

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemática
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

Leila Dorácio Mendes

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS EM
RESÍDUOS SÓLIDOS POR DESSORÇÃO EM DISCO
ROTATIVO SIMULTÂNEA A SPME-GC-MS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Florianópolis – SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mendes, Leila Dorácio
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS EM RESÍDUOS
SÓLIDOS POR DESSORÇÃO EM DISCO ROTATIVO SIMULTÂNEA A
SPME-GC-MS / Leila Dorácio Mendes ; orientador,
Luiz Augusto dos Santos Madureira, 2017.
71 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Bifenila policlorada. 3. Resíduos
Sólidos. 4. Dessorção em disco rotativo. 5.
Microextração em fase sólida. I. Madureira, Luiz
Augusto dos Santos. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

Leila Dorácio Mendes

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS EM
RESÍDUOS SÓLIDOS POR DESSORÇÃO EM DISCO
ROTATIVO SIMULTÂNEA A SPME-GC-MS**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós-graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 25 de julho de 2017

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Augusto dos
Santos Madureira
Orientador/UFSC

Prof. Dr. Fernando Jorge
Santos de Oliveira
(PETROBRAS)

Prof. Dr. Luciano Vitali
DQ/UFSC

Dr. Josias de Oliveira Merib
DQ/UFSC

*Aos meu pais
Octacílio (in memoriam) e
Dalva por todo incentivo e
amor incondicional, que me
faz seguir em busca dos
meus sonhos e ideais.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Dalva, minha irmã Taciana, meu irmão Victor, minha prima Luciana e meus amados sobrinhos (Vitor, João e Antônio) que apesar da distância e da dor da saudade foram presentes com todo amor, apoio e carinho.

Ao Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira pela orientação, por todo ensinamento, suporte e compreensão nos momentos que precisei.

Ao Prof. Dr. Eduardo Carasek pela colaboração, incentivo e grande contribuição neste trabalho.

À Dra. Morgana Frena que foi essencial ao desenvolvimento deste trabalho com sua atenção, ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos Priscilla, Robson e Mari que me acolheram com alegria, apoio e amizade na minha chegada em Florianópolis.

Às minhas primeiras amigas que a UFSC me presenteou (Ana, Karine e Sângela) por dividir momentos que guardarei com muito carinho e saudades.

Ao meu querido Felipe, por ser tão companheiro, cuidadoso, compreensivo e amoroso.

A todos que convivi no Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica pela paciência, contribuições e auxílios. À Marina e Larissa que além de colegas de laboratório tornaram-se também minhas amigas.

Às minhas amigas de longa data Fabi, Camila, Thali, Helo, Gi, Carol e Aninha que continuaram presentes compartilhando momentos de alegria, amizade e incentivo. À querida Flávia Aranega que contribuiu com a ilustração do sistema empregado no trabalho.

Aos membros da banca examinadora de defesa, pelo aceite do convite de participação desta dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade e estrutura.

Ao CNPQ pela bolsa de estudo.

“Quando se sonha sozinho é apenas um sonho. Quando se sonha juntos é o começo da realidade”.
(Miguel de Cervantes)

RESUMO

As bifenilas policloradas (PCB) são um grupo bem conhecido de produtos químicos organoclorados industriais. Devido às certas propriedades que possuem, foram amplamente aplicadas em diversos setores industriais. PCB foram produzidos e dispostos no ambiente como Aroclor, que consistem em misturas de diferentes congêneres de PCB. Esta classe de substâncias tornou-se motivo de preocupação devido à sua persistência no meio ambiente e potencial impacto na saúde humana. Neste contexto, foi proposto uma metodologia livre de solventes, simples e eficiente para a determinação de PCB em matrizes de resíduos sólidos. A metodologia envolve a extração, limpeza e pré-concentração de PCB em uma única etapa, usando simultaneamente um disco rotativo contendo a amostra sólida e microextração em fase sólida (SPME), no qual a fibra é imersa diretamente na água utilizada como solvente para dessorção dos analitos presentes na amostra do disco rotativo. A rotação do disco facilita o equilíbrio da transferência de massa dos congêneres contidos nos resíduos sólidos para água, onde são extraídos pela fibra de SPME. As matrizes de resíduos sólidos fortificadas com Aroclor 1242 ou 1254 são utilizadas no método proposto. Um tempo de equilíbrio da dessorção de 30 min., temperatura a 80 °C, sem adição de sal ou solvente orgânico e tempo de extração de 60 min. foram as condições com as melhores respostas analíticas. Uma boa linearidade foi alcançada usando o método proposto nas faixas de concentração de 0,5 a 100,0 mg kg⁻¹ e 2,5 a 75,0 mg kg⁻¹, com um coeficiente de correlação de 0,9978 e 0,9964 para Aroclor 1242 e 1254, respectivamente. Os valores obtidos para limite de quantificação (0,5 e 2,5 mg kg⁻¹) e detecção (0,15 e 0,76 mg kg⁻¹) são adequados para a determinação de PCB em resíduos sólidos e, posteriormente, decidir a disposição adequada desses resíduos. A exatidão e precisão da metodologia foram avaliadas e exibiram resultados satisfatórios, proporcionando recuperações similares (80,2 a 96,0% para PCB totais em três níveis de fortificação) e os desvios padrão relativos foram entre 2,5% e 15,5%. Esses resultados mostraram que a metodologia é uma alternativa promissora para a determinação de PCB em matrizes complexas tais como resíduos sólidos.

Palavras-chaves: Bifenila policlorada. Resíduos Sólidos. Dessorção em disco rotativo. Microextração em fase sólida.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a well-known group of industrial organochlorine chemicals. Due to their physical-chemical properties, they have been widely applied in many industrial sectors. PCBs were produced and disposed in the environment as Aroclors consisting of mixtures containing different PCB congeners. This class of substances has become a cause for concern because of their persistency in the environment and potential impact on human health. In this context, a solvent-free simple and efficient methodology for the quantification of PCBs in solid waste matrices is proposed. The new methodology involves the extraction, clean up and pre-concentration of PCBs in a single step using simultaneously a rotating disk contained the solid sample and solid phase microextraction where the fiber is directly immersed in the water used as solvent for desorption of the target compounds from the rotating disk. The rotation of the disk facilitates the solid/water equilibrium of the congeners contained in the solid waste which are extracted by the SPME fiber. Solid waste matrices fortified with Aroclor 1242 or 1254 are used in the proposed method. An equilibrium time of desorption of 30 min, temperature at 80 °C, with no addition of salt or organic solvent and extraction time of 60 min were the conditions with best analytical responses. Good linearity was achieved using the proposed methodology in the concentration range of 0.5 - 100.0 mg kg⁻¹, and 2.5 - 75.0 mg kg⁻¹, with correlation coefficient of 0.9978 and 0.9964 for Aroclor 1242 and 1254, respectively. Values obtained for quantification (0.5 and 2.5 mg kg⁻¹) and detection (0.15 and 0.76 mg kg⁻¹) limits are suitable for the determination of PCBs in solid wastes, and subsequently, to decide the appropriate disposal of this wastes. The accuracy and precision of the methodology were evaluated and exhibited satisfactory results, providing similar recoveries (80.2 – 96.0% for total PCBs in three levels of fortification) and the relative standard deviations were between 2.5% and 15.5%. These results showed that the methodology is a promising alternative for PCB analysis in in complex matrices such as solid wastes.

Keywords: Polychlorinated biphenyls. Solid wastes. Rotating-disk desorption. Solid phase microextraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular das bifenilas policloradas ($x+y \leq 10$) [16]	25
Figura 2. Dispositivo da fibra de SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha, (B) posição com a fibra exposta. Fonte: Adaptado de [40].	31
Figura 3 - Perfil de tempo de extração da SPME. Fonte: Adaptado de [39].....	33
Figura 4 -Dispositivo da extração sortiva em disco rotativo (RDSE). Fonte [44].	35
Figura 5 - Diagrama esquemático da dessorção em disco rotativo simultânea com SPME usado neste estudo. Fonte: Adaptado de [44]	45
Figura 6 - Cromatogramas obtidos após dessorção em disco rotativo simultânea a SPME-GC-MS. Em vermelho, o cromatograma obtido com a fortificação do Aroclor 1242 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ no resíduo sólido, e em verde é o branco, o cromatograma obtido sem a fortificação dos analitos no resíduo sólido. Analitos: 1) PCB 3; 2) PCB 4; 3) PCB 7; 4) PCB 11; 5) PCB 5; 6) PCB 18; 7) PCB 19; 8) PCB 6; 9) PCB 16; 10) PCB 32; 11) PCB 24; 12) PCB 23; 13) PCB 34; 14) PCB 49; 15) PCB 40; 16) PCB 47; 17) PCB 72; 18) PCB 42; 19) PCB 45; 20) PCB 67; 21) PCB 62; 22) PCB 46; 23) PCB 73; 24) PCB 70; 25) PCB 60; 26) PCB 78; 27) PCB 108; 28) PCB 124; 29) PCB 122; 30) PCB 96.	50
Figura 7 - Cromatogramas obtidos após dessorção em disco rotativo simultânea a SPME-GC-MS. Em vermelho, o cromatograma obtido com a fortificação do Aroclor 1254 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ no resíduo sólido, e em verde é o branco, o cromatograma obtido sem a fortificação dos analitos no resíduo sólido. Analitos: 1) PCB 45; 2) PCB 62; 3) PCB 50; 4) PCB 67; 5) PCB 58; 6) PCB 83; 7) PCB 84; 8) PCB 118; 9) PCB 82; 10) PCB 90; 11) PCB 96; 12) PCB 92; 13) PCB 101; 14) PCB 121; 15) PCB 147; 16) PCB 122; 17) PCB 139; 18) PCB 123; 19) PCB 182; 20) PCB 130; 21) PCB 128.	51
Figura 8- Perfil de tempo de equilíbrio da dessorção em disco rotativo sobre a eficiência da extração de PCB a partir de resíduos	

sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3)	53
Figura 9 - Perfil da temperatura sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).	54
Figura 10 - Perfil da presença do metanol sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).	55
Figura 11 - Perfil da adição de sal sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).	56
Figura 12 - Perfil do tempo de extração DI-SPME sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Uso de PCB de acordo com o tipo de Aroclor na composição	26
Tabela 2 - Percentual de constituição dos Aroclor 1242, 1254 e 1260, observando o número de cloros dos compostos	27
Tabela 3- Características físico-químicas do Aroclor 1242, 1254 e 1260	28
Tabela 4 - Precisão (intra-dia e inter-dia), expressada como RSD (%) e exatidão, expressa como recuperação (%), para Aroclor 1242 e 1254 em resíduos sólidos	59
Tabela 5 - Comparação do uso de solvente e etapas empregadas para a extração de bifenilas policloradas usando diferentes procedimentos	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

DI - Imersão direta (*Direct immersion*)

ECD - Detector de captura de elétrons (*Electron capture detector*)

EI – Ionização por elétrons (*Electron Ionization*)

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency*)

GC/ECD - Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (*Gas chromatography with electron capture detector*)

GC-MS – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (*Gas chromatography coupled to mass spectrometry*)

HS - Headspace

LLE - Extração líquido-líquido (*Liquid-liquid extraction*)

LLME - Microextração líquido-líquido (*Liquid-liquid microextraction*)

PA - Poliacrilato

PCB - Bifenilas policloradas (*Polychlorinated biphenyls*)

