Society of America and American Society of Agronomy**, Madison, 1996, 1011.

TFOUNI, S. A. V. Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromático. Tese Doutorado em Ciências de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas – SP 2005.

US-EPA method 3540C, Soxhlet Extraction, 1996, Revision 3, CD-ROM.

US-EPA method 3546, Microwave Extraction, 2000, Revision 0, CD-ROM.

US-EPA method 3545, Pressurized Fluid Extraction (PFE), 1996, Revision 0, CD-ROM.

VALENTE, R. C. P. Como abordar de maneira prática e tecnologicamente correta a questão da “Destinação final dos resíduos de PCBs”, **Revista Gerenciamento Ambiental**, ISSN 1677-5295, Jan/Fev 2003.

YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; YASUHARA, A.; SAKAI, S. Analytical methods for phenyl tin compounds in polychlorinated biphenyl-based transformer oil samples, **Journal of Chromatography A**, V. 1017, 2003, 195 – 206.

Yu, M.; Hsin, J.; Hsu, C.; Chan, W.; Guo, Y. L.; The immunologic evaluation of the Yucheng children, **Chemosphere**, V. 37(9), 1998, 1855 - 1865.

# **ANEXO**

**ANEXO I : Propriedades físicas e químicas dos HPAs.**

Tabela 30: Propriedades físico-químicas de alguns HPAs.

| HPA's                    | Massa molecular (g/mol) | Ponto de fusão (°C) | Ponto de ebulição (°C) | Pressão de vapor a 25°C        | Coef. de partição octanol/água Log Kow | Solubilidade em água a 25°C (µg L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|--|---|
| Naftaleno                | 128,2                   | 81                  | 218                    | 10,4                           | 3,40                                   | 3,17 x 10 <sup>4</sup>                            |
| Acenaftileno             | 152,2                   | 92-93               | --                     | 8,90 x 10 <sup>-1</sup>        | 4,07                                   | --  |
| Acenafteno               | 154,2                   | 95                  | 279                    | 2,90 x 10 <sup>-1</sup>        | 3,92                                   | 3,93 x 10 <sup>3</sup>                            |
| Fluoreno                 | 166,2                   | 115-116             | 295                    | 8,00 x 10 <sup>-2</sup>        | 4,18                                   | 1,98 x 10 <sup>3</sup>                            |
| Fenantreno               | 178,2                   | 100,5               | 340                    | 1,60 x 10 <sup>-2</sup>        | 4,60                                   | 1,29 x 10 <sup>3</sup>                            |
| Antraceno                | 178,2                   | 216,4               | 342                    | 8,00 x 10 <sup>-4</sup>        | 4,50                                   | 73  |
| Fluoranteno              | 202,3                   | 108,8               | 375                    | 1,20 x 10 <sup>-3</sup>        | 5,22                                   | 260   |
| Pireno                   | 202,3                   | 150,4               | 393                    | 6,00 x 10 <sup>-4</sup>        | 5,18                                   | 135   |
| 1,2-Benzoantraceno       | 228,3                   | 160,7               | 400                    | 2,80 x 10 <sup>-5</sup>        | 5,61                                   | 14,0  |
| Criseno                  | 228,3                   | 253,8               | 448                    | 8,40 x 10 <sup>-5</sup>        | 5,91                                   | 2,0   |
| Benzo(b)fluoranteno      | 252,3                   | 210,5               | 472                    | --                             | --                                     | --  |
| Benzo(k)fluoranteno      | 252,3                   | 215,7               | 480                    | 1,30 x 10 <sup>-7</sup>        | 6,84                                   | 0,76  |
| Benzo(a)pireno           | 252,3                   | 178,1               | 496                    | 7,30 x 10 <sup>-7</sup>        | 6,50                                   | 3,80  |
| 1,2:5,6-Dibenzoantraceno | 278,3                   | 266,6               | 524                    | 1,30 x 10 <sup>-8</sup> (20°C) | 6,50                                   | 0,5 (27°C)  |
| 1,12-Benzoperileno       | 276,3                   | 278,3               | 545                    | 1,40 x 10 <sup>-8</sup>        | 7,10                                   | 0,26  |
| Indeno(1,2,3-C)pireno    | 276,3                   | 163,6               | 536                    | 1,30 x 10 <sup>-8</sup> (20°C) | 6,58                                   | 62,0  |

Fonte: NETTO, *e col.*, 2000.

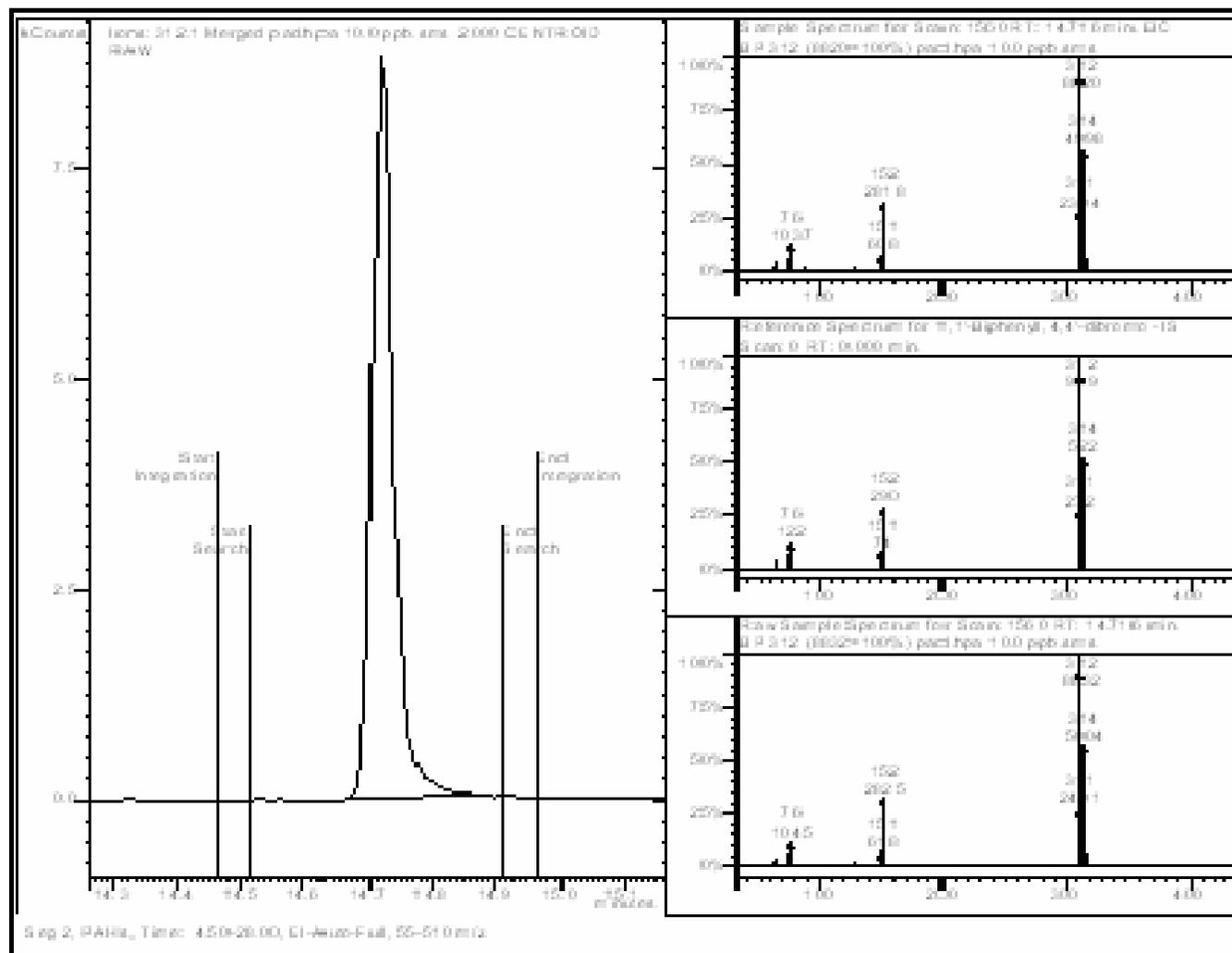
## ANEXO II: Propriedades físicas e químicas dos PCBs.

