

ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS (PBDE) COMO CONTAMINANTES PERSISTENTES: OCORRÊNCIA, COMPORTAMENTO NO AMBIENTE E ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS**Daniel L. R. Anunciação^a, Fernanda V. Almeida^a, Emerson L. Y. Hara^b, Marco T. Grassi^b e Fernando F. Sodré^{a,*}**^aInstituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70910-000 Brasília – DF, Brasil^bDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CP 19032, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 07/12/2017; aceito em 22/02/2018; publicado na web em 21/03/2018

POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDE) AS PERSISTENT CONTAMINANTS: ORIGIN, BEHAVIOR IN THE ENVIRONMENT AND ANALYTICAL STRATEGIES. Flame retardants are substances mixed with numerous materials to inhibit the combustion process, reducing risks and damages caused by fires. Among these substances, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been widely used for decades due to their low cost and high efficiency. However, since they are mixed and not chemically bonded to the materials, PBDEs can be released over time being transported through numerous pathways until they reach soils and aquatic systems, where they can accumulate in sediments and biota. Due to their high chemical stability, an essential feature for flame retardants, they are considered persistent contaminants. Several studies report the presence of PBDEs in atmospheric and aquatic particulate matter, sediments, soils and biological matrices such as marine animals, tissues and human fluids. In Brazil, little is known about the use and commercialization of PBDEs, as well as their levels in different environmental compartments. Thus, this review provides an overview of the origin of PBDEs in the environment as well as information inherent to the understanding of the behavior and presence of this contaminants of recent interest in different environmental compartments. Finally, the manuscript also brings state-of-the-art analytical approaches used for environmental sampling, preservation, preparation and sample analysis.

Keywords: flame retardants; endocrine disrupting chemicals; persistent organic pollutants.

INTRODUÇÃO

Os avanços na ciência dos materiais, ocorridos nas últimas décadas, permitiram o desenvolvimento industrial de diversas classes de polímeros, com propriedades e aplicações distintas. Tais produtos podem ser encontrados em grande parte dos objetos de uso cotidiano, como em peças de vestuário, equipamentos eletroeletrônicos, mobiliário, veículos, na construção civil, entre outros. Tendo em sua grande maioria o petróleo como matéria prima, esses materiais conferem inflamabilidade aos objetos, sendo necessária a adoção de medidas que atendam aos requisitos mínimos de segurança.^{1,2}

Neste contexto, retardantes de chama (do inglês *flame retardants* – FR) são substâncias que, ao serem misturadas a diferentes materiais, agem inibindo o processo de combustão e reduzindo riscos e danos provocados por incêndios. Dentre as mais de 175 substâncias utilizadas como FR, os éteres difenílicos polibromados (do inglês *polybrominated diphenyl ethers* - PBDE) têm sido amplamente utilizados desde a década de 1960, em virtude de seu baixo custo e elevada eficiência.^{1,3,4}

Contudo, por serem aditivos misturados aos materiais e não quimicamente ligados,⁵ os PBDE podem ser liberados com a ação do tempo, contaminando a poeira acumulada sobre objetos e o material particulado atmosférico, tanto em ambientes abertos quanto confinados.^{6,7} Em função de inúmeros processos, tanto antropogênicos quanto naturais, os PBDE podem surgir em ambientes aquáticos onde irão sedimentar e/ou acumular na biota.^{8,9}

Como apresentam elevada estabilidade química, característica essencial dos FR, os PBDE são considerados contaminantes ambientais persistentes, sendo que alguns de seus congêneres foram incluídos na lista de Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) da Convenção de Estocolmo.^{10,11}

Vários estudos já investigaram a presença dos PBDE em materiais particulados atmosféricos^{6,12} e aquáticos,^{13,14} no sedimento aquático¹⁴⁻¹⁷ e em solos.^{15,18} Além disso, esses compostos também foram identificados em animais marinhos,^{19,20} em sangue²¹⁻²⁴ e tecidos humanos,²⁵⁻²⁷ assim como em leite materno humano.^{28,29} Estudos toxicológicos sugerem que a exposição humana aos PBDE pode estar acompanhada de alterações imunológicas, hepatotóxicas e neurotóxicas, bem como de ação interferente endócrina.²⁹⁻³²