PCDD - Dibenzodioxinas policloradas (*Polychlorinated dibenzo-p-dioxins*)

PCDF - Dibenzofuranos policlorados (*Polychlorinated dibenzofurans*)

PDMS – Poldimetilsiloxano

PLE - Extração por líquido pressurizado (*Pressurized liquid extraction*)

POP - Poluentes orgânicos persistentes

RDSE - Extração sortiva de disco rotativo (*Rotating-disk sorptive extraction*)

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

SBSE - Extração sortiva em barra de agitação (*Stir bar sorptive extraction*)

SFE - Extração por fluido supercrítico (*Supercritical fluid extraction*)

SPE - Extração em fase sólida (*Solid phase extraction*)

SPME - Microextração em fase sólida (*Solid phase microextraction*)

TCB - Tetrafenilas policloradas (*Polychlorinated tetraphenyl*)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1	Considerações gerais	21
1.2	Revisão bibliográfica	22
1.2.1	Resíduos sólidos	22
1.2.2	Bifenilas Policloradas (PCB)	24
1.2.3	Preparo de amostra.....	29
1.2.3.1	Técnicas de preparo de amostras para a determinação de bifenilas policloradas	30
1.2.3.2	Microextração em fase sólida (SPME).....	30
1.2.3.3	Extração sortiva em disco rotativo (RDSE).....	34
1.2.4	Parâmetros analíticos de mérito.....	35
2.	OBJETIVOS	39
2.1	Objetivo Geral	39
2.2	Objetivos Específicos.....	39
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Reagentes e materiais	41
3.2	Limpeza do Material.....	41
3.3	Instrumentação	41
3.4	Amostragem e preparo da matriz fortificada em laboratório.....	43
3.5	Preparo do disco rotativo	43
3.6	Procedimento de extração	44
3.7	Otimização das condições do sistema de dessorção/ extração	45
3.8	Avaliação do desempenho da metodologia analítica proposta e aplicação	46

3.9	Garantia de qualidade / controle de qualidade (<i>Quality assurance/quality control</i> - QA/QC)	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Avaliação da limpeza da matriz de resíduos sólidos...	49
4.2	Seleção de revestimento da fibra, agitação e modo de extração	52
4.3	Efeito do tempo de equilíbrio da dessorção e temperatura	52
4.4	Efeito da presença do solvente orgânico e adição de sal 54	
4.5	Efeito do tempo de extração.....	57
4.6	Avaliação do desempenho da metodologia analítica proposta e aplicação	58
4.7	Comparação de diferentes procedimentos empregados para extração de PCB	60
5.	CONCLUSÃO	63

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A Revolução Industrial aumentou o uso de recursos naturais e matérias-primas no mundo por meio de vários avanços tecnológicos. Assim, juntamente com os benefícios da tecnologia, também surgiram problemas associados à eliminação dos resíduos gerados. O resíduo sólido é normalmente uma massa altamente heterogênea dispensável ou indesejada descartada, que surge de várias atividades humanas e industriais. Depois da poluição do ar e da água, a poluição por resíduos sólidos é também referida como uma grande preocupação ambiental, pois a geração desses resíduos tem vários efeitos adversos sobre o meio ambiente e a saúde pública ^[1,2]. Os resíduos que contêm compostos químicos nocivos são comumente mencionados como resíduos perigosos ^[3].

As bifenilas policloradas (PCB) são um grupo de substâncias químicas organoclorados industriais que teve uma grande variedade de aplicações na sociedade por causa de certas propriedades que possuem, tais como líquidos quimicamente inertes, com baixas pressões de vapor, baixo custo de produção e são excelentes isolantes elétricos ^[4]. Os PCB foram produzidos e descartados no ambiente como Aroclor, que são misturas comerciais de vários componentes, que contêm diferentes quantidades relativas dos 209 congêneres possíveis de PCB ^[5]. Como muitos outros organoclorados, os PCB são muito persistentes no meio ambiente e bioacumulam nos seres vivos. Devido à sua própria toxicidade e a dos furanos, que podem ser gerados em sua queima, PCB presentes no ambiente tem se tornado motivo de preocupação por causa de seu potencial impacto à saúde humana ^[4]. Portanto, a destinação final de resíduos sólidos contendo PCB deve ser conduzida de maneira apropriada. Sendo assim, é necessário que o método de análise que determina a concentração desses compostos em resíduos sólidos contaminados seja adequado e confiável para a sua identificação e quantificação viabilizando, posteriormente, a disposição adequada dos resíduos sólidos considerados perigosos.

Muitas metodologias analíticas foram desenvolvidas para a determinação de PCB e Aroclor utilizando cromatografia a gás com detector por captura de elétrons (GC/ECD) ou acoplado ao detector de espectrometria de massas (GC-MS). Estes são os mais aceitos devido à sua alta sensibilidade, boa seletividade e reprodutibilidade [6,7]. No entanto, antes da detecção, técnicas de extração apropriadas são necessárias para análise de PCB da matriz sólida.

Visando propor um método analítico simples, livre de solventes, em uma única etapa, e conseqüentemente, um menor contato do analista com a amostra, neste trabalho é proposto um novo método para extração de Aroclor 1242 e 1254 em matrizes de resíduos sólidos. O preparo de amostra consiste na extração, limpeza e pré-concentração de PCB em uma única etapa, utilizando dessorção em disco rotativo simultâneo com microextração em fase sólida (SPME), e posterior análise em GC-MS.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Resíduos sólidos

De acordo com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, os resíduos sólidos são definidos como material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível [8].

Um resíduo classificado como perigoso necessita de gerenciamento adequado, para evitar que os mesmos se tornem fonte de contaminação para os seres humanos e meio ambiente [3]. Um exemplo dos resíduos perigosos são as substâncias químicas comerciais ou subprodutos de fabricação, como os

metais tóxicos, pesticidas organoclorados, solventes orgânicos e PCB [4].

No Brasil, a classificação dos resíduos sólidos é realizada de acordo com a Norma ABNT NBR 10004, classificando-os como: Resíduos Classe I, os quais representam os resíduos perigosos; Resíduos Classe II, representando os resíduos não perigosos e subdivididos em A (não inertes) e B (inertes). Essa classificação envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características. Além disso, a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido^[9].

Para a ABNT, os Resíduos Classe I (perigosos) são aqueles que em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os Resíduos Classe II (não perigosos) são resíduos que não apresentam propriedades que se enquadrem como resíduos perigosos. São classificados como Resíduos Classe II A (não inertes) aqueles que podem ter propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água; e classificados como resíduos Classe II B (inertes) quaisquer resíduos que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006^[10], não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor ^[9].

Como exemplo da magnitude do problema de gerenciamento de resíduos perigosos, pode-se considerar os PCB que ainda são usados nos capacitores em tubos de balastro de instalações de lâmpadas fluorescentes. Dentro de um compartimento de capacitor selado se encontra o óleo concentrado de PCB, que é um líquido viscoso e pode ser absorvido em muitas camadas de papel. Um capacitor típico contém cerca de 20g do PCB líquido. Embora cada balastro não contenha muito PCB, o número dessas instalações em uso nos países desenvolvidos é enorme. Portanto, o recolhimento e a

disposição final dos PCB dessas fontes serão uma tarefa que tomará muitos anos e alto custo^[4]. No Brasil, a produção, o uso e o comércio de PCB foram proibidos através de uma ação conjunta de três ministérios (Indústria e Comércio, Casa Civil e Minas e Energia) e tomou efeito através de um ato chamado Portaria Interministerial (MIC/MI/MME) 0019, em 19 de janeiro de 1981. O ato exigiu que a produção e a importação de equipamentos com PCB cessassem em 2 anos, mas permitiu que equipamentos existentes permanecessem em uso até o fim de sua vida útil ^[11].

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA - *US Environmental Protection Agency*) recomenda que a eliminação de resíduos sólidos contendo PCB para aterro sanitário (por exemplo, solo contaminado com PCB) só deve ocorrer quando a concentração de PCB no sólido estiver dentro dos limites prescritos na licença de aterro sanitário. Os aterros são licenciados para aceitar resíduos sólidos com uma concentração de PCB igual ou menor a 50 mg kg^{-1} . Os resíduos sólidos com uma concentração de PCB acima deste valor exigirão o tratamento em uma instalação licenciada ^[12].

A norma ABNT NBR 13741 ^[13], estabelece as condições exigíveis para a destinação de PCB e resíduos contaminados com PCB no Brasil. Os resíduos no estado sólido, sem líquidos livres, que contenham concentrações de PCB menores ou iguais a 50 mg kg^{-1} , podem ser dispostos em aterros industriais de resíduos perigosos. Os resíduos sólidos com concentração de PCB maior que este valor, devem ser incinerados em sistemas de alto desempenho. As cinzas decorrentes da destruição térmica de PCB devem ser consideradas como resíduos perigosos, a menos que seja comprovado que as mesmas possam ser classificadas como resíduos classe II, conforme a NBR 10004 ^[13]. Dessa maneira, é necessário que o método de análise que determina a concentração desses compostos em resíduos sólidos contaminados seja confiável para a sua identificação e quantificação, e posteriormente, seja realizada a disposição apropriada.

1.2.2 Bifenilas Policloradas (PCB)

Bifenilas policloradas (*polychlorinated biphenyls* - PCB) são poluentes orgânicos de preocupação ambiental e toxicológica. Devido às suas propriedades físico-químicas e por persistirem no ambiente durante um longo período de tempo estão presentes em todo o mundo e na maioria dos compartimentos ambientais [14]. São comprovadamente capazes de causar problemas reprodutivos, imunológicos e de danos ao fígado, além de serem provavelmente carcinogênicos para seres humanos [15]. Em maio de 2001, os PCB foram enquadrados no grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) durante a Convenção de Estocolmo, devendo ter o seu uso eliminado até 2025 [11].

Esta classe de compostos organoclorados, que foram sintetizados inicialmente na Alemanha por volta de 1800 e produzidos em escala industrial a partir de 1922, são resultantes da reação de cloração do bifenil na presença de um catalisador apropriado. A estrutura molecular de PCB é representada pela Figura 1 [16, 17].

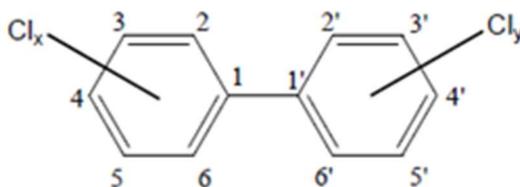


Figura 1 - Estrutura molecular das bifenilas policloradas ($x+y \leq 10$) [16]

As moléculas de PCB apresentam diversas substituições possíveis pelo átomo de cloro (variando de 1 a 10 átomos), formando até 209 estruturas diferentes conhecidas como congêneres. Apenas 130 destas estruturas podem estar presentes nas misturas comerciais [16].