Tabela 31: Propriedades físico-químicas dos PCBs homólogos.

| PCB's<br>(grupo de isômeros) | Massa<br>molecular<br>(g/mol) | % Cloro | Ponto de<br>fusão<br>(°C) | Ponto de<br>ebulição<br>(°C) | Pressão de<br>vapor Pa<br>(25°C) | Coef. de partição<br>octanol/água<br>Log Kow | Solubilidade<br>em água a 25°C<br>(g m <sup>-3</sup> ) |
|------------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------|------------------------------|----------------------------------|--|--|
| Bifenil                      | 154,0                         | 0       | 71,0                      | 256,0                        | 4,9                              | 4,3  | 9,3  |
| Mono-clorobifenil            | 188,7                         | 18,8    | 25,0 – 77,9               | 285,0                        | 1,1                              | 4,7  | 4,0  |
| Di-clorobifenil              | 223,1                         | 21,8    | 24,4 – 149,0              | 312,0                        | 0,24                             | 5,1  | 1,6  |
| Tri-clorobifenil             | 257,5                         | 41,3    | 28,0 – 87,0               | 337,0                        | 0,054                            | 5,5  | 0,65   |
| Tetra-clorobifenil           | 292,0                         | 48,6    | 47,0 – 180,0              | 360,0                        | 0,012                            | 5,9  | 0,26   |
| Penta-clorobifenil           | 326,4                         | 54,3    | 76,5 – 124,0              | 381,0                        | 2,6 x 10 <sup>-3</sup>           | 6,3  | 0,099  |
| Hexa-clorobifenil            | 360,9                         | 58,9    | 77,0 – 150,0              | 400,0                        | 5,8 x 10 <sup>-4</sup>           | 6,7  | 0,038  |
| Hepta-clorobifenil           | 395,3                         | 62,8    | 122,4 – 149,0             | 417,0                        | 1,3 x 10 <sup>-4</sup>           | 7,1  | 0,014  |
| Octa-clorobifenil            | 429,8                         | 66,0    | 159,0 – 162,0             | 432,0                        | 2,8 x 10 <sup>-5</sup>           | 7,5  | 5,5 x 10 <sup>-3</sup>                                 |
| Nona-clorobifenil            | 464,2                         | 68,7    | 182,8 – 206,0             | 445,0                        | 6,3 x 10 <sup>-6</sup>           | 7,9  | 2,0 x 10 <sup>-3</sup>                                 |
| Deca-clorobifenil            | 498,7                         | 71,2    | 305,9                     | 456,0                        | 1,4 x 10 <sup>-6</sup>           | 8,3  | 7,6 x 10 <sup>-4</sup>                                 |

Fonte: ERICKSON, M. D., 1992, p. 23

**ANEXO III:** Cromatogramas dos íons selecionados ( $m/z$ ) dos 16 HPAs..



**FIGURA 43:** Espectro de massas do 4,4'-Dibromobifenil (padrão interno), selecionando o íon 312  $m/z$ .

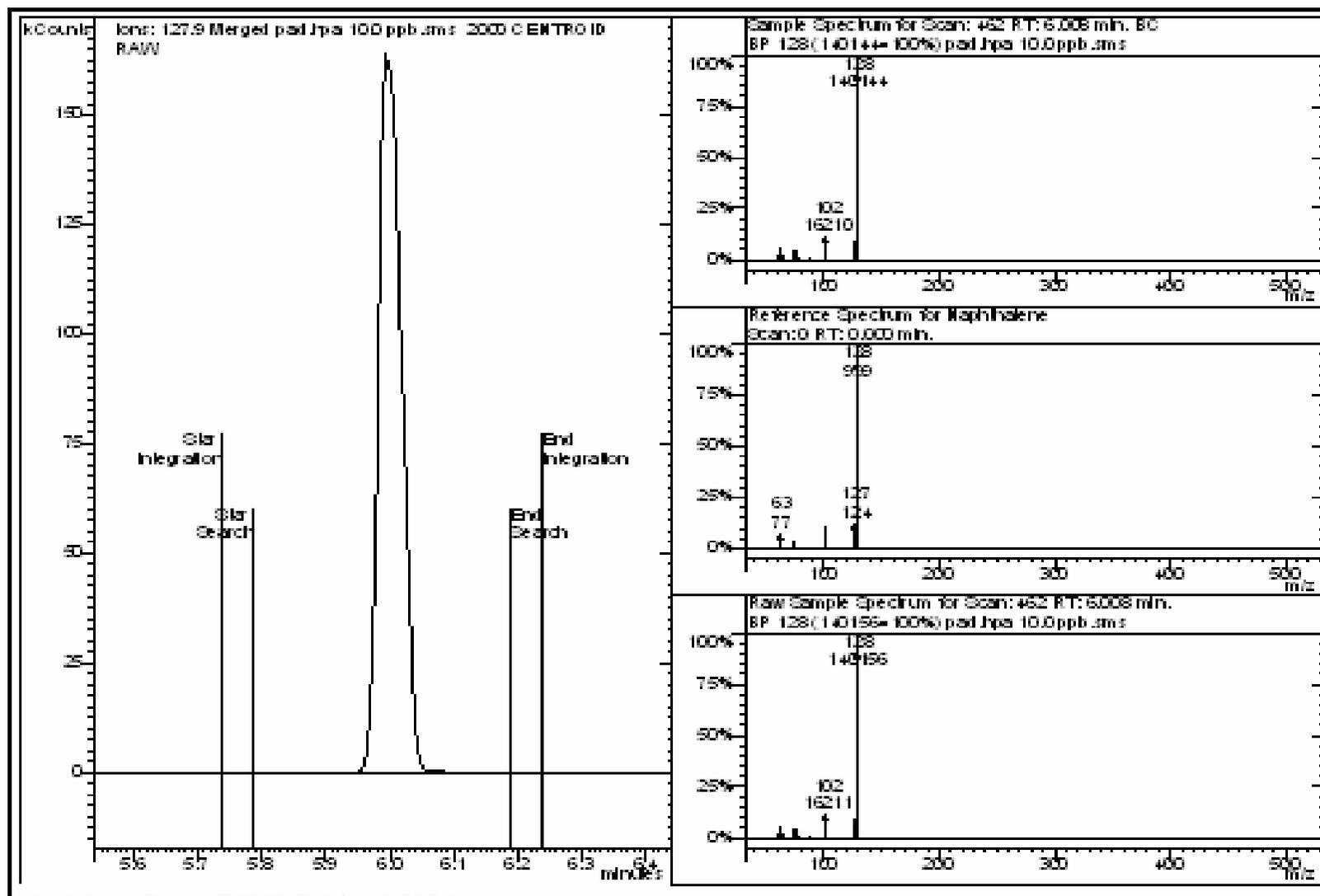


FIGURA 44: Espectro de massas do Naftaleno, selecionando o íon 128  $m/z$ .