No Brasil pouco se sabe sobre a utilização dos PBDE, bem como sobre seus níveis ambientais. Sabe-se, porém, que os principais processos de contaminação em regiões urbanas de todo o mundo estão intimamente associados ao aporte de esgoto bruto, ao descarte de efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e ao uso de lodos de esgoto para fins de reciclagem agrícola.^{33,34}

Nesse contexto, esta revisão analisa de forma crítica e abrangente a literatura recente sobre a presença e a distribuição de PBDE no ambiente, bem como os métodos de determinação em diferentes compartimentos e matrizes ambientais. Além disso, para essa finalidade, buscou-se discutir o estado da arte das formas de coleta das amostras, das técnicas de extração, estratégias de limpeza das amostras e análise. É importante destacar, no entanto, que os dados apresentados são de pesquisas conduzidas majoritariamente fora do Brasil, uma vez que ainda são escassos os dados sobre esses compostos em âmbito nacional. Não obstante, espera-se que a partir desse trabalho haja um incremento no interesse sobre o tema, com a realização de novos estudos, tanto em grupos individuais quanto em rede, tendo em vista que a ubiquidade dos PBDE nos ecossistemas é uma questão preocupante, especialmente em nosso país, que apresenta uma grande deficiência na questão do saneamento básico.

ORIGEM E USO DOS PBDE

PBDE são substâncias orgânicas halogenadas cujas estruturas apresentam um átomo de oxigênio de uma função éter ligado a dois

*e-mail: ffsodre@unb.br

grupos fenil. Na estrutura mostrada na Figura 1, nota-se a existência de 10 posições disponíveis nos dois anéis aromáticos que podem ser ocupadas por 1 a 10 átomos de bromo. A variação do número de átomos de bromo, bem como suas posições nos anéis, faz com que seja possível a formação de 209 congêneres (Tabela 1S do Material Suplementar), embora apenas alguns sejam estáveis e comercialmente relevantes.³⁵ Para facilitar a identificação, os 209 congêneres são diferenciados de acordo com o sistema desenvolvido por Ballschmiter e Zell,³⁶ que segue as regras da IUPAC para caracterização de substituintes em anéis bifenílicos. O sistema Ballschmiter-Zell também é usado para dar nome a outro importante grupo de contaminantes ambientais persistentes, as bifenilas policloradas (do inglês, *polychlorinated biphenyls* – PCB) (Figura 1). Neste sistema de nomenclatura, cada congêner é precedido do acrônimo BDE e numerado de 1 a 209 em função da quantidade de átomos de bromo e de suas posições nos anéis.³⁷ Por exemplo, o PBDE decabromado é designado como BDE-209 (Tabela 2S do Material Suplementar).

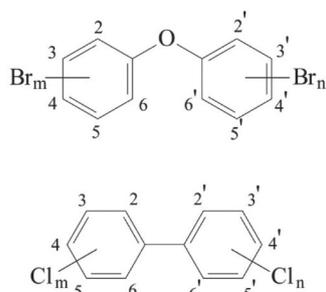


Figura 1. Estruturas básicas do PBDE e PCB. Para ambas as classes $m + n = 1$ a 10

A ação dos PBDE como retardantes de chama se dá pela liberação de radicais bromo durante o processo de combustão que é comumente dividido em etapas de aquecimento, pirólise, ignição, combustão/propagação e extinção.³⁸ Durante a pirólise ocorre decomposição térmica dos PBDE resultando na homólise das ligações $R - Br$ com a consequente liberação de radicais bromo capazes de reagir com ligações $R - H$, abstraindo o hidrogênio para formação do brometo de hidrogênio. Na etapa de combustão/propagação o ácido formado reage com outros radicais altamente reativos formados durante a etapa de pirólise, tais como o $H\cdot$ e o $HO\cdot$ (equações 1 e 2).