Devido às suas propriedades físico-químicas como alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica houve uma grande disseminação de produtos com estes compostos [14, 17]. As

diferentes estruturas químicas de PCB alteram suas propriedades permitindo diversas utilidades industriais ^[14]. Os seus principais usos são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Uso de PCB de acordo com o tipo de Aroclor na composição

Uso de PCB	Tipo de Aroclor na composição
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 antichama	1254, 1260
Óleos de corte e lubrificantes	1254
Papel Carbono	1242

Fonte: em [16]

Como existe um grande número de congêneres possíveis, as formulações de produtos contendo PCB que foram comercializadas constituem-se por misturas com quantidade variável de átomos de cloro. O principal produtor mundial de PCB foi a empresa Monsanto nos Estados Unidos, com a marca Aroclor, e a sua denominação para a mistura se dá por 4 dígitos. Assim, os dois primeiros dígitos representam a estrutura central (12 para bifenilas policloradas, 54 para tetrafenilas policloradas

(TCB) e 44 ou 25 para misturas de PCB com TCB, contendo 60 ou 75% de PCB, respectivamente). Já os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Por exemplo, a mistura denominada Aroclor 1242 contém bifenilas policloradas com 42% de cloro em massa^[16, 17]. Os PCB que constituem alguns Aroclor são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Percentual de constituição dos Aroclor 1242, 1254 e 1260, observando o número de cloros dos compostos

Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260
0,6% Cl ₁	16% Cl ₄	0,4% Cl ₄
19,5% Cl ₂	59,9% Cl ₅	12,2% Cl ₅
39,1% Cl ₃	23,8% Cl ₆	50,3% Cl ₆
36,6% Cl ₄	0,4% Cl ₇	31,4% Cl ₇
4,2% Cl ₅	-	5,9% Cl ₈

Fonte: Adaptado de [17]

Como muitos organoclorados, PCB são muito persistentes no ambiente e bioacumulam nos seres vivos. Como resultado de práticas negligentes de disposição, tornaram-se um dos principais poluentes em muitas áreas ao redor do mundo. Mais de 95% da população dos Estados Unidos possuem concentrações detectáveis de PCB em seus corpos^[4]. Suas fontes de liberação incluem volatilização de lixeiras que contêm transformadores, capacitores e outros dejetos com PCB, esgotos industriais, derramamentos, dragagens e descargas impróprias em áreas abertas, durante a incineração de dejetos industriais e municipais^[16, 17]. A maioria dos incineradores não são efetivos na destruição de PCB. Explosões e superaquecimento de transformadores e capacitores também podem liberar quantidades significativas de PCB para o meio ambiente local. Além disso, quando os PCB são misturados com outros compostos clorados, tais como os clorobenzenos usados em transformadores, compostos altamente tóxicos como as dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF) podem ser obtidos. Isso pode ocorrer a partir de incêndios acidentais e durante o processo de incineração^[17].

Quando liberados no ambiente, os PCB persistem por muitos anos porque eles são resistentes à degradação por agentes químicos e biológicos [4]. Na atmosfera, os PCB existem principalmente na forma de vapor. A tendência de se adsorver em partículas aumenta de acordo com o grau de cloração. Atualmente, a maior fonte de exposição no meio ambiente parece ser a redistribuição de PCB previamente introduzidos. Essa redistribuição envolve a volatilização a partir do solo e da água para atmosfera, com subsequente transporte pelo ar e remoção da atmosfera via deposição de PCB ligados a partículas e então a revolatilização. Na água, os PCB são adsorvidos aos sedimentos e à matéria orgânica. A forte adsorção ao sedimento, especialmente no caso de PCB mais clorado, diminui a taxa de volatilização. Os congêneres de PCB com menor grau de cloração são adsorvidos menos fortemente pelo solo do que aqueles mais clorados. Embora a adsorção possa mobilizar os PCB por longos períodos no ambiente aquático, a dessorção para a coluna d'água tem ocorrido tanto por rotas abióticas quanto por bióticas. De acordo com a Tabela 3, quanto maior a pressão de vapor, mais passível será o Aroclor de ser transportado atmosféricamente, e quanto menos solúvel em água, mais persistente será no ambiente [17].

Tabela 3- Características físico-químicas do Aroclor 1242, 1254 e 1260

Tipo de Aroclor	Pressão de vapor (Pa) (25°C)	Solubilidade em água (mg L⁻¹)
Aroclor 1242	$4,1 \times 10^{-3}$	0,24
Aroclor 1254	$7,7 \times 10^{-5}$	0,021
Aroclor 1260	$4,0 \times 10^{-5}$	0,0027

Fonte: Adaptado de [17]

Apesar das diferenças nas características físico-químicas dos Aroclor, muitas técnicas de preparo de amostra são eficientes para a extração dos diferentes congêneres de PCB [5, 7, 16], as quais serão apresentadas a seguir.

1.2.3 Preparo de amostra

Nas últimas décadas, o aumento da responsabilidade ambiental tem sido visível. Diversos países têm voltado seus esforços para a busca do desenvolvimento autossustentável, através do progresso industrial que atenda às necessidades do presente sem comprometer a capacidade da necessidade das futuras gerações. Essa preocupação também teve influência decisiva na Química. Pesquisadores têm buscado, cada vez mais, alternativas como desenvolver novos métodos e criar novas ferramentas, que reduzam ou eliminem a geração de resíduos e o uso de reagentes e solventes tóxicos^[18].

Na maioria dos métodos analíticos, é necessário que as amostras sejam previamente tratadas, visando a extração e pré-concentração de analitos, a remoção de interferências, limpeza (*clean up*) ou compatibilização química e/ou física das amostras com o sistema analítico empregado. Sendo assim, o preparo de amostra é uma etapa crucial, pois contribui significativamente para o aumento da detectabilidade e da seletividade em análises químicas, além de ser a etapa mais lenta e uma das principais fontes de erro^[19, 20]. A importância desta etapa analítica contribuiu para que fossem desenvolvidas diversas técnicas e métodos de preparo de amostras, principalmente para matrizes complexas como as amostras ambientais. Desta forma, foram desenvolvidas e consolidadas as tradicionais técnicas de extração líquido-líquido (*liquid-liquid extraction* - LLE) e a extração em fase sólida (*solid phase extraction* - SPE). No entanto, as chamadas técnicas de microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* - SPME) e microextração líquido-líquido (*liquid-liquid microextraction* - LLME) vêm ganhando preferência, pois requerem menores volumes de amostra, proporcionam extrações em tempos mais curtos, além de empregarem menor volume de solventes orgânicos^[19].

O emprego da energia proveniente de aquecimento, ultrassom e radiações eletromagnéticas (micro-ondas e ultravioleta) para aumentar a eficiência e reduzir o tempo do preparo de amostra também vem sendo bastante explorado^[19].

1.2.3.1 Técnicas de preparo de amostras para a determinação de bifenilas policloradas

Ao longo das últimas décadas, para a extração de PCB em diferentes matrizes, foram aplicadas diversas técnicas de extração, incluindo soxhlet [21, 22], extração líquido-líquido (LLE) [23], extração em fase sólida (SPE) [24, 25], micro-ondas [22, 26], ultrassom [27, 28], extração por fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction* - SFE) [29] e extração por líquido pressurizado (*Pressurized Liquid Extraction*- PLE) [30]. No entanto, muitas dessas técnicas requerem várias etapas, incluindo procedimentos de limpeza (cleanup), longos tempos de extração e grandes volumes de solventes orgânicos.

Em contraste com esses procedimentos exaustivos de extração, a microextração em fase sólida (SPME) é uma técnica atrativa rápida e requer uma quantidade muito pequena de amostra. A SPME foi aplicada à determinação de PCB em diferentes matrizes, como solo [7], água [31] e leite [32]. Apesar das vantagens em comparação aos métodos de preparação tradicionais [33], o uso da técnica de SPME para amostras sólidas na análise de PCB, necessita de etapas anteriores, incluindo o uso de solventes orgânicos, soluções inorgânicas e extração de água subcrítica para auxiliar a liberação de PCB a partir de matrizes sólidas [6, 7, 34, 35]. Em trabalhos recentes, a extração sortiva em barra de agitação (*Stir Bar Sorptive Extraction* - SBSE) também foi aplicada para determinação de PCB em amostras de peixe, solos e sedimentos [36,37].

1.2.3.2 Microextração em fase sólida (SPME)

A microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction* - SPME) foi desenvolvida por Pawliszyn e Artur no final da década de 1980 e início da década de 1990 e, desde então, foi adaptada para uso em uma série de aplicações que envolvem diferentes análises [38]. A SPME integra um número de etapas analíticas, como a amostragem, extração, pré-concentração, e no caso das aplicações de cromatografia a gás,

introdução da amostra para análise instrumental. Além disso, a SPME é uma técnica de preparo de amostra portátil, simples, sensível, reproduzível, de fácil automação e livre do uso de solventes [39].

O dispositivo básico de SPME consiste, usualmente de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberto com um filme fino de um polímero (e.g., polidimetilsiloxano - PDMS, poliacrilato - PA) ou de um sólido adsorvente (e.g., carvão ativo microparticulado - Carboxen) [40]. A Figura 2 ilustra uma fibra comercial em que o recobrimento, ou filme extrator, tem espessura de 100 μm .

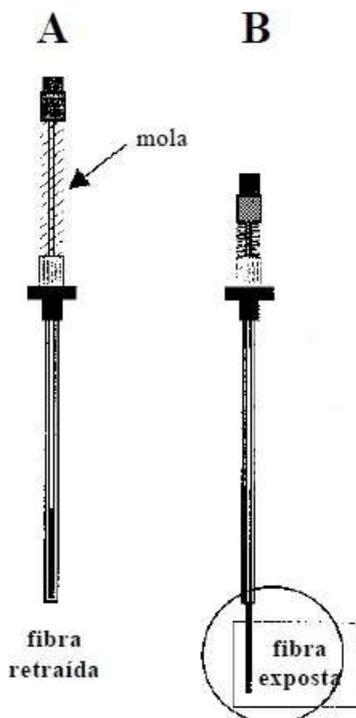


Figura 2. Dispositivo da fibra de SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha, (B) posição com a fibra exposta. Fonte: Adaptado de [40].

Em contraste com as técnicas de extração exaustiva e convencional, tais como SPE, a SPME é uma técnica não-exaustiva baseada no equilíbrio de partição dos analitos entre a matriz da amostra e a fase de extração. Em SPME, a fase de extração pode ser exposta diretamente no meio da amostra por imersão direta, (DI - *Direct immersion*), por *headspace* (HS) ou por proteção com membrana (*membrane-protected*) [39,41]. Quando a superfície da SPME é colocada diretamente em contato com o analito da amostra em um frasco contendo headspace, que é o caso deste trabalho, a quantidade do analito extraído no equilíbrio (n_e) pode ser escrita como:

$$n_e = \frac{K_{fh} K_{hs} V_f C_0 V_s}{K_{fh} K_{hs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, k_{fh} é o coeficiente de distribuição do analito entre o revestimento e o headspace da amostra, K_{hs} é o coeficiente de distribuição do analito entre o headspace e a matriz da amostra, C_0 é a concentração inicial do analito na matriz da amostra, V_f , V_h e V_s indicam o volume da fase de extração, do headspace e da amostra, respectivamente [41].

Além disso, se o efeito da presença do analito no headspace pode ser negligenciado ($K_{fs} = K_{fh} k_{hs}$, onde K_{fs} é o coeficiente de distribuição do analito entre o revestimento e a matriz da amostra), a equação 1 pode ser reescrita como:

$$n_e = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (\text{Equação 2})$$

As equações 1 e 2 indicam que a quantidade de analito extraído no revestimento (n_e) é linearmente proporcional à concentração do analito na amostra (C_0), o qual é a base analítica da análise quantitativa usando SPME [39],[41]. As equações 1 e 2 tem seu desenvolvimento detalhado em *Handbook of solid phase microextraction*, Pawliszyn, J. [41]. A compreensão deste sistema de equilíbrio se baseia em aspectos termodinâmicos e cinéticos. Parâmetros termodinâmicos como temperatura, força iônica, pH e presença de solvente orgânico em água podem afetar o equilíbrio de partição do analito entre a fibra e a amostra (K_{fs}), enquanto que

os aspectos cinéticos que influenciam na extração por SPME são a agitação da amostra e tempo de equilíbrio [41].