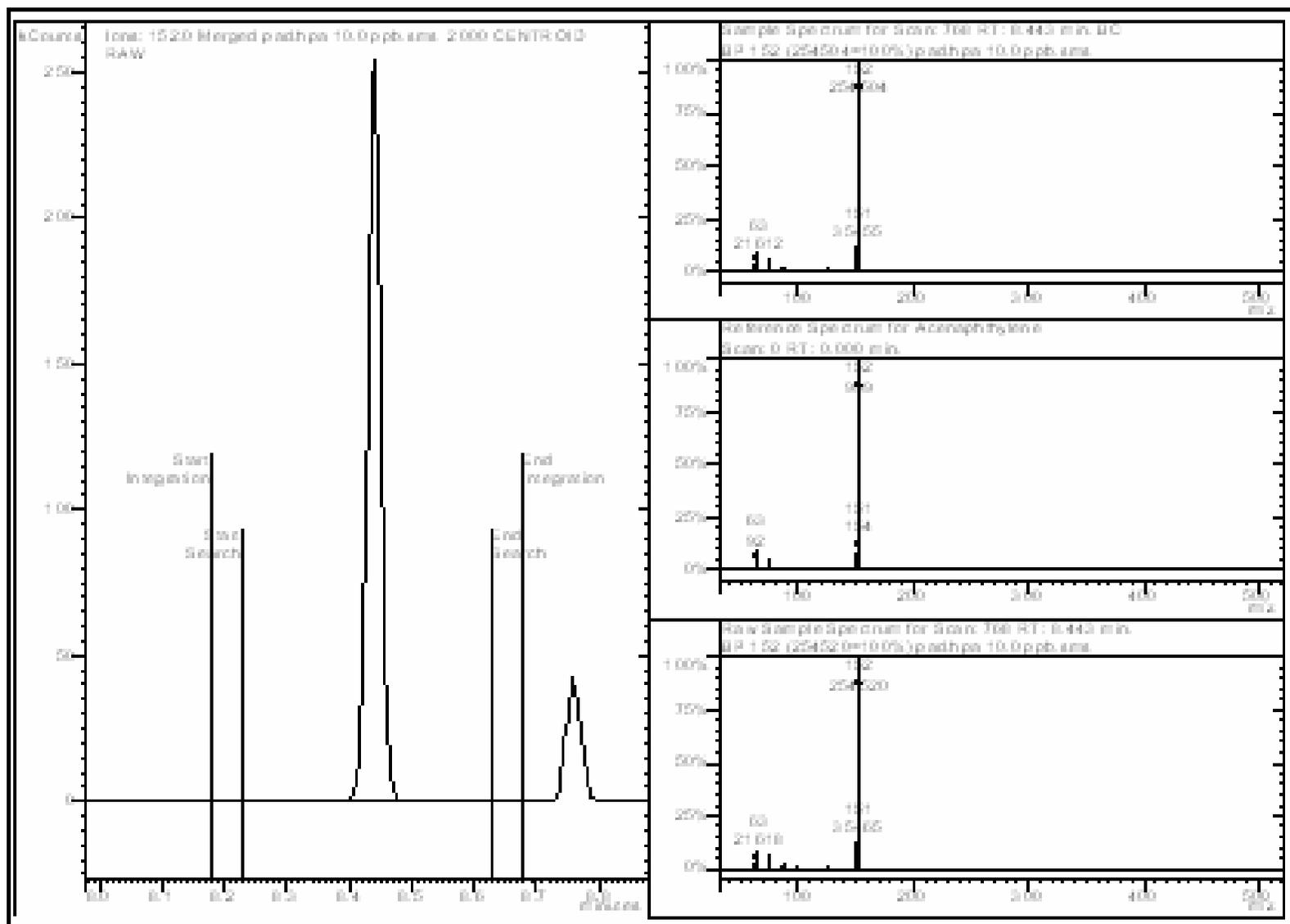


FIGURA 45: Espectro de massas do Acenafileno, selecionando o íon 152  $m/z$ .

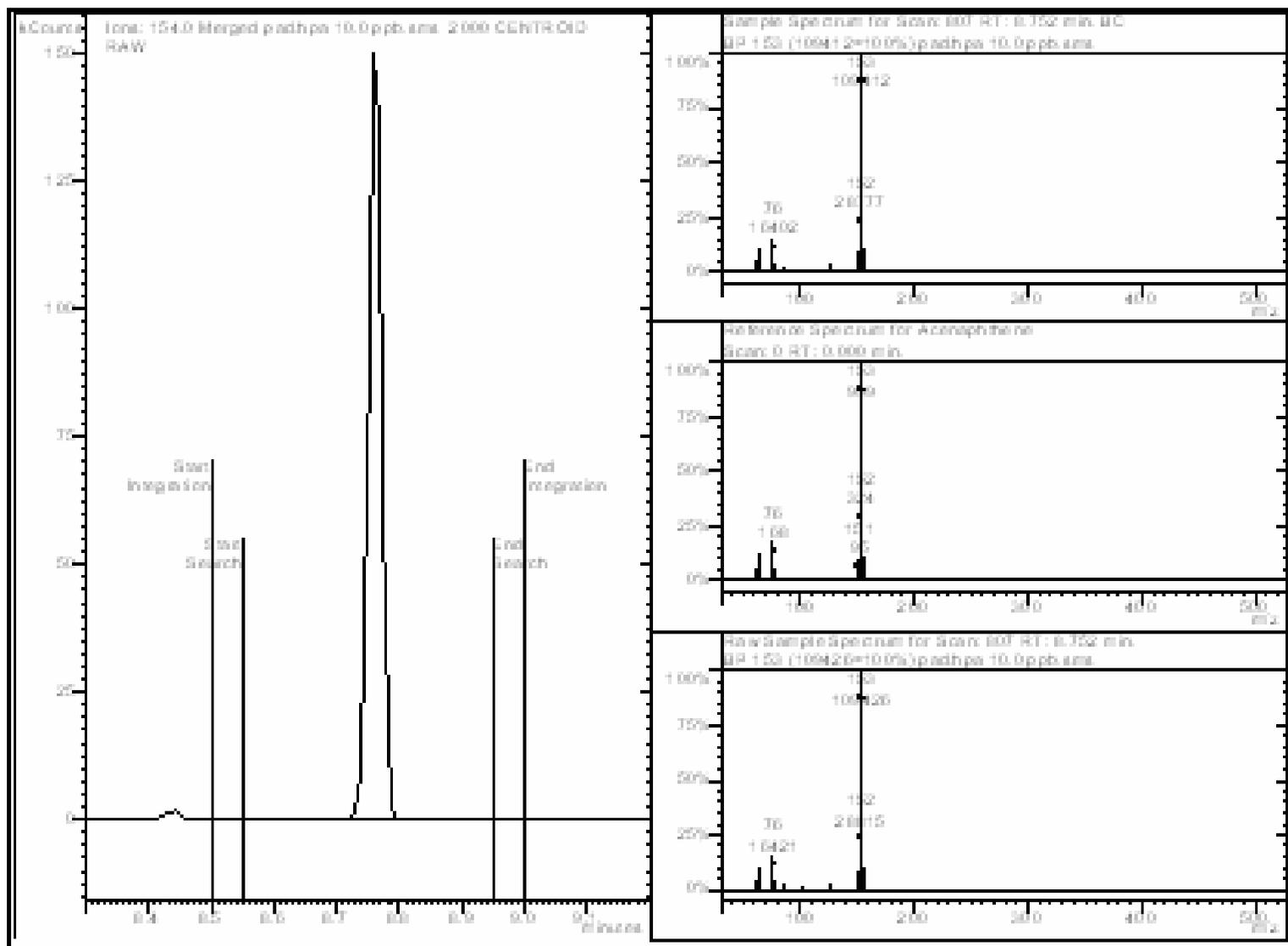


FIGURA 46: Espectro de massas do Acenafeno, selecionando o íon 153  $m/z$ .