Durante a combustão, o ácido bromídrico irá competir com o oxigênio por radicais livres de forma que seja minimizada a ocorrência de reações exotérmicas. Como consequência, o sistema é resfriado, reduzindo a fase gasosa e inibindo a combustão. Os radicais $Br\cdot$ gerados como produto das reações 1 e 2 podem regenerar o ácido bromídrico dando sequência a novas reações radicalares que culminarão com a etapa de extinção.³⁸

A principal rota sintética dos PBDE na indústria baseia-se na bromação do difenil éter com excesso de Br_2 , utilizando o catalisador de *Friedel-Craft* conforme a reação apresentada na Figura 2.^{39,40} A mistura dos reagentes é realizada à vácuo sob agitação, com

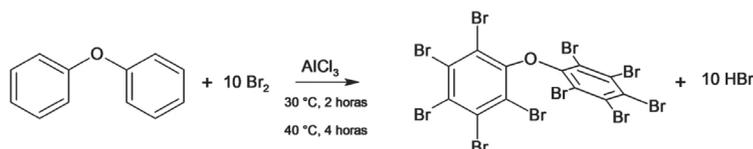


Figura 2. Reação simplificada para síntese do BDE-209 a partir da bromação do difenil éter

temperatura inicial de 30 °C por 1 a 2 h, sendo que a taxa de bromação é verificada pela liberação de HBr. Após a bromação, a temperatura é aumentada para 40 °C e mantida por mais 4 h. A obtenção do produto final ainda está condicionada a etapas de lavagem, filtração, secagem, moagem e empacotamento. Apesar de ser um processo de produção relativamente simples e barato, ao longo de todas as etapas são perdidos cerca de 60 kg t⁻¹.³⁹

Existem três formulações comerciais de PBDE denominadas penta-BDE, octa-BDE e deca-BDE que contêm misturas de diferentes congêneres com diferentes propriedades, conforme pode ser visto na Tabela 1.

O penta-BDE possui maiores percentuais dos congêneres BDE-47, -99 e -100, pois é utilizado em espumas de poliuretano, mobiliários, materiais isolantes e têxteis, com demanda mundial estimada de aproximadamente 7500 toneladas em 2006.^{1,41,44} A formulação octa-BDE, com demanda mundial em 2006 de cerca de 3790 toneladas, é encontrada em computadores, eletrodomésticos, telefones e peças automotivas. Os congêneres mais prevalentes são o BDE-183, -196, -197 e -207. O produto comercial deca-BDE apresentou o maior consumo mundial em 2006, com mais de 56000 toneladas comercializadas. É majoritariamente formado pelo BDE-209 (99%) com traços de outros congêneres. É encontrado em materiais sintéticos, resinas de poliéster, poliolefinas, materiais têxteis e carcaças de equipamentos eletroeletrônicos.^{1,41,44}

No Brasil, não existem registros sobre a produção de FR contendo PBDE, uma vez que a aquisição desses compostos ocorre principalmente por meio de importação. Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC),⁴⁵ entre os anos de 1989 e 1996 foram importadas 1010 toneladas do produto classificado como “éter decabromo difenilino”, provavelmente o deca-BDE. Entretanto, após esse período, o produto foi reclassificado como “outros éteres aromáticos”, não sendo possível definir os dados de importação de 1997 até os dias atuais.

Embora os registros do MDIC não contenham dados dos produtos penta-BDE e octa-BDE, grandes quantidades de bens de consumo podem ter sido importadas contendo esses produtos comerciais como FR, tornando cada vez mais complexa a tarefa de inventariar o uso de PBDE no país. Somando-se a isso, ao ser signatário da Convenção de Estocolmo,⁴⁶ o Brasil proibiu a utilização de FR contendo PBDE, embora ainda sejam inexistentes quaisquer tipos de ações voltadas ao controle da produção, importação, exportação e uso destas substâncias.