Como apresentado na Figura 3, a extração pode ser realizada no tempo de pré-equilíbrio para diminuir o tempo necessário da análise. Embora o equilíbrio de extração não seja atingido, há ainda uma relação linear entre a quantidade do analito extraído pela fibra e a concentração do analito na matriz da amostra. O tempo necessário para atingir o equilíbrio é infinitamente longo, tal como, o tempo de equilíbrio é assumido ao ser alcançado quando 95% da quantidade do equilíbrio de um analito é extraído da amostra [39].

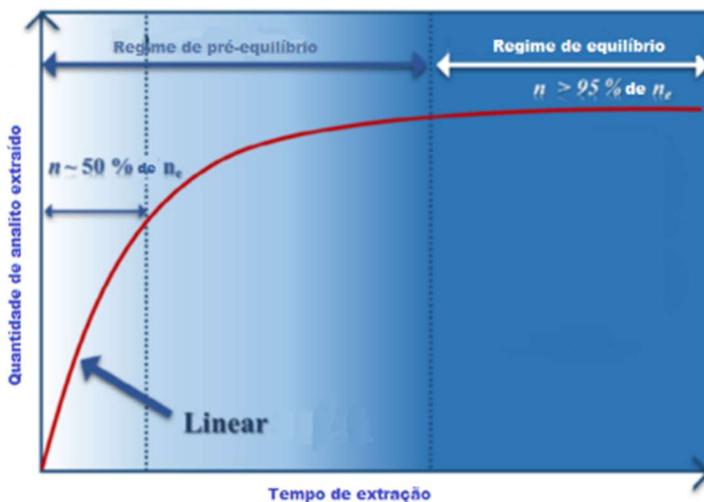


Figura 3 - Perfil de tempo de extração da SPME. Fonte: Adaptado de [39]

Benefícios decorrentes pela utilização da técnica de SPME podem ser garantidos quando esse procedimento é combinado com outras ferramentas analíticas, como outros pré-tratamentos de amostra ambientalmente amigável baseado na utilização de micro-ondas, ultrassom e pressurização [42].

1.2.3.3 Extração sortiva em disco rotativo (RDSE)

A evolução da técnica de SPME tem sido notável nos últimos anos, e diferentes fases poliméricas de espessura variável foram propostas para melhorar sua capacidade. Mais recentemente, com o objetivo de aumentar a capacidade de extração aumentando o volume da fase de extração em relação ao usado no SPME, foram descritas novas técnicas de sorção, incluindo extração sortiva em barra de agitação (SBSE), extração com membrana de PDMS e microextração em filme fino. No entanto, o preparo de amostras para extração sortiva pode ser demorada, envolvendo passos adicionais como a dessorção líquida [43].

Em 2009, Richter e colaboradores [43] desenvolveram um disco rotativo de Teflon revestido com um filme PDMS em uma de suas superfícies. Este disco tem uma maior área de superfície, não há contato entre a fase de extração e o recipiente enquanto o disco gira, que pode ser agitada a maior velocidade do que com a barra de agitação usada em SBSE, sem danificar a fase ao mesmo tempo que facilita a transferência de massa do analito para a superfície do PDMS. Este procedimento foi referido como a extração sortiva de disco rotativo (*Rotating-Disk Sorptive Extraction*- RDSE) e, mais tarde, o disco foi melhorado. A Figura 4 ilustra o novo dispositivo de extração de disco rotativo, que consiste em um disco de Teflon, com uma cavidade que é carregada com uma fase de sorvente comercial selecionada de acordo com a polaridade do analito. Para evitar o vazamento do sorvente, a cavidade é coberta com um filtro de fibra de vidro e selada com um anel de Teflon [44].

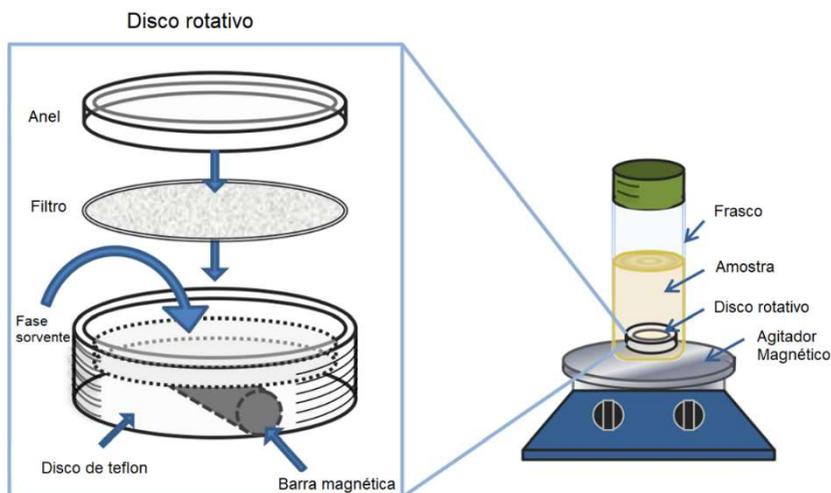


Figura 4 -Dispositivo da extração sortiva em disco rotativo (RDSE). Fonte [44].

A RDSE é uma alternativa de preparo de amostra adequada à extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e extração sortiva em barra de agitação (SBSE) [43, 44]. Porém, neste trabalho, foi proposto uma nova configuração ao dispositivo da RDSE combinada a SPME. Ao invés de adicionar uma fase sorvente, a cavidade do disco rotativo foi carregada com a matriz de resíduos sólidos, permitindo a dessorção de analitos através da água, para posterior SPME por imersão direta.

1.2.4 Parâmetros analíticos de mérito

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação [45]. De acordo com a ANVISA [46], a

validação deve garantir através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

Os procedimentos a serem validados diferem de acordo com os detalhes da análise a ser efetuada e os parâmetros de desempenho analítico devem ser baseados na intenção do uso do método [47]. Embora não haja consenso sobre quais parâmetros devem ser incluídos em um processo de validação de um método analítico, os parâmetros normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez [45].

A seletividade é a capacidade de o método detectar o analito na presença de outros componentes da matriz. A seletividade pode ser obtida de várias maneiras. Uma alternativa é avaliar a seletividade comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão). Nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra [45].

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada através da regressão linear. Além dos coeficientes de regressão a e b , também é possível obter, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação linear (r^2), que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados [45].

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição [48].

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Já o limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental [45]. O limite de quantificação pode ser considerado como o primeiro ponto da curva analítica e o de detecção como 3 vezes inferior ao de quantificação [49, 50].

A precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra, e pode ser estimada através do desvio padrão relativo (RSD). A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos e ensaios de recuperação [45]. A exatidão é avaliada em termos de porcentagem de recuperação, considerando valores aceitáveis entre 70 e 120%, com uma precisão associada $< 20\%$. Em alguns casos, dependendo do tipo da matriz, podem ser aceitos valores fora deste intervalo, no entanto esses valores devem ser precisos [51].

A robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Diz-se que um método é robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena em seus parâmetros. A robustez de um método cromatográfico é avaliada, por exemplo, pela variação de parâmetros como a programação da temperatura, natureza do gás de arraste em GC, bem como o tempo de extração, agitação, etc. As mudanças introduzidas refletem as alterações que podem ocorrer quando um método é transferido para outros laboratórios, analistas ou equipamentos [45].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de bifenilas policloradas (PCB) em amostras de resíduo sólido utilizando dessorção em disco rotativo simultânea à microextração em fase sólida (SPME) e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar parâmetros que melhorem a extração de PCB (tempo de equilíbrio da dessorção, temperatura, presença de solvente orgânico, adição de sal, tempo de extração);
- Obter os parâmetros analíticos de mérito (linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão);
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras reais de resíduos sólidos provenientes de uma unidade de hidrotratamento de petróleo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e materiais

Os padrões Aroclor 1242 e Aroclor 1254 foram adquiridos pela Supelco (Bellefonte, PA, EUA). O n-hexano 95% de grau HPLC obtido da Tedia (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foi utilizado para preparar todas as soluções padrão. A água desionizada com uma resistividade de 18,2 M Ω cm obtida de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA) foi empregada no procedimento de dessorção / extração. Cloreto de sódio de grau analítico obtido da Vetec (Rio de Janeiro, RJ, Brasil), metanol grau HPLC e diclorometano grau HPLC obtidos da Tedia (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foram utilizados para a preparação da amostra e otimização do método.

3.2 Limpeza do Material

A limpeza de vidrarias utilizadas em todo o procedimento experimental deste trabalho foi realizada lavando com água corrente, solução 5% (v/v) de detergente neutro Extran (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) e escova. Em seguida, foram enxaguadas e deixadas em repouso por pelo menos 24 h em um recipiente com a solução de Extran a 5% (v/v), e posteriormente, foram enxaguados com água desionizada. Para a completa eliminação de resíduos orgânicos, a vidraria lavada, folhas de alumínio e outros utensílios, com exceção da vidraria volumétrica, foram calcinados em mufla a 400°C durante 4 h. Por fim, as vidrarias foram armazenadas em local apropriado, envoltas em papel alumínio, e manuseadas apenas com o uso de luvas de nitrila.

3.3 Instrumentação

O preparo da amostra foi realizado por agitação num agitador de tubo vortex modelo AP56 (Phoenix, Araraquara, SP,

Brasil). Um banho ultrassônico modelo USC 1450 (Unique, Indaiatuba, SP, Brasil), que opera a uma frequência de 25 kHz, foi utilizado para a limpeza do disco rotativo e para a preparação dos resíduos sólidos utilizados durante a otimização do método. Um banho termostático modelo MQBTC 99-20 (Microquímica, Palhoça, SC, Brasil) e um agitador magnético modelo DI-03 (Dist, Florianópolis, SC, Brasil) foram utilizados para a extração de SPME.

A otimização dos parâmetros de extração foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu (Kyoto, Japão) modelo GC-17A com um detector por captura de elétrons (ECD), equipado com um injetor split / splitless. Nitrogênio (99,996% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a um fluxo de 1,4 mL min⁻¹. O gás de make up foi nitrogênio a um fluxo de 20 mL min⁻¹. Uma coluna capilar Restek RTX-5MS (30 m, 0,25 mm id, 0,25 µm de espessura do filme) (Restek, Bellefonte, PA, EUA) foi utilizada nas seguintes condições: modo splitless (1 min) e programa de temperatura a partir de 100 °C (mantido durante 2 min), aumentando a 15 °C min⁻¹ até 160 °C, depois a 5 °C min⁻¹ até 270 °C (mantido durante 8 min). As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 280 °C e 300 °C, respectivamente.