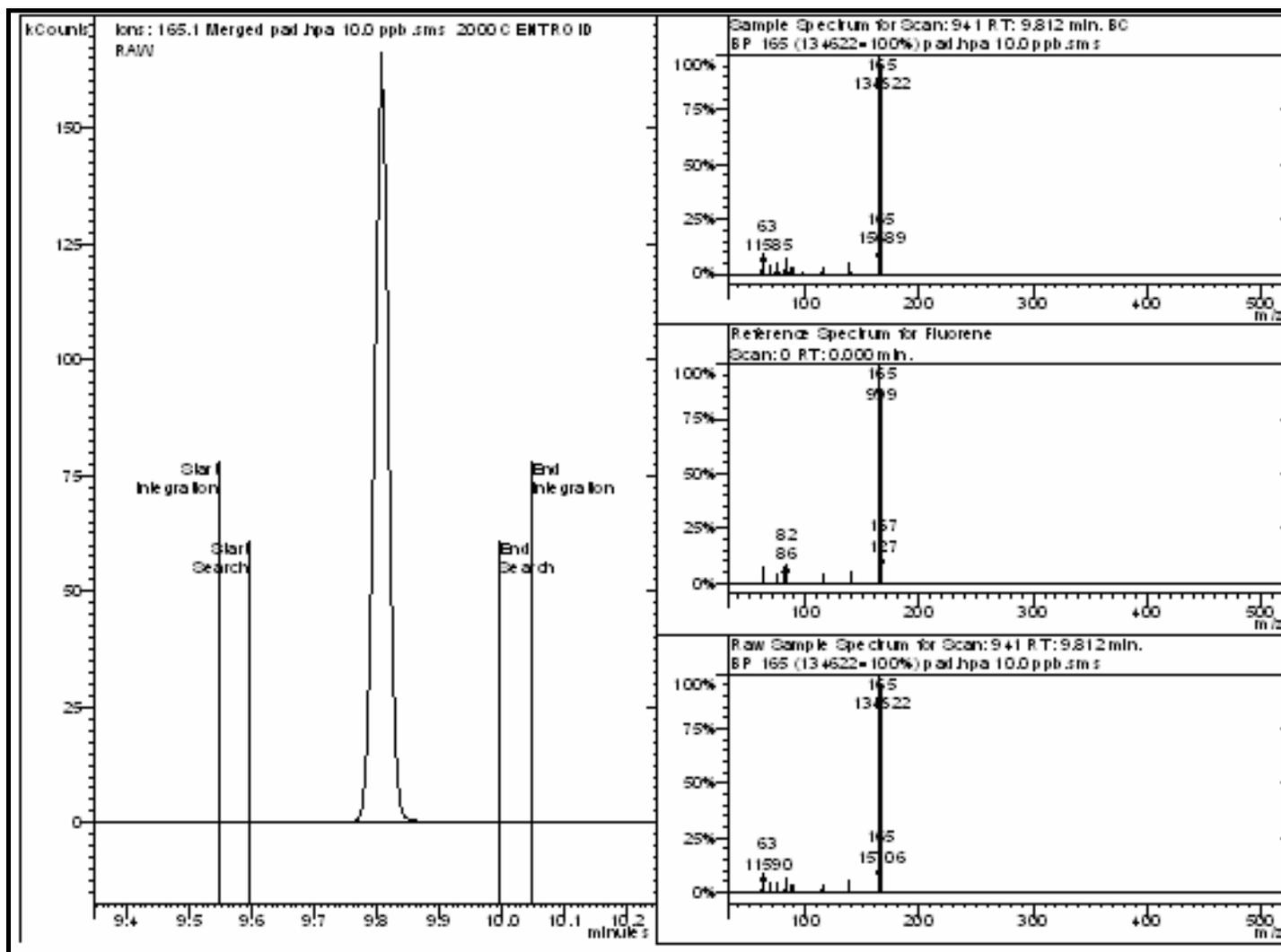


FIGURA 47: Espectro de massas do Fluoreno, selecionando o íon 165 e 166  $m/z$ .

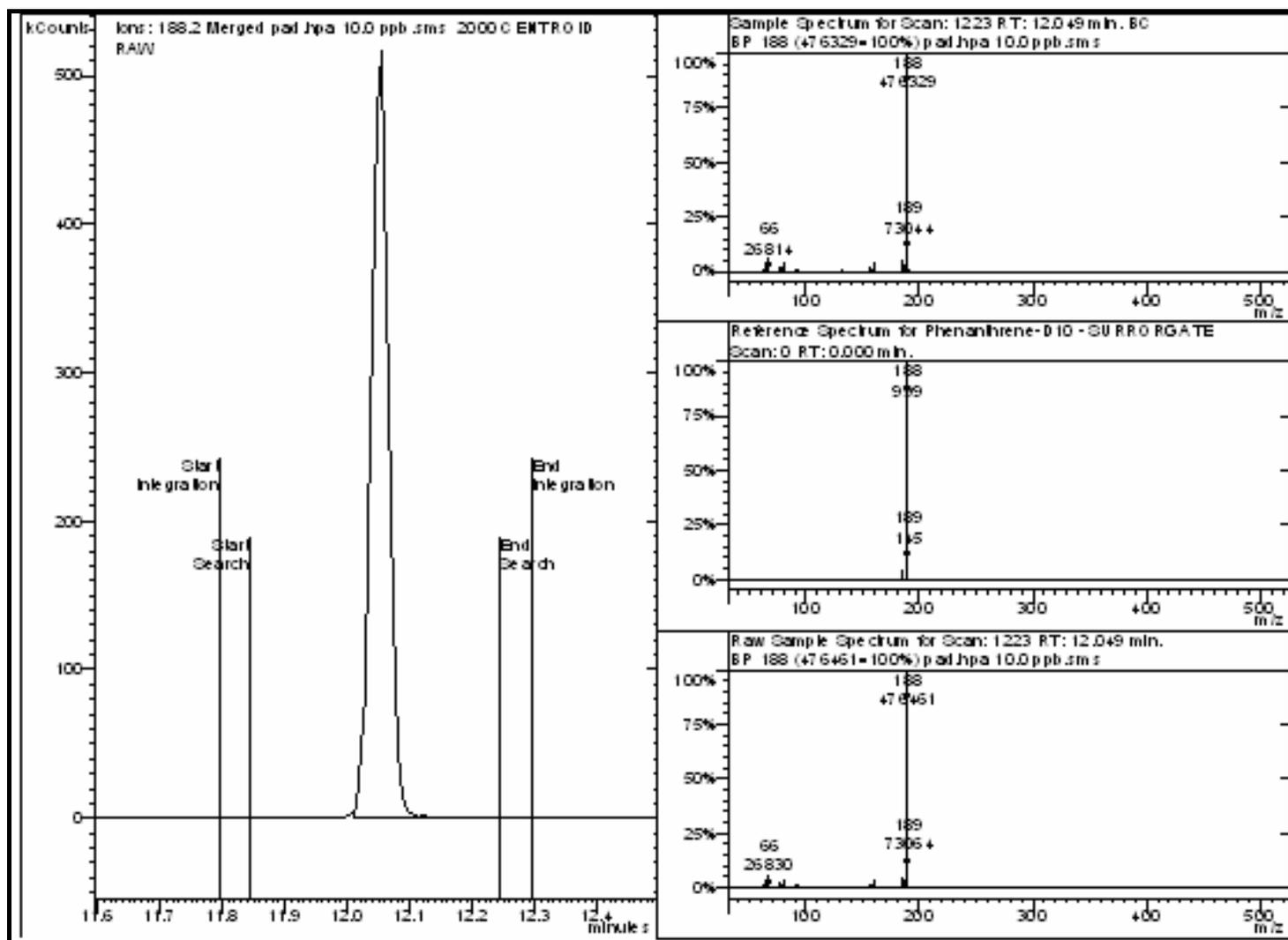


FIGURA 47: Espectro de massas do Fenantreno-d10 (Surrogate), selecionando o íon 188  $m/z$ .