PROPRIEDADES DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL

Aspectos tais como transporte, destino e comportamento de substâncias químicas no ambiente podem ser previstos conhecendo-se tanto as características do compartimento ambiental investigado quanto algumas propriedades físico-químicas inerentes às substâncias químicas, tais como pressão de vapor, solubilidade em água e coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}).⁴⁷ Estas propriedades são mostradas nas Tabelas 1, 2 e 3 para os principais congêneres dos três produtos comerciais disponíveis. Congêneres com valores elevados de $\log K_{ow}$ são muito hidrofóbicos, com tendência a serem acumulados junto a matéria orgânica biótica e abiótica, além de partículas, solos e sedimentos. Valores próximos a 6, por exemplo,

Tabela 1. Principais congêneres encontrados nas misturas comerciais de PBDE e suas propriedades de interesse ambiental⁴¹⁻⁴³

Congêneres	Estrutura	CAS	MM	Log K _{ow}	Sw	P
<i>Produto Comercial penta-PBDE</i>						
BDE-47		5436-43-1	485,8	6,55	0,015	$1,4 \times 10^{-6}$
BDE-99		60348-60-9	564,7	7,13	0,0094	$1,32 \times 10^{-7}$
BDE-100		189084-64-8	564,7	6,86	0,040	$2,15 \times 10^{-7}$
<i>Produto Comercial octa-PBDE</i>						
BDE-183		207122-16-5	722,5	7,14	0,002	$3,51 \times 10^{-6}$
BDE-196		446255-38-5	801,4	8,5*	0,0003*	$3,10 \times 10^{-8**}$
BDE-197		117964-21-3	801,4	8,5*	0,0003*	$3,10 \times 10^{-8**}$
BDE-207		437701-79-6	880,3	9,0**	0,00016**	$2,25 \times 10^{-8***}$

Tabela 1. Principais congêneres encontrados nas misturas comerciais de PBDE e suas propriedades de interesse ambiental⁴¹⁻⁴³ (cont.)

Congêneres	Estrutura	CAS	MM	Log K_{ow}	Sw	P
<i>Produto Comercial deca-PBDE</i>						
BDE-209		1163-19-5	959,2	9,97	$4,17 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-11}$

MM: massa molar (g mol^{-1}), K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água, Sw: solubilidade em água ($\mu\text{g mL}^{-1}$), P: pressão de vapor (mmHg a 25°C). Valores estimados para PBDE octabromados* e nonabromados**.

implicam em concentrações cerca de 1.000.000 de vezes maiores no octanol, solvente anfílico utilizado para mimetizar a matéria orgânica, em comparação à fase aquosa. Nas Tabelas 1 a 3, é possível observar valores que variam entre 6,55 (BDE-47) e 9,99 (BDE-209). Consequentemente, a elevada repulsão a ambientes aquosos implica em baixos valores de solubilidade em água, de $1,5 \times 10^{-2}$ (BDE-47) a $4,17 \times 10^{-12}$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ (BDE-209).^{40,48}

Os PBDE mais relevantes sob o ponto de vista comercial apresentam pressão de vapor variando entre $2,21 \times 10^{-11}$ (BDE-209) a $1,4 \times 10^{-6}$ mmHg (BDE-47).^{40,42} As baixas solubilidade e volatilidade dos PBDE resultam em elevado acúmulo no ambiente. Assim, o transporte destes contaminantes entre compartimentos ambientais torna-se notadamente dependente do grau de associação junto ao material particulado, seja ele atmosférico ou aquático.^{9,12,40,48-51} Com efeito, os PBDE adsorvidos nas partículas, ao serem transportados, se distribuem em solos, permanecem em suspensão nos corpos de água e, eventualmente, tendem a acumular no sedimento de fundo. Suas propriedades hidrofóbicas também representam maior facilidade à bioconcentração e bioacumulação, tornando-os persistentes e ao mesmo tempo móveis junto à cadeia trófica.⁴⁸⁻⁵¹

Por sua vez, a estabilidade química dos PBDE é outro fator preponderante, pois ao serem distribuídos nos diversos compartimentos ambientais, persistem em virtude da baixa susceptibilidade às reações de degradação. Essas reações só ocorrerão a menos que seja obtida energia necessária para homólise das ligações entre os átomos de bromo e carbono (280 kJ mol^{-1}). Logo, isto será possível mediante uma fonte de aquecimento, como ocorre nas situações de combustão, ou irradiação de luz.⁵² Alguns estudos sugerem reações de desbromação redutiva mediadas por fotólise ou por micro-organismos anaeróbicos, nas quais PBDE superiores sofrem desalogenação para espécies inferiores com menores níveis de bromação.⁵³⁻⁵⁵