O desempenho do método analítico foi conduzido em um sistema GC-MS consistindo de um GC Clarus 680 e um MS Clarus SQ8, ambos da Perkin Elmer (Shelton, CT, EUA). Uma coluna capilar Elite-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (PerkinElmer, Shelton, CT, EUA) foi utilizada no mesmo programa de temperatura do GC/ECD. O Hélio (99,999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a um fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura da fonte de íons foi de 200 °C, o injetor do GC cromatógrafo e a linha de transferência para a fonte de íons foram mantidos a 250 °C. No injetor do GC, a fibra foi submetida a um tempo de dessorção térmica de 10 min., sendo que nestas condições não foi observado efeito de memória tanto para GC/ECD quanto para GC-MS. As condições cromatográficas e o programa de temperatura foram adaptados de *EPA METHOD 8082A* [52].

O espectrômetro de massa foi operado em modo de ionização por elétrons (EI) a 70 eV. A análise foi realizada no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM), utilizando os íons

selecionados (m/z): 96, 98, 152, 170, 186, 188, 190, 220, 222, 224, 254, 257, 258, 260, 292, 294, 324, 326, 328, 360 e 394.

3.4 Amostragem e preparo da matriz fortificada em laboratório

As amostras de resíduos sólidos de uma unidade de hidrotreamento de petróleo foram extraídas (4x) com 10 mL de diclorometano e 5 mL de metanol em um banho ultrassônico durante 30 min. Em seguida, as amostras de resíduos sólidos foram deixadas em uma capela a temperatura ambiente durante 48 h para evaporar o solvente e foram maceradas.

As amostras de resíduos sólidos previamente limpas foram preparadas misturando completamente 500 μL de uma solução padrão de Aroclor 1242 a uma concentração de $125 \mu\text{g mL}^{-1}$ a 0,5 g de resíduo sólido limpo, sendo posteriormente misturado em um vórtex durante 2 h. Depois disso, as amostras foram deixadas em repouso por pelo menos 24 h para interação do analito com a matriz. Após este tempo, foram abertas em capela, em temperatura ambiente, e mantidas durante 30 min. para evaporar o solvente. Essas amostras foram usadas para a otimização do método.

Na avaliação do desempenho da metodologia, a curva de calibração foi preparada na matriz modificada nas concentrações de 0,5, 5,0, 12,5, 25,0, 50,0 e 100,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Aroclor 1242 e nas concentrações de 2,5, 12,5, 25,0, 37,5 e 75,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Aroclor 1254. Para testes de recuperação, a fortificação foi realizada conforme o padrão e a concentração desejada para estudo, e a matriz utilizada foi amostras de resíduos sólidos não previamente limpas.

3.5 Preparo do disco rotativo

O disco rotativo utilizado neste estudo foi um disco de Teflon (1,5 cm de diâmetro) contendo uma barra de agitação magnética miniatura embutida, adquirida da VWR International

(Radnor, PA, EUA). O disco possui uma cavidade de $0,44 \text{ cm}^3$, onde foi colocada a amostra, coberto com um filtro de papel quantitativo (tamanho médio de poro de $2 \mu\text{m}$) e selado com um anel de Teflon.

3.6 Procedimento de extração

Um diagrama esquemático para o procedimento de extração de PCB em amostras de resíduos sólidos é mostrado na Figura 5. Foram adicionados 50 mg de resíduo sólido fortificado ao disco rotativo, que foi selado com um filtro de papel quantitativo, obtido de Unifil (Ribeirão Preto, SP, Brasil) e seu anel de Teflon (como mostrado na Fig. 5). O disco foi então transferido para um frasco de SPME de 40 mL e foram adicionados 25 mL de água desionizada. Após alcançado o tempo de equilíbrio da dessorção, a extração foi realizada por SPME de imersão direta usando uma fibra PDMS de $100 \mu\text{m}$, sob agitação (2500 rpm) com controle de temperatura, de acordo com a estratégia de otimização. Após a extração por SPME, a dessorção da fibra foi realizada no injetor do GC a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min., de modo a evitar o efeito de memória.

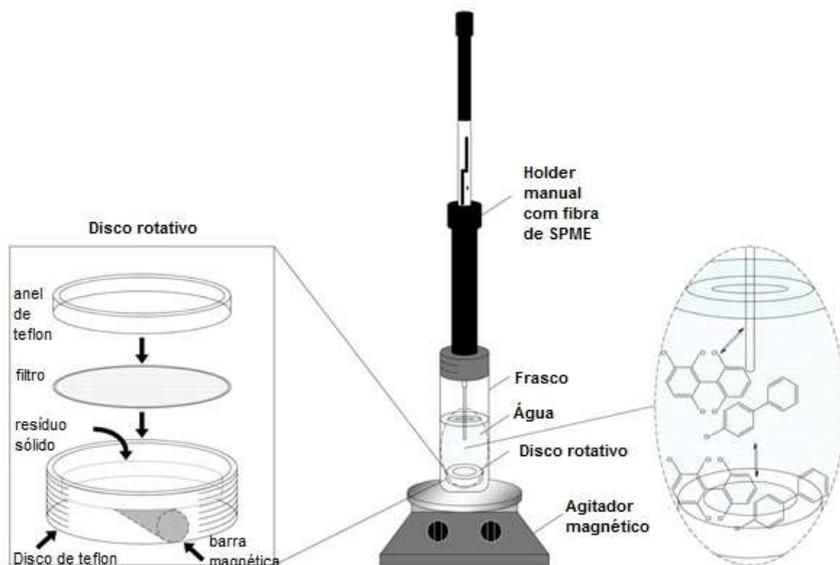


Figura 5 - Diagrama esquemático da dessorção em disco rotativo simultânea com SPME usado neste estudo. Fonte: Adaptado de ^[44]

3.7 Otimização das condições do sistema de dessorção/extração

Uma solução padrão Aroclor 1242 na concentração de $125 \mu\text{g g}^{-1}$ foi utilizada para avaliar os experimentos de otimização.

A otimização das condições de dessorção/extração foram realizadas utilizando o método univariado. Diferentes parâmetros, incluindo tempo de equilíbrio de dessorção (0 - 60 min), tempo de extração (15 - 60 min), temperatura (24 - 80 °C), força iônica (NaCl de 0 a 30% (m/v) e adição de solventes orgânicos (0 a 3% de metanol) foram avaliados para obter as melhores condições. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A resposta analítica utilizada em todos os experimentos foi a área total dos picos dos congêneres de PCB presentes no padrão Aroclor 1242. O tempo de equilíbrio da dessorção foi o primeiro parâmetro

investigado. Foi otimizado nas seguintes condições: 45 min. de tempo de extração a 24 °C e não foram adicionados sal e metanol.

Depois de estabelecer o melhor tempo de equilíbrio da dessorção, avaliou-se a adição de metanol ao sistema, nas mesmas condições acima, com exceção do tempo de equilíbrio da dessorção de 30 min. Os próximos passos foram o efeito da força iônica pela adição de NaCl, temperatura e tempo de extração, usando as condições previamente otimizadas.

3.8 Avaliação do desempenho da metodologia analítica proposta e aplicação

A avaliação do desempenho da metodologia foi realizada para os padrões Aroclor 1242 e 1254 usando as condições anteriormente otimizadas. Vários parâmetros analíticos de mérito foram estudados com o objetivo de avaliar a metodologia aqui proposta. Os principais parâmetros obtidos foram: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficiente de correlação linear, precisão e exatidão.

O LQ foi definido como o primeiro ponto da curva de calibração e o LD como 3,3 vezes menor que o LQ. A precisão e a exatidão do método foram avaliadas através de amostras de resíduos sólidos fortificadas em três diferentes níveis de concentração (5,0, 50,0 e 100,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) para o Aroclor 1242 e (2,5, 37,5 e 75,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) para o Aroclor 1254. A precisão foi calculada como o desvio padrão relativo (RSD, %) em ensaios intra-dia e inter-dia e valores < 20% foram considerados aceitáveis. A exatidão foi avaliada pela porcentagem de recuperação, considerando um critério de aceitação de 70 a 120%. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Após obter os parâmetros analíticos de mérito, o método otimizado proposto neste estudo foi aplicado em amostras de resíduos sólidos obtidas de uma unidade de hidrotreamento de petróleo.

3.9 Garantia de qualidade / controle de qualidade (*Quality assurance/quality control - QA/QC*)

Antes da otimização e avaliação do desempenho do método, as soluções padrão do Aroclor 1242 e Aroclor 1254 foram injetadas no GC/ECD e no GC-MS para verificar o desempenho e a resolução da coluna. Os procedimentos de garantia de qualidade incluíam a realização diária de testes do branco. Os brancos do laboratório foram conduzidos de forma semelhante à seção do procedimento de extração (item 3.6), mas sem a adição dos analitos.

A identificação dos picos no GC/ECD foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos analitos em uma solução padrão de Aroclor 1242. A identificação dos picos no GC-MS foi realizada comparando o tempo de retenção da solução Aroclor 1242 e também através da verificação do perfil de fragmentação pela biblioteca de espectro de massas NIST 2014 V2.4. Da mesma maneira foi prosseguido para a identificação dos picos do Aroclor 1254.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da limpeza da matriz de resíduos sólidos

Com o objetivo de verificar a eficiência da limpeza da matriz de resíduos sólidos, foi realizada uma comparação do perfil cromatográfico da amostra de resíduo sólido fortificado e o branco (amostra do resíduo sólido sem a fortificação).

Os resultados mostraram que nenhum pico interferiu com a determinação dos compostos de interesse presentes no Aroclor 1242 (conforme pode ser observado na Figura 6), e também nenhum pico interferiu na determinação dos compostos de interesse do Aroclor 1254 (Figura 7).