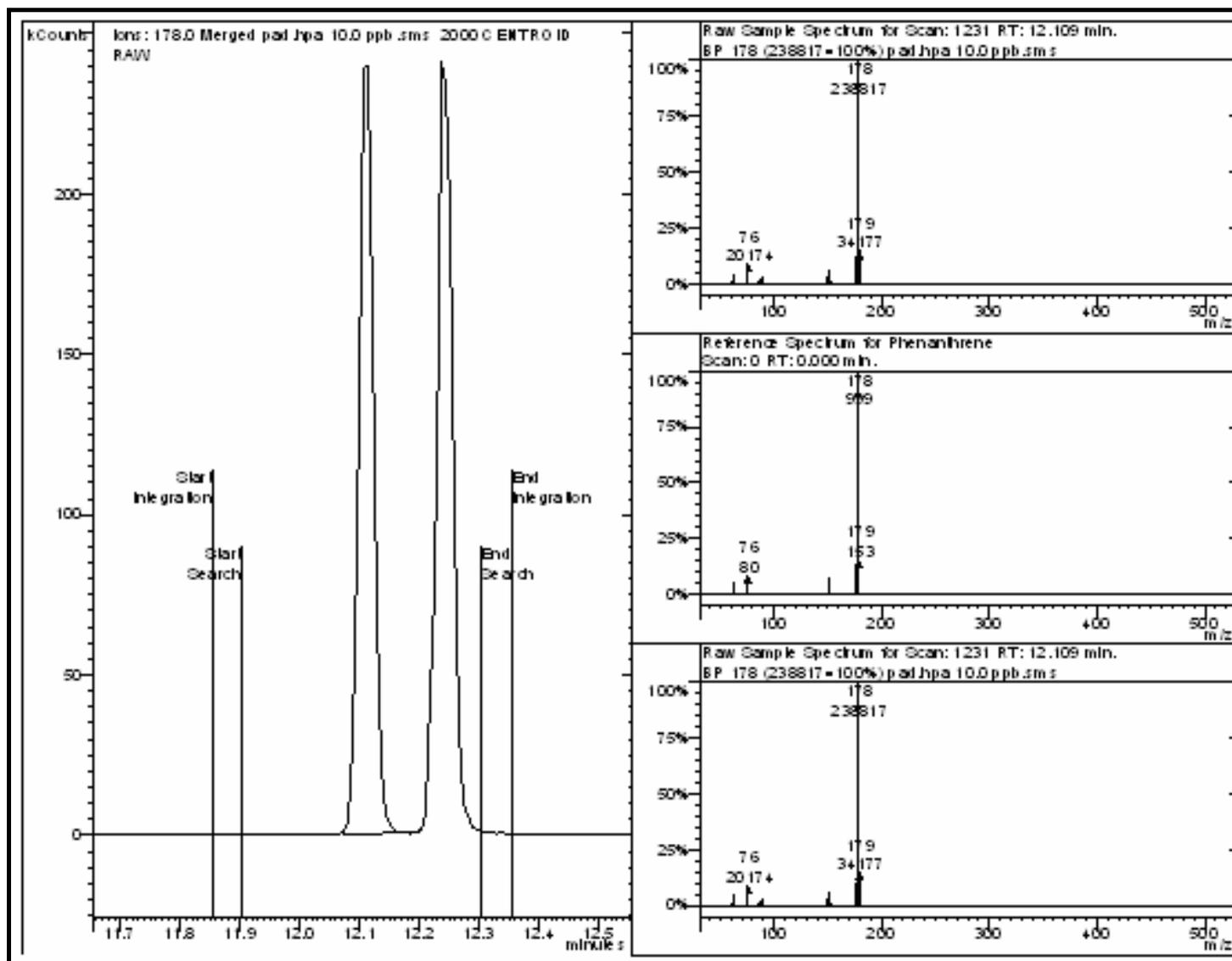


FIGURA 49: Espectro de massas do Fenantreno, selecionando o íon 178 m/z.

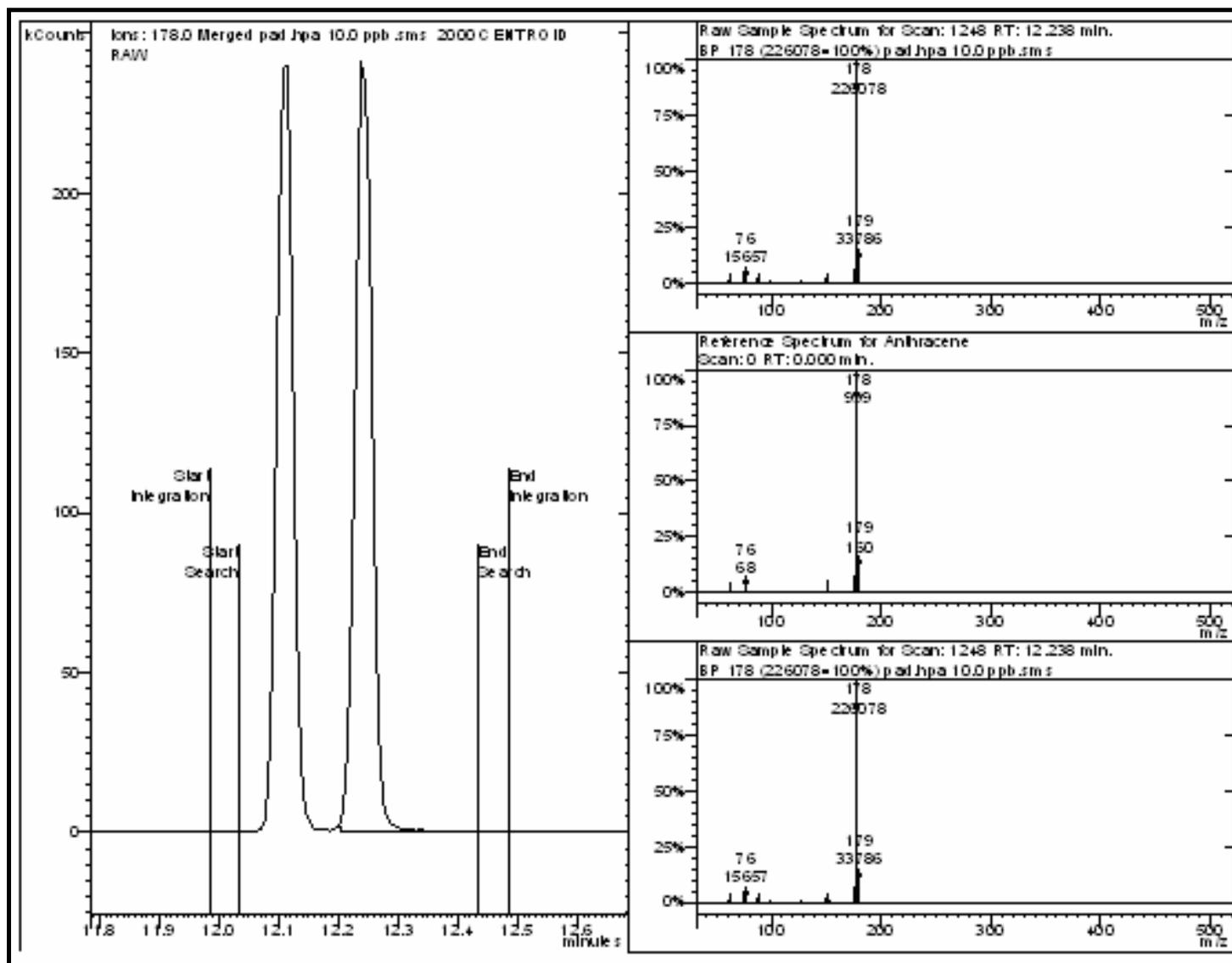


FIGURA 50: Espectro de massas do Antraceno, selecionando o íon 178  $m/z$ .