Em suma, com essas observações é possível prever que os PBDE estão sujeitos a serem transportados por longas distâncias, sendo distribuídos em diversos compartimentos onde podem persistir e/ou bioacumular. Essas informações demonstram a importância de estudos fundamentados na distribuição e comportamento de PBDE no ambiente, haja vista que tais aspectos ainda não estão completamente elucidados.⁵⁶

PRESENÇA E COMPORTAMENTO NO AMBIENTE

Mesmo diante da carência de um panorama global sobre a distribuição dos PBDE no ambiente, sua presença tem sido confirmada há décadas em várias matrizes de interesse ambiental ao redor do planeta. A Figura 3 mostra as principais rotas de distribuição dos PBDE em diferentes compartimentos ambientais.

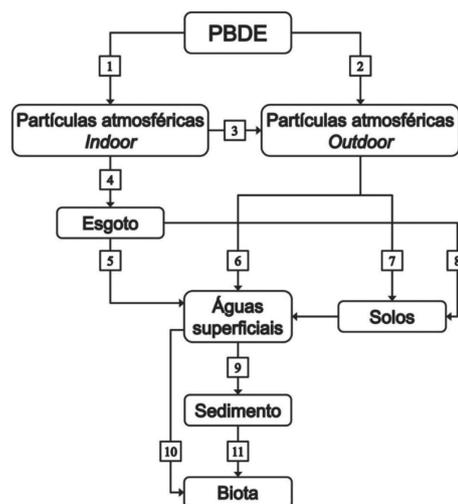


Figura 3. Principais rotas de aporte (1 a 11) e distribuição dos PBDE no ambiente

Considerando que os PBDE são aditivos misturados aos bens de consumo, o esquema da Figura 3 foi simplificado para abordar a ocorrência destes contaminantes em ambientes urbanos, onde o uso de materiais contendo FR é mais significativo. As rotas 1 e 2 mostram a liberação destes contaminantes com o consequente enriquecimento de materiais particulados orgânicos e inorgânicos que compõe os aerossóis atmosféricos. Em ambientes confinados, como escritórios e residências, os PBDE podem ser liberados da mistura polimérica enriquecendo a poeira que se acumula sobre os materiais (rota 1). Assim, ao interagir com as partículas de poeira, irão se acumular no material particulado *indoor* sendo continuamente depositados sobre superfícies e ressuspensos. A presença de PBDE no material particulado de atmosferas confinadas foi investigada durante dois anos por Harrad *et al.*¹² em ambientes fechados de Birmingham, na Inglaterra. Os autores verificaram maiores concentrações médias no interior de veículos (709 pg m^{-3}), seguido de escritórios (166 pg m^{-3}), pequenos espaços públicos (112 pg m^{-3}) e residências (52 pg m^{-3}).¹² Neste estudo, os BDE-47 e -99 foram os congêneres mais prevalentes nas amostras investigadas. Em um trabalho semelhante realizado na Suécia, Björklund *et al.*⁶ obtiveram resultados de até 92 pg m^{-3} de PBDE totais (10 congêneres) no material particulado de residências, enquanto que em creches e escritórios observaram níveis significativamente mais elevados de até 4700 e 1200 pg m^{-3} , respectivamente. Os autores também analisaram as saídas dos sistemas de ventilação dos ambientes no intuito de identificar o transporte de PBDE para ambientes externos (rota 3) e observaram concentrações médias de

93, 660 e 3700 pg m^{-3} , nos sistemas de ventilação de residências, creches e escritórios, respectivamente.⁶ Kang *et al.*⁷ coletaram e analisaram amostras da poeira acumulada em filtros de aparelhos de ar condicionado de vários prédios públicos. Em todas as amostras foram detectados 21 congêneres de PBDE, sendo que o valor obtido para o somatório destes congêneres ($\Sigma_{21}\text{PBDE}$) foi