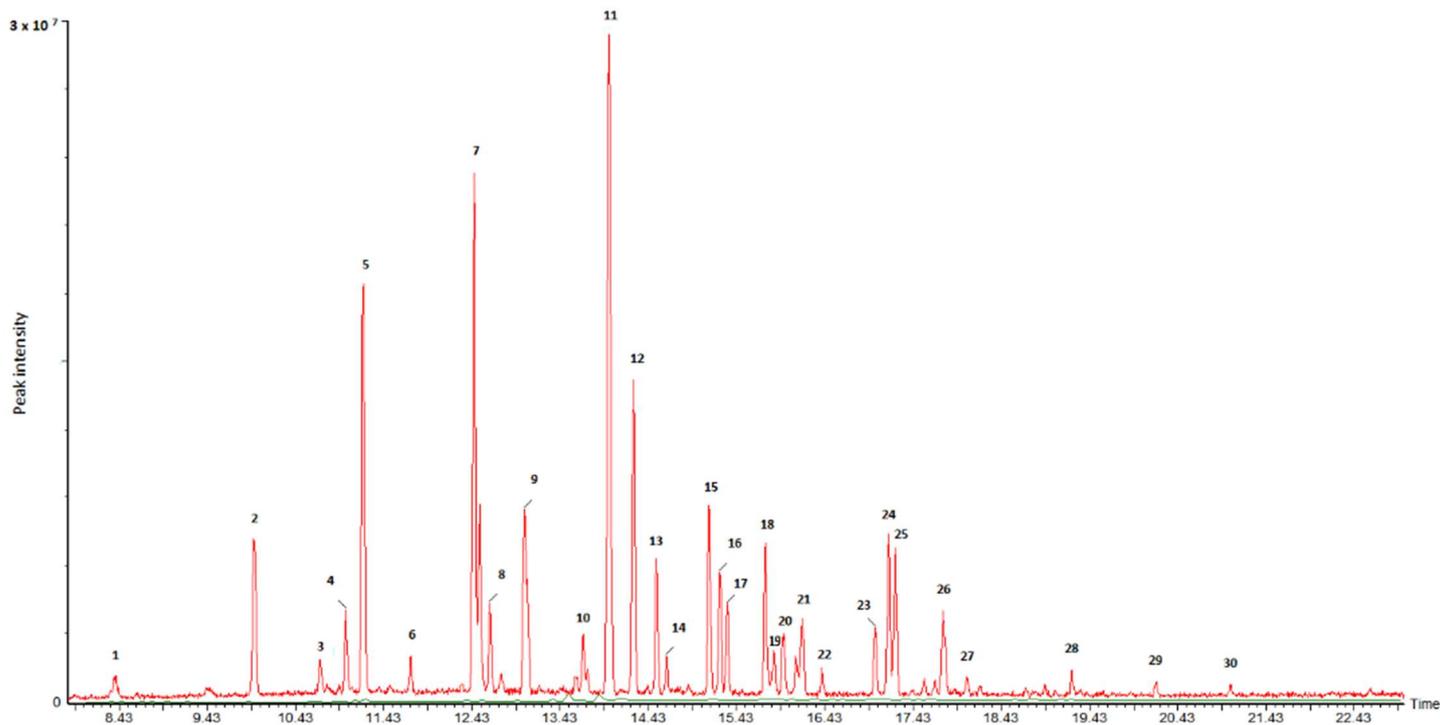


Figura 6 - Cromatogramas obtidos após dessorção em disco rotativo simultânea a SPME-GC-MS. Em vermelho, o cromatograma obtido com a fortificação do Aroclor 1242 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ no resíduo sólido, e em verde é o branco, o cromatograma obtido sem a fortificação dos analitos no resíduo sólido. Analitos: 1) PCB 3; 2) PCB 4; 3) PCB 7; 4) PCB 11; 5) PCB 5; 6) PCB 18; 7) PCB 19; 8) PCB 6; 9) PCB 16; 10) PCB 32; 11) PCB 24; 12) PCB 23; 13) PCB 34; 14) PCB 49; 15) PCB 40; 16) PCB 47; 17) PCB 72; 18) PCB 42; 19) PCB 45; 20) PCB 67; 21) PCB 62; 22) PCB 46; 23) PCB 73; 24) PCB 70; 25) PCB 60; 26) PCB 78; 27) PCB 108; 28) PCB 124; 29) PCB 122; 30) PCB 96.

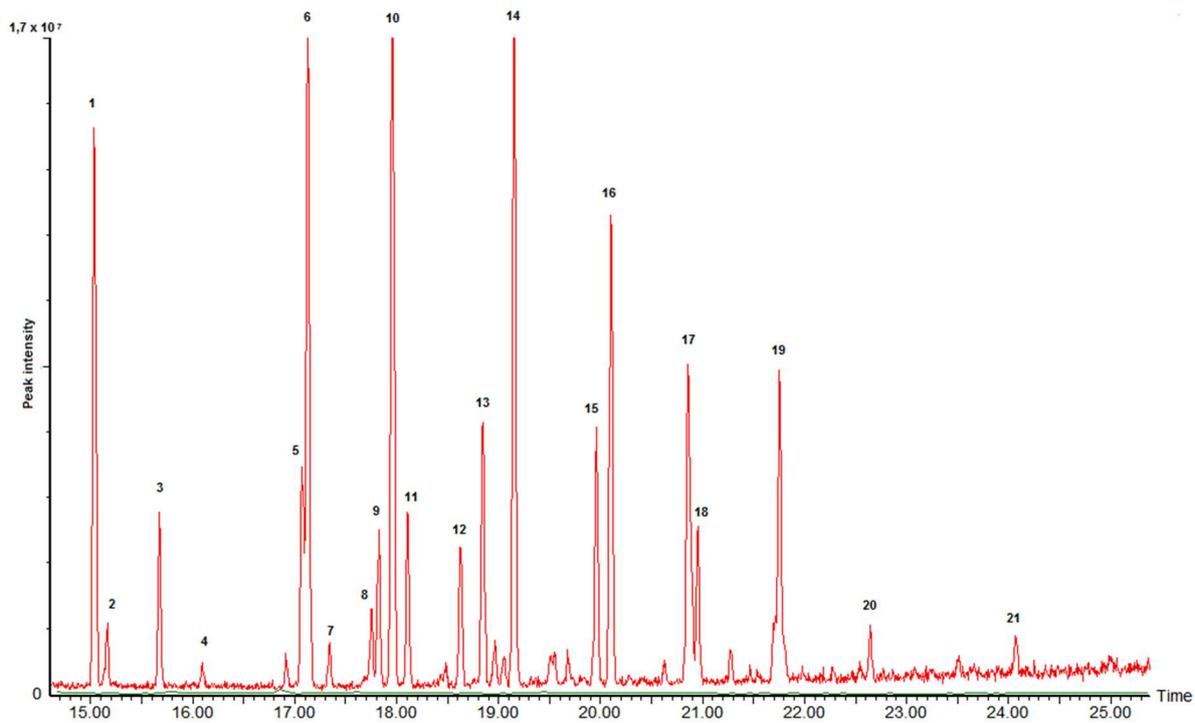


Figura 7 - Cromatogramas obtidos após dessorção em disco rotativo simultânea a SPME-GC-MS. Em vermelho, o cromatograma obtido com a fortificação do Aroclor 1254 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ no resíduo sólido, e em verde é o branco, o cromatograma obtido sem a fortificação dos analitos no resíduo sólido. Analitos: 1) PCB 45; 2) PCB 62; 3) PCB 50; 4) PCB 67; 5) PCB 58; 6) PCB 83; 7) PCB 84; 8) PCB 118; 9) PCB 82; 10) PCB 90; 11) PCB 96; 12) PCB 92; 13) PCB 101; 14) PCB 121; 15) PCB 147; 16) PCB 122; 17) PCB 139; 18) PCB 123; 19) PCB 182; 20) PCB 130; 21) PCB 128.

4.2 Seleção de revestimento da fibra, agitação e modo de extração

A seleção de um revestimento adequado de fibra, agitação e modo de extração foi escolhida através do conhecimento adquirido em experimentos anteriores, bem como da literatura baseada nas propriedades físico-químicas dos analitos. A fibra de SPME revestida de polidimetilsiloxano 100 μm (PDMS) foi escolhida devido às características dos PCB que compõem o Aroclor 1242, como a alta massa molar, baixa polaridade e volatilidade média [17, 41]. Além disso, outros estudos relatados na literatura para PCB em diferentes matrizes também mostram que a fibra PDMS de 100 μm é a mais adequada como fase extratora [7, 32, 53].

A agitação da amostra auxilia o transporte de massa do analito entre a amostra e o revestimento da fibra de SPME. Quanto mais eficaz a agitação, menores são os tempos de extração necessários para atingir o equilíbrio ou obter sensibilidade satisfatória em extrações que não alcançaram o equilíbrio [33, 41, 54]. Portanto, a velocidade de rotação do disco foi mantida no valor máximo permitido pela unidade de agitação (2500 rpm). Considerou-se também que agitação máxima poderia auxiliar na solubilização e transporte de massa do analito do resíduo sólido para a água e seu transporte de massa para a fibra.

O modo de extração é determinado de acordo com a volatilidade do analito, matriz da amostra e sua afinidade com a matriz [54]. Durante a extração, os analitos estavam em solução aquosa, portanto, a imersão direta foi escolhida porque os analitos são semi-voláteis e a matriz não é prejudicial ao revestimento da fibra devido ao emprego do dispositivo de disco rotativo.

4.3 Efeito do tempo de equilíbrio da dessorção e temperatura

No método proposto, a rotação do disco facilita a transferência de massa (dessorção) dos analitos contidos nos

resíduos sólidos para a água. Posteriormente, o analito é extraído pela fibra de SPME por imersão direta. Assim, foi necessário avaliar o tempo de equilíbrio da dessorção no sistema. O desempenho de extração aumentou rapidamente com o aumento do tempo de 0 a 30 min, e nenhuma alteração perceptível foi observada na resposta analítica quando o tempo de equilíbrio da dessorção se prolongou continuamente na extração. Este comportamento pode ser observado na Figura 8.

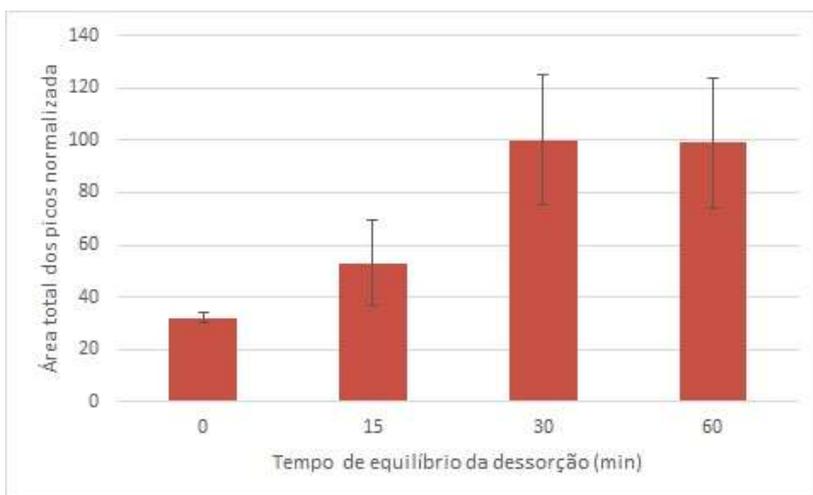


Figura 8- Perfil de tempo de equilíbrio da dessorção em disco rotativo sobre a eficiência da extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3)

Portanto, 30 min foi escolhido como tempo de equilíbrio da dessorção nas etapas subsequentes. A água provou ser um aditivo muito efetivo para facilitar a liberação de analitos a partir da matriz e muitas vezes é usado para acelerar a extração. Pode ser usada em combinação com altas temperaturas de extração para remover e dissolver até mesmo analitos de baixa polaridade. Isto é possível devido à constante dielétrica da água, que diminui rapidamente com o aumento da temperatura^[33].

A temperatura também é um parâmetro importante para a extração por SPME, uma vez que um aumento na temperatura de extração pode reduzir significativamente o tempo necessário para atingir o equilíbrio e tornar todo o procedimento mais rápido [41]. Neste estudo, o aumento de temperatura resultou em um aumento da resposta analítica, obtendo o melhor resultado a 80 °C, como mostrado na Figura 9. Isso ocorre porque, do ponto de vista cinético, um aumento de temperatura durante o processo de extração por SPME aumentará os coeficientes de difusão dos analitos, resultando em um aumento das taxas de transferência de massa para a fibra [41, 54].