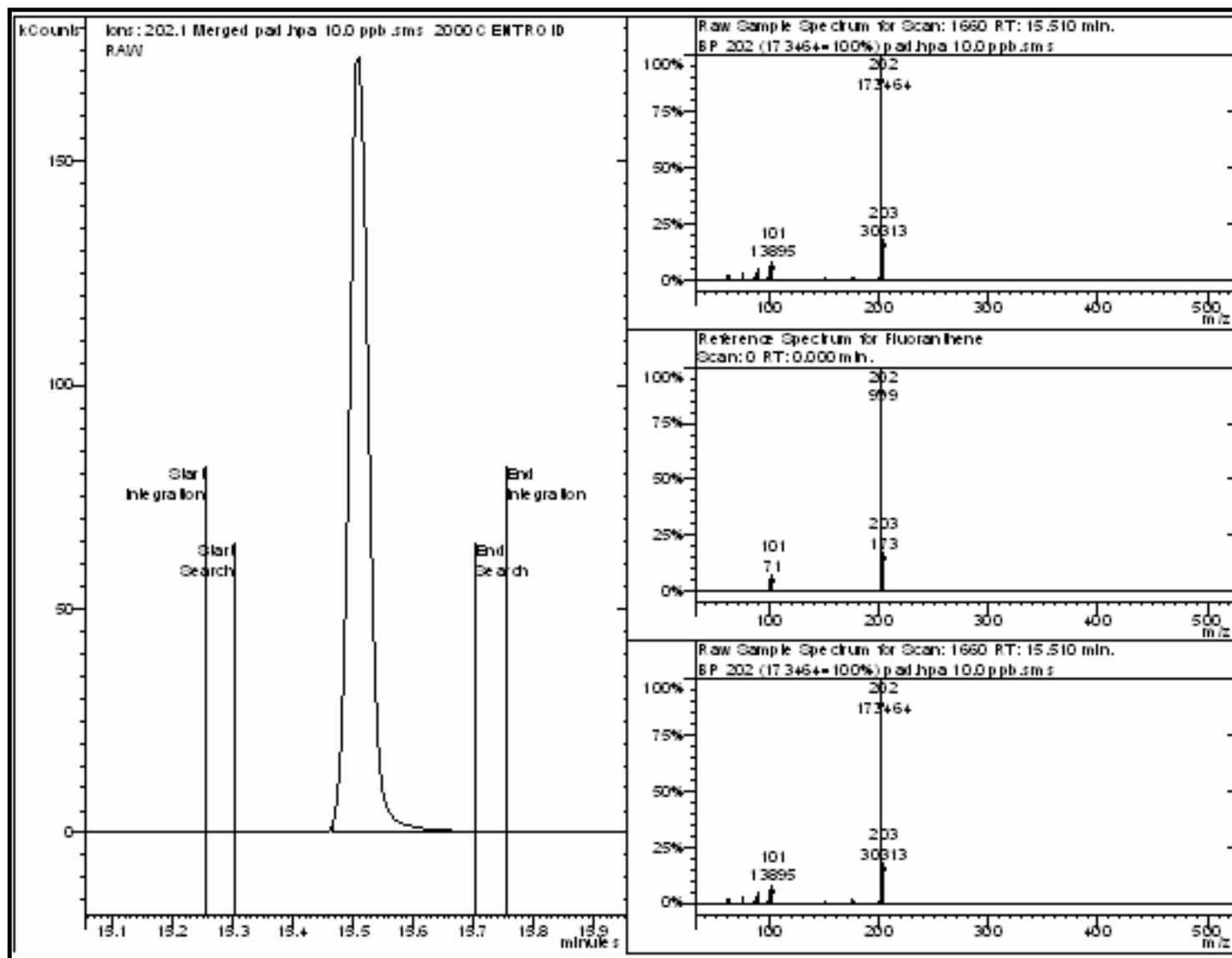


FIGURA 51: Espectro de massas do Fluoranteno, selecionando o íon 202  $m/z$ .

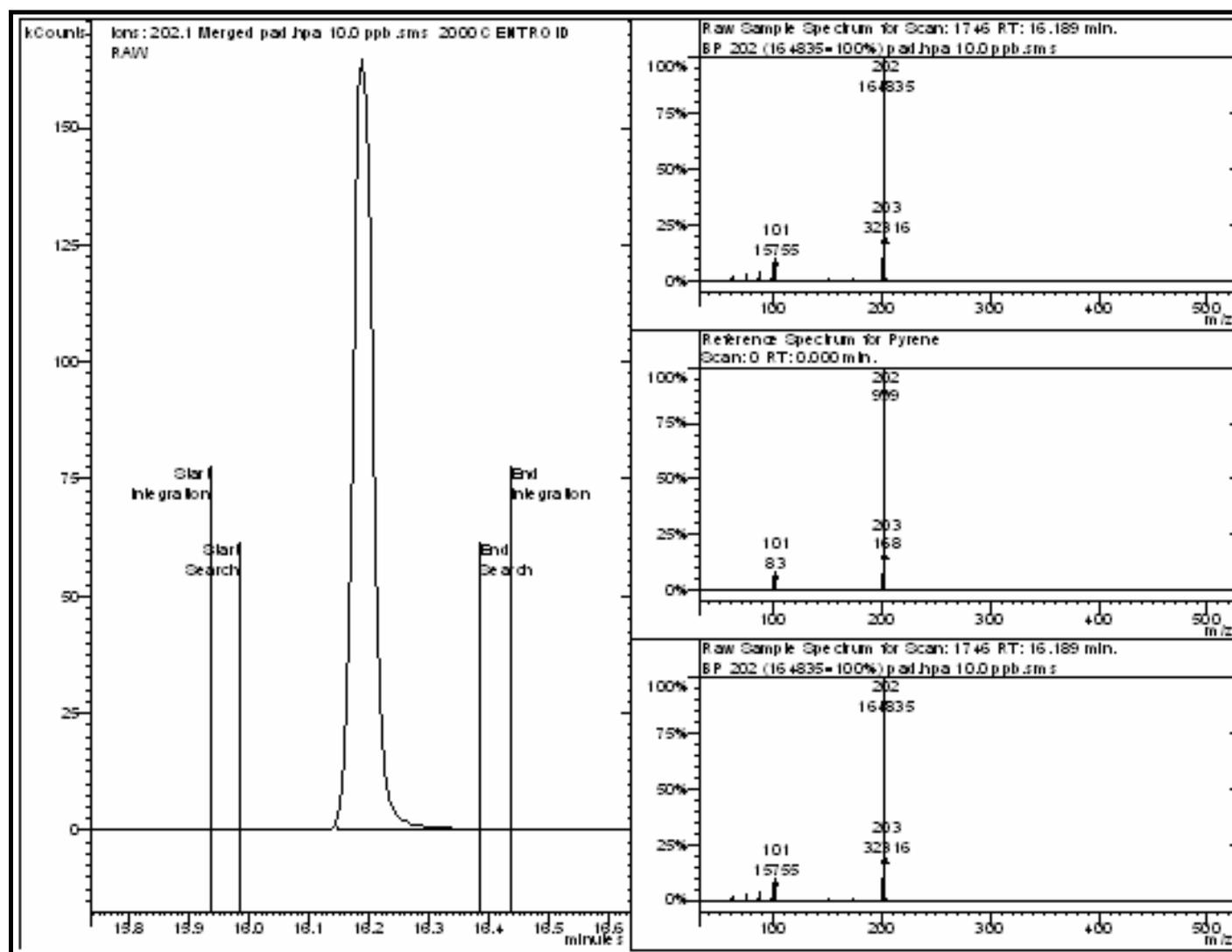


FIGURA 52: Espectro de massas do Pyrene, selecionando o íon 202  $m/z$ .

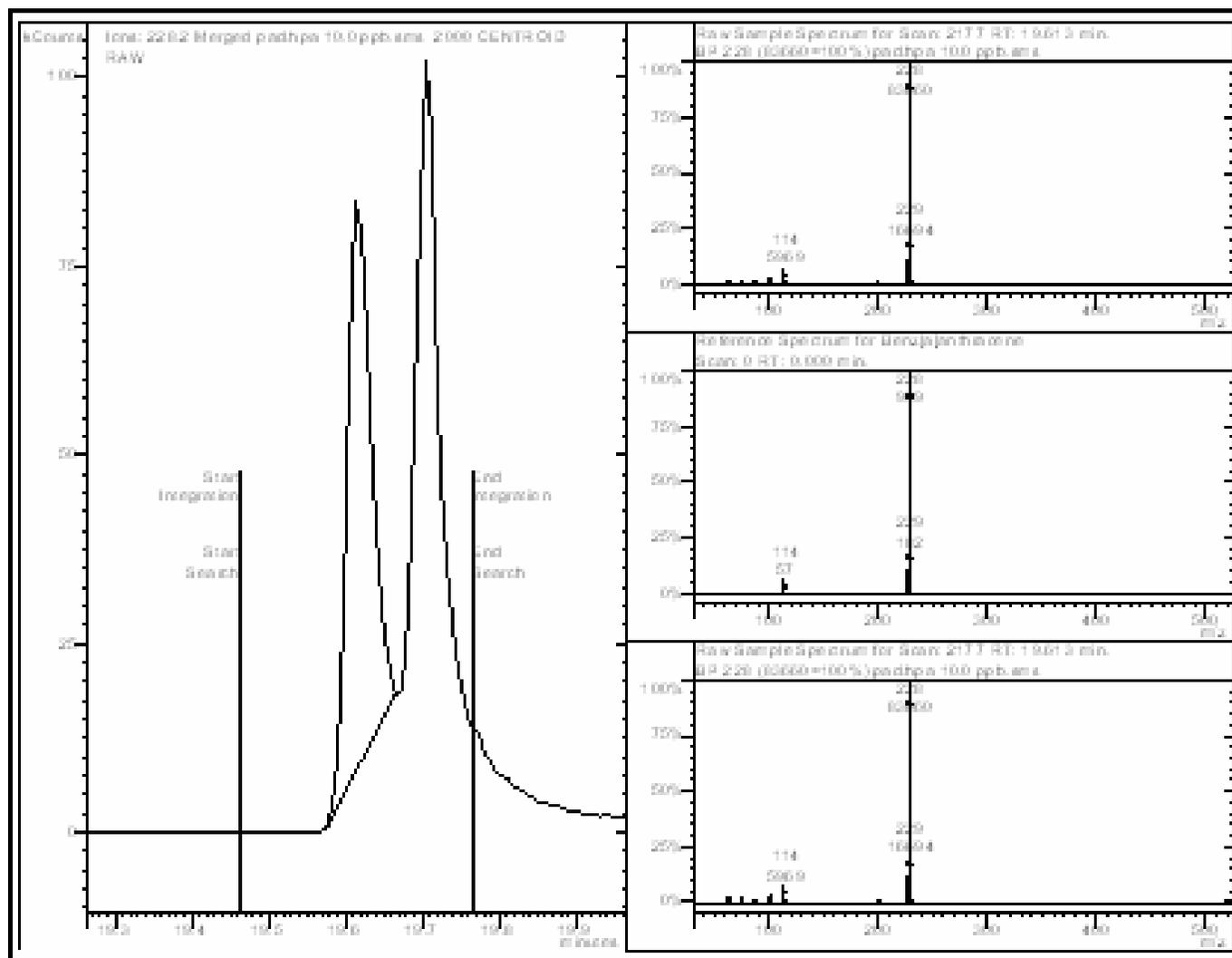


FIGURA 53: Espectro de massas do 1,2-Benzoantraceno, selecionando o íon 228  $m/z$ .

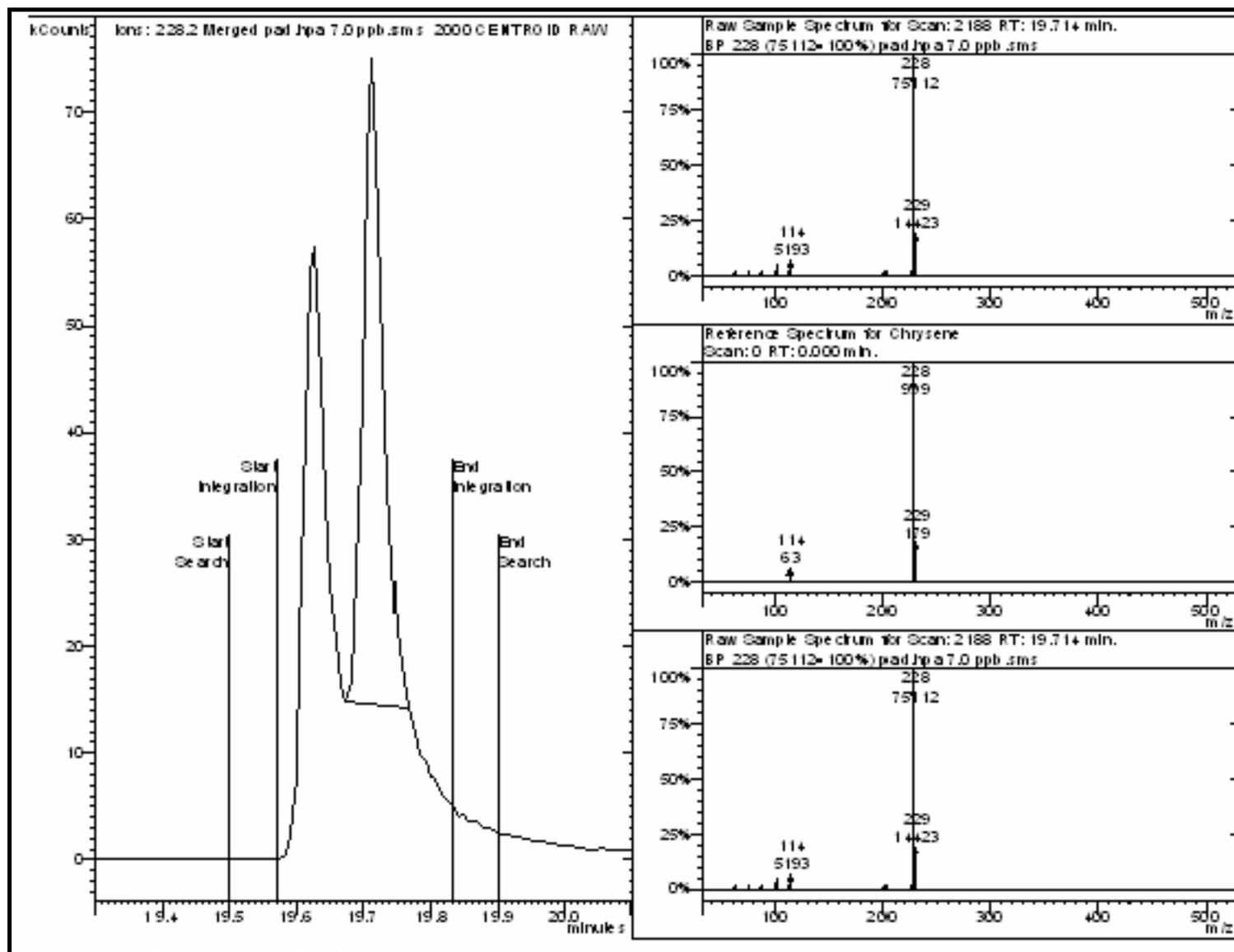


FIGURA 54: Espectro de massas do Criseno, selecionando o íon 228  $m/z$ .