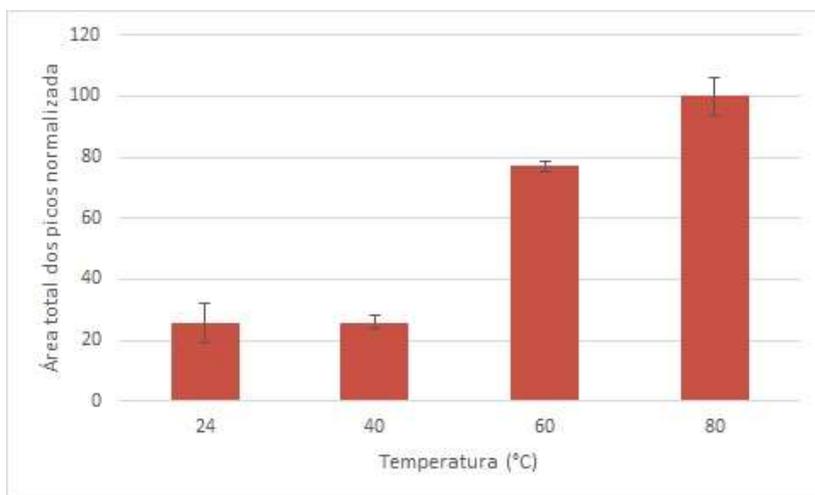


Figura 9 - Perfil da temperatura sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

4.4 Efeito da presença do solvente orgânico e adição de sal

Neste estudo, a presença do solvente orgânico foi avaliada, com o intuito de aumentar a resposta analítica. De

acordo com Pawliszyn [41], em alguns casos, uma variação no teor de solvente orgânico, mesmo abaixo de 0,5% do volume da amostra, afeta seriamente as recuperações. No entanto, para uma eficiência de extração ideal, o solvente orgânico não deve exceder 5% do volume da amostra [41]. No presente estudo, o metanol foi utilizado como solvente orgânico para investigar a eficiência de extração. Conforme observado na Figura 10, não houve uma melhora no desempenho da extração com a adição de metanol. Com base nos resultados, a melhor resposta analítica ocorreu sem adição de metanol. Consequentemente, não foi adicionado nenhum solvente orgânico neste estudo.

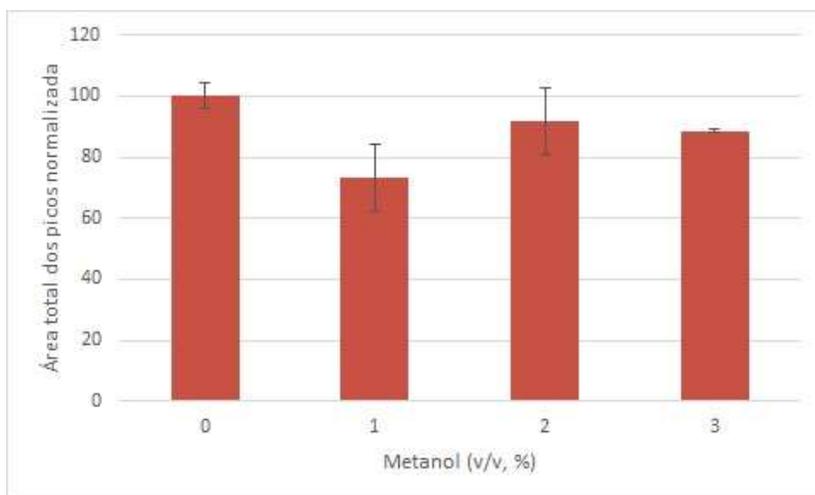


Figura 10 - Perfil da presença do metanol sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

O efeito da adição de sal sobre a eficiência de extração foi determinado variando a quantidade de NaCl de 0 a 30% (m/v). Em muitos casos, a adição de NaCl causa o efeito de "*salting out*", diminuindo a solubilidade do analito na água, e assim, facilitando a extração de analitos pelo revestimento da fibra [33], [41]. No

entanto, a Figura 11 mostra que um efeito negativo foi observado quando o NaCl foi adicionado a água do sistema.

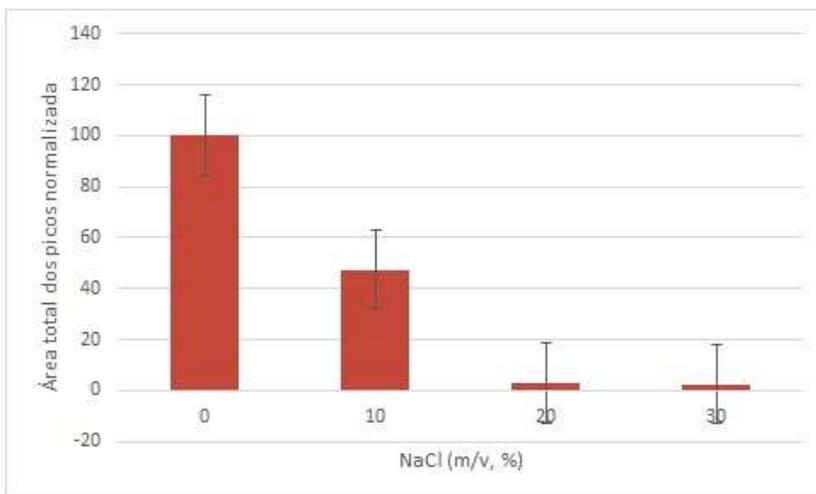


Figura 11 - Perfil da adição de sal sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

Uma vez que os PCB são distribuídos no sistema tanto na forma livre na fase aquosa como na forma ligada com a matéria orgânica dentro da matriz, o efeito *salting-out* pode ter conduzido a um efeito negativo da mudança de equilíbrio em direção à forma ligada do analito com a matriz. Assim, a quantidade de analito extraído pelo revestimento da fibra diminui [54]. Outras possíveis causas observadas pode ser a deposição de sal na superfície da fibra, prejudicando seu desempenho de extração e também, como há headspace no frasco de extração, os analitos podem migrar para o headspace devido a diminuição da sua solubilidade na água [51]. Portanto, a adição de sal a água do sistema não foi empregada nas próximas etapas.

4.5 Efeito do tempo de extração

A seleção do tempo de extração ideal é uma das etapas críticas para SPME. Inicialmente, o objetivo dos experimentos por SPME é alcançar o equilíbrio de distribuição do sistema. Nessa condição, o sistema está no estado estacionário e, portanto, uma variação na transferência de massa não afeta os resultados finais [33]. A resposta analítica como função do tempo de extração foi estudada, variando o tempo de extração entre 15 e 60 min. Conforme mostrado na Figura 12, a resposta analítica aumentou com o aumento do tempo de extração.

Não foram estudados tempos de extração superiores a 60 min, porque não seriam práticos em termos de frequência analítica. O tempo de extração de 60 min foi escolhido como um compromisso entre a sensibilidade do método e a viabilidade do método analítico. Além disso, não é necessário alcançar o equilíbrio, se a sensibilidade analítica alcançada for suficiente para uma análise quantitativa, desde que as condições de transporte de massa e o tempo de amostragem sejam rigidamente controlados [41, 49, 54].

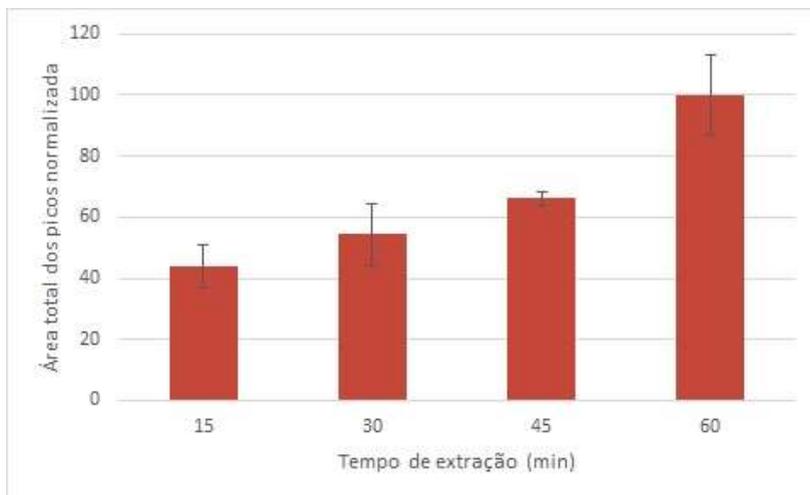


Figura 12 - Perfil do tempo de extração DI-SPME sobre a eficiência de extração de PCB a partir de resíduos sólidos fortificados com Aroclor 1242. Barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

4.6 Avaliação do desempenho da metodologia analítica proposta e aplicação

Para determinar os parâmetros analíticos de mérito do método otimizado, utilizou-se uma curva de calibração obtida pelo padrão externo (Aroclor 1242 ou 1254) na matriz. Uma boa linearidade foi obtida usando o método proposto na faixa de concentração de 0,5 - 100,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,9978 para Aroclor 1242. Da mesma forma, uma boa linearidade foi obtida para o Aroclor 1254 na faixa de concentração de 2,5 - 75 $\mu\text{g g}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,9964.

Com base nas curvas de calibração, foram determinados os limites de quantificação (LQ) e os limites de detecção (LD). O primeiro ponto da curva de calibração foi utilizado como LQ e as concentrações obtidas para LQ foram divididas por 3,3 para obter o LD. Os valores obtidos de LQ e LD para Aroclor 1242 foram de

0,50 e 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Para Aroclor 1254, os valores obtidos de LQ e LD foram de 2,50 e 0,76 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Esses valores estão abaixo do limite estabelecido pela EPA (50 $\mu\text{g g}^{-1}$) para resíduos sólidos contaminados por PCB.

Outros parâmetros estudados para avaliação do desempenho do método foram a exatidão e precisão. A exatidão foi investigada por meio de ensaios de fortificação da matriz, em três níveis de concentração. Aproveitando os ensaios de recuperação foi avaliada a precisão do método, através das análises intra-dia e inter-dia. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para exatidão e precisão dos Aroclor em estudo.

Tabela 4 - Precisão (intra-dia e inter-dia), expressada como RSD (%) e exatidão, expressa como recuperação (%), para Aroclor 1242 e 1254 em resíduos sólidos

Mistura dos congêneres de PCB	Nível de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação relativa (%)	Precisão (RSD, %)	
			Intra-dia	Inter-dia
Aroclor 1242	5,0	83,5	11,1	14,2
	50,0	94,9	4,3	10,4
	100,0	80,8	5,5	15,5
Aroclor 1254	2,5	82,3	14,6	15,4
	37,5	80,2	2,5	4,0
	75,0	96,0	4,5	3,4

A exatidão do método é apresentada aqui como a recuperação relativa média dos analitos nas amostras fortificadas. As recuperações relativas apresentaram resultados satisfatórios (entre 80,8 e 94,9% e 80,2 e 96,0 %) para Aroclor 1242 e 1254, respectivamente.

A precisão intra-dia do método proposto para Aroclor 1242 e 1254 foi avaliada para cada nível de concentração em triplicata e em sequência no mesmo dia. Estes ensaios resultaram em

desvio padrão relativo (RSD) entre 2,5 – 14, %. A precisão inter-dia foi avaliada para as amostras fortificadas aos mesmos níveis de concentração, em três dias diferentes. Os resultados obtidos, em RSD, para precisão inter-dia foram entre 3,4 - 15,5 %.

Os resultados obtidos para exatidão, precisão intra-dia e inter-dia são aceitáveis considerando matrizes complexas, como resíduos sólidos.

Após a avaliação das porcentagens de recuperação e desvio padrão relativo, o método foi aplicado a três amostras de resíduos de filtro de bomba e a dezoito amostras de resíduos sólidos obtidos de uma unidade de hidrotratamento de petróleo. Os resultados obtidos estavam abaixo do limite de quantificação (0,5 e 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Aroclor 1242 e 1254, respectivamente) para a concentração total de bifenilas policloradas.

4.7 Comparação de diferentes procedimentos empregados para extração de PCB

Na Tabela 5 estão apresentados diferentes métodos de extração para PCB e os volumes de solventes utilizados. O presente trabalho, em comparação com os citados representa um método isento de solventes realizado em apenas uma etapa, tornando-se uma alternativa ambientalmente amigável para o preparo da amostra. Além disso, proporciona menos manipulação e exposição do analista à amostra, reduzindo os riscos para a saúde do operador.