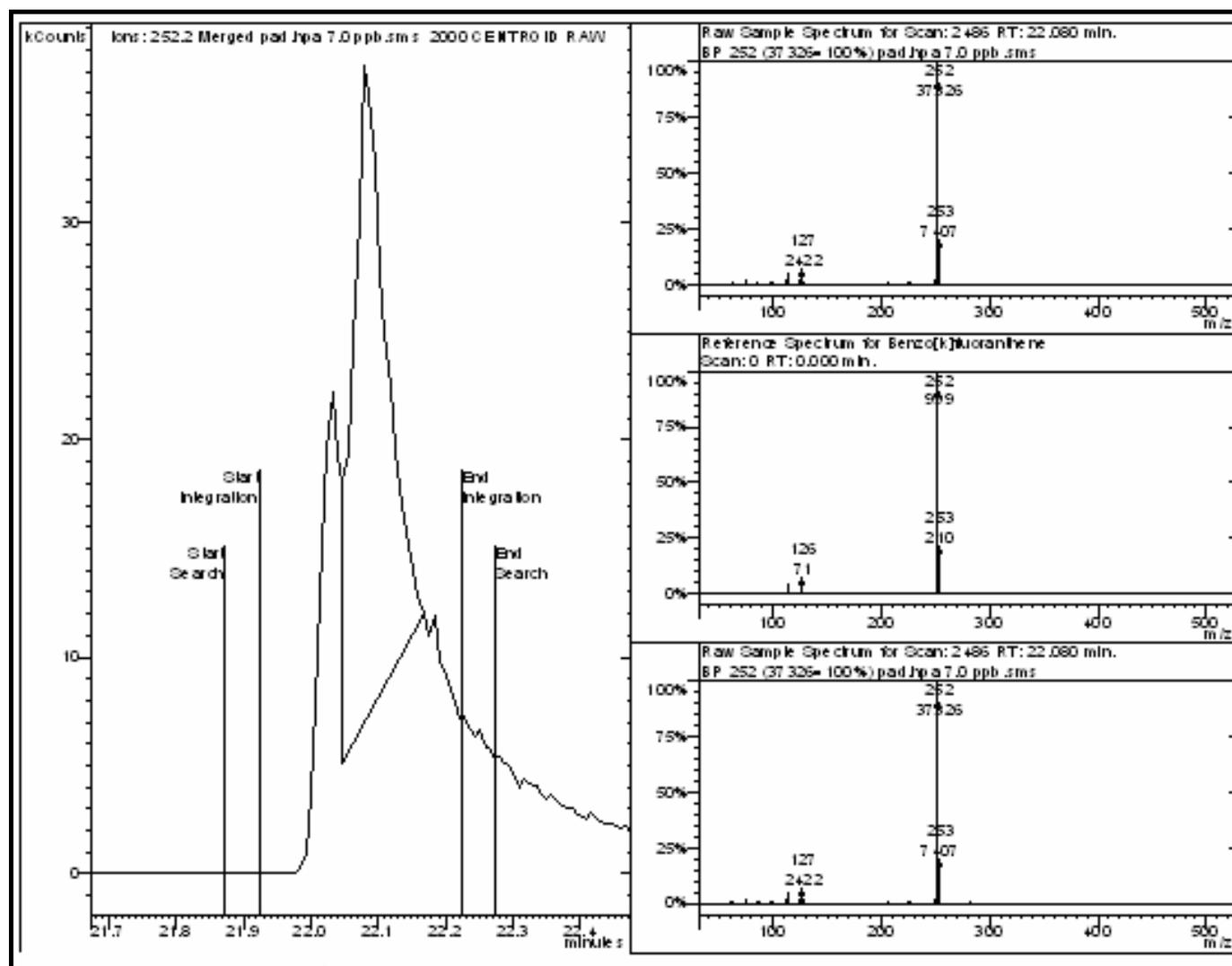


FIGURA 55: Espectro de massas do Benzo(b)fluoranteno, selecionando o íon 252 e 253  $m/z$ .

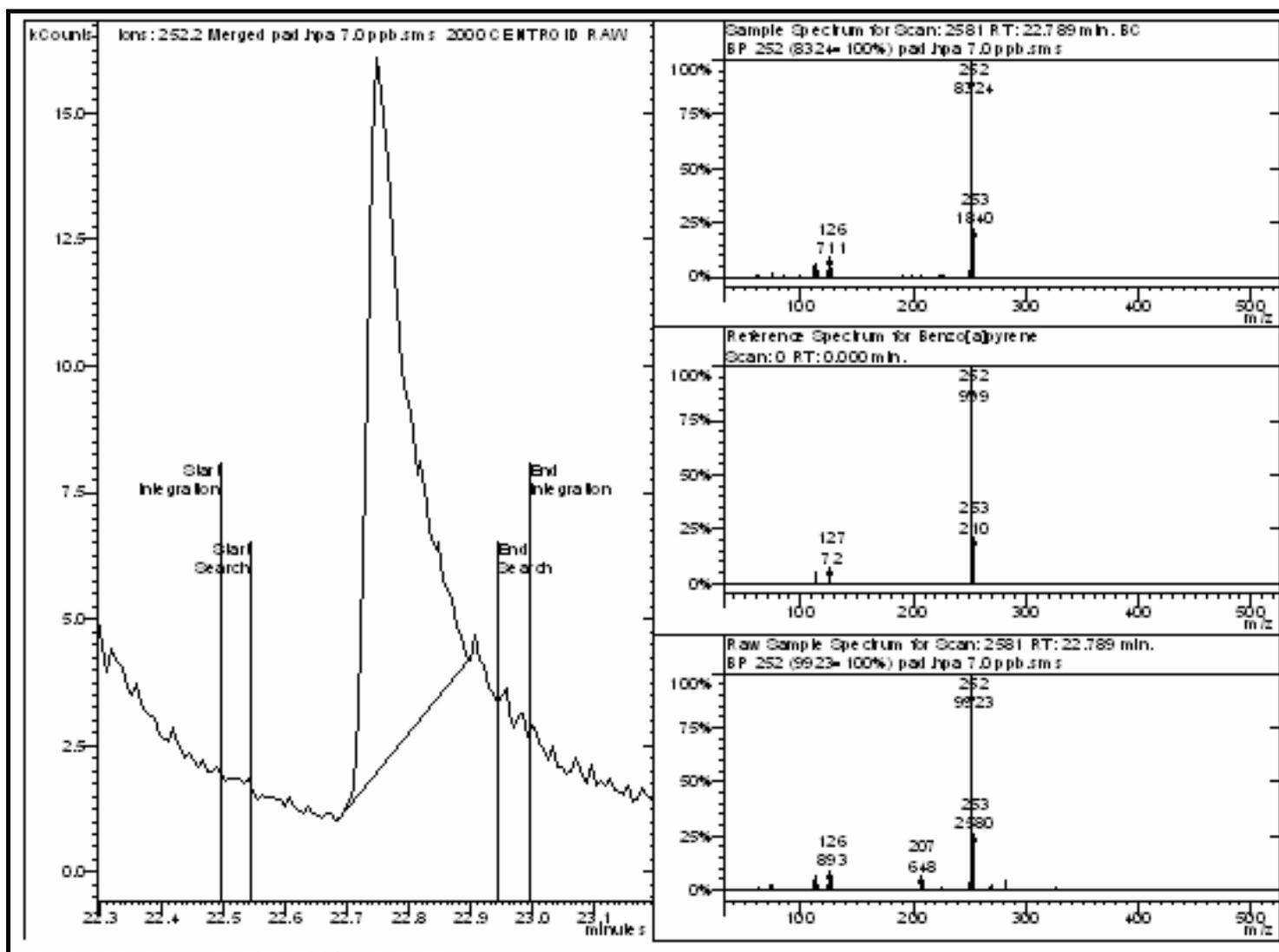


FIGURA 56: Espectro de massas do Benzo(k)fluoranteno, selecionando o íon 252 e 253  $m/z$ .

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)