Tabela 5 - Comparação do uso de solvente e etapas empregadas para a extração de bifenilas policloradas usando diferentes procedimentos

<i>Procedimento</i>	<i>Amostra</i>	<i>Solvente</i>	<i>Detalhes</i>	<i>Ref</i>
Diluição de isótopo usando ^{37}Cl e GC-MS	Amostra sólida	Para 0,1 g de amostra, usou 0,3 g de acetona + 6 mL da mistura hexano: acetona (1:1)	20 congêneres de PCB, preparo de amostra por micro-ondas e clean-up por coluna de florisil	[26]
SBSE revestida por MOF* e GC-MS	Peixe	Para 10 mL de amostra aquosa, usou 2,5 mL de n-hexano + 1 mL de isoctano	6 congêneres PCB, etapas preparo de amostra, além do procedimento de SBSE	[36]
QuEChERS e GC-MS/MS	Solo e minhocas (<i>Eisenia fetida</i>)	Para 5 g de amostra, usou 10 mL de acetonitrila + 1 mL de ciclohexano	20 congêneres de PCB, várias etapas trabalhosas	[55]
ASE** e GC-MS	Peixe	Para 1 g de amostra, usou 13 mL de n-hexano	18 congêneres de PCB, preparo de amostra por ASE e clean-up por SPE	[56]
Dessorção em disco rotativo simultâneo a SPME-GC-MS	Resíduo sólido	Para 50 mg de amostra, sem uso de solvente	Aroclor 1242 e 1254, apenas uma etapa	Este trabalho

*Estrutura metal-orgânica (*Metal-Organic-Frameworks*); **Extração acelerada por solvente (*Accelerated Solvent Extraction*)

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica livre de solvente orgânico em uma única etapa para a determinação de bifenilas policloradas em resíduos sólidos. Este consiste em um procedimento simples e eficiente por dessorção em disco rotativo simultâneo com SPME e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que o novo método oferece desempenho satisfatório através da avaliação da linearidade, da exatidão e da precisão intra-dia e inter-dia.

Os valores obtidos para LQ e LD são aplicáveis para determinar esses compostos em resíduos sólidos e, posteriormente, sua disposição adequada. A metodologia desenvolvida foi aplicada com sucesso em três amostras de resíduos de filtro de bomba e em dezoito amostras de resíduos de solo provenientes de uma unidade de hidrotratamento de petróleo. Além disso, esta nova proposta proporciona menos exposição do analista e manipulação da amostra, reduzindo os riscos para a saúde do operador. A metodologia desenvolvida tem um enorme potencial para ser aplicada à análise de rotina de PCB presentes em amostras complexas.

REFERÊNCIAS

1. Kaushika, N. D; Reddy, K. S; Kaushik, K. **Sustainable Energy and the Environment: A Clean Technology Approach**, Suíça: Springer, 2016; 242 p.
2. Zhou, Z. et al., Occurrence and impact of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the air and soil around a municipal solidwaste incinerator. **Journal of Environmental Sciences**, v. 44, p. 244 –251, 2016.
3. Botkin, D. B.; Keller, E. A. **Environmental Science**, 7th ed.; John Wiley & Sons Inc: New York, 2009, 665 p.
4. Baird, C.; Cann, M. **Environmental Chemistry**, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2012, 851 p.
5. Zhang, M.; Harrington, P. B. Simultaneous quantification of Aroclor mixtures in soil samples by gas chromatography/mass spectrometry with solid phase microextraction using partial least-squares regression. **Chemosphere**, v. 118, p. 187–193 2015.
6. Zhang, M. et al. Determination of Aroclor 1260 in soil samples by gas chromatography with mass spectrometry and solid-phase microextraction. **Journal of Separation Science**, v. 37, p. 2751–2756, 2014.
7. Zhang, M. et al. Field Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Soil Using Solid-Phase Microextraction (SPME) and a Portable Gas Chromatography–Mass Spectrometry System. **Applied Spectroscopy**, v. 70, p. 785–793, 2016.
8. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: http://www.sinir.gov.br/documents/10180/12308/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf/e183f0e7-5255-4544-b9fd-15fc779a3657. Acesso em: 12/05/2017

9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10004** – Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10006** – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
11. PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. **BRA/08/G32: BRASIL – Estabelecimento da Gestão de Resíduos de Pcb e Sistema de Disposição.** Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_prorisc_upml/_arquivos/pr objeto_pcb_82.pdfAcesso em: 12/05/2017.
12. ENVIRONMENT PROTECTION AUTHORITY VICTORIA. **Polychlorinated biphenyls PCB management.** Disponível em: <http://www.epa.vic.gov.au/~media/Publications/IWRG643%201.pdf>. Acesso em 27/01/2017.
13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR13741** – Destinação de bifenilas policloradas. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.
14. GENEVA. World Health Organization. **Polychlorinated biphenyls PCBs. and polychlorinated terphenyls PCTs.** Geneva, 1992. p. 55.(Health and safety guide, 68)
15. Mohr, S; Costabeber, I. H. Aspectos Toxicológicos e Ocorrência de Bifenilos Policlorados em Alimentos. **Ciência Rural**, vol. 42, Março 2012.
16. PENTEADO, J. C.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas PCBs. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.
17. Baptista Neto, J. A.; Wallner-Kersanach, M.; Patchineelam, S. M. Poluição Marinha, Interciência: Rio de Janeiro, 2008, 440 p.

18. Rodrigues, G. D; Silva, L. H. M; Silva, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, v. 33, N. 6, p. 1370-1378, 2010.
19. Campos, C. D. M; Campos, R. P. S; Silva, J. A. F; Jesus, D. P; Orlando, R. M. Preparo de amostras assistido por campo elétrico: fundamentos, avanços, aplicações e tendências. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1093-1106, 2015.
20. Wen, Y; Chen, L; Li, J; Liu, D; Chen, L. Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 26-41, 2014
21. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method EPA 3540 C - **Soxhlet extraction**. EPA: Ohio, United States, 1996.
22. Wang, P. et. al. Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 663, p. 43–48, 2010.
23. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method EPA 3510 C – **Separatory funnel liquid-liquid extraction**. EPA: Ohio, United States, 1996.
24. Quintana, J. et. al. Online Coupling of Bead Injection Lab-On-Valve Analysis to Gas Chromatography: Application to the Determination of Trace Levels of Polychlorinated Biphenyls in Solid Waste Leachates. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 4822–4830, 2009.
25. Vane, C. H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 303–314, 2014.

26. Blanco, L. S. et. al. Determination of Polychlorinated Biphenyls in Solid Samples by Isotope Dilution Mass Spectrometry Using ³⁷Cl-Labeled Analogues. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 7840–7847, 2015.
27. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method EPA 3550 C - **Ultrasonic extraction**. EPA: Ohio, United States, 2007.
28. Afful, S. et al. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography–electron capture detector. **Chemosphere**, v. 93, p.1556–1560, 2013.
29. Gaylor, O. M.; Harvey, E.; Hale, R. C. Systematic Investigation of Factors Controlling Supercritical Fluid Extraction (SFE) of Spiked and Aged PCBs from Edible Tissues of the Blue Crab (*Callinectes sapidus*). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 94, p. 23–28, 2015
30. Vidal, J. L. M.; et al. Simultaneous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in agricultural soils by pressurized liquid extraction and determination by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, p. 1551–1562, 2009.
31. Llompарт, M.; Li, K.; Fingas, M. Solid-Phase Microextraction and Headspace Solid-Phase Microextraction for the Determination of Polychlorinated Biphenyls in Water Samples. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 2510-2515, 1998.
32. Kowalski, C. H.; Costa, J. G.; Godoy, H. T.; Augusto, F. Determination of polychlorinated biphenyls in Brazilian breast milk samples using solid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 502-509, 2010.
33. Pawliszyn, J. Solid phase microextraction, Wiley-VCH: New York, 1997, 247 p.

34. Hawthorne, S. B. et. al Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, 814, 151–160, 1998.
35. Criado, M. R.; Pereiro, I. R.; Torrijos, R. C. Determination of polychlorinated biphenyls in ash using dimethyl sulfoxide microwave assisted extraction followed by solid-phase microextraction. **Talanta**, v. 63, p. 533–540, 2004.
36. Lin, S. et. al. Magnetic metal-organic frame works coated stir bar sorptive extraction coupled with GC–MS for determination of polychlorinated biphenyls in fish samples. **Talanta**, v. 144, p. 1139–1145, 2015.
37. Gallart-Mateu, D. et. al. Hard cap espresso extraction-stir bar pre-concentration of polychlorinated biphenyls in soil and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 952, p. 41-49, 2017.
38. Dias, A. N. et. al. Use of green coating cork. in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in water by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v. 134 p. 409–414, 2015.
39. Souza-Silva, E. A. et. al. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 224-235, 2015.
40. Valente, A. L. P; Augusto; F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523 – 530, 2000.
41. Pawliszyn, J. Handbook of solid phase microextraction, Chemical Industry Press: Beijing, 2009, 410 p.
42. Moreda-Piñeiroa, J; Moreda-Piñeiro, A. Recent advances in combining microextraction techniques for sample pre-treatment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 265-274, 2015.

43. Richter, P. et al. Rotating-disk sorptive extraction of nonylphenol from water samples. **Journal of Chromatography A**, v.1216, p. 8598–8602, 2009.
44. Cañas, A.; Valdebenito, S.; Richter, P. A new rotating-disk sorptive extraction mode, with a copolymer of divinylbenzene and N-vinylpyrrolidone trapped in the cavity of the disk, used for determination of florfenicol residues in porcine plasma. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2205–2210, 2014.
45. Ribani, M. et. al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
46. Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA.; Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.
47. Lanças, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise, Rima: São Carlos, 2004.
48. INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008**. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf Acesso em: 08/06/2017.
49. Dias, A. N. et. al. Cork as a new green. coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 772 p. 33–39, 2013.
50. Merib, J. et. al. Determination of compounds with varied volatilities from aqueous samples using a polymeric ionic liquid sorbent coating by direct immersionheadspace solid-phase microextraction. **Analytical Methods**, v.8, p. 4108–4118, 2016
51. Dias, A. N. **Cortiça: uma nova abordagem como fase extratora para microextração em fase sólida e microextração em barra adsortiva**. 2015. 151 f. Tese Doutorado em Química Analítica., Universidade Federal de Santa Catarina.

52. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method EPA 8082 A - **POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) BY GAS CHROMATOGRAPHY**. EPA: Ohio, United States, 2007.

53. Derouiche, A. et. al. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, p. 231–243, 2007.

54. Souza-Silva, E. A.; Lopez-Avila, V.; Pawliszyn, J. Fast and robust direct immersion solid phase microextraction coupled with gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry method employing a matrix compatible fiber for determination of triazole fungicides in fruits. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, p. 139–146, 2013.

55. He, Z. et. al. Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil and earthworm (*Eisenia fetida*) using a QuEChERS-based method and gas chromatography with tandem MS. **Journal of Separation Science**, v. 38, p. 3766–3773, 2015.

56. Ottonelo, G.; Ferrari, A.; Magi, E. Determination of polychlorinated biphenyls in fish: Optimisation and validation of a method based on accelerated solvent extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 142, p. 327–333, 2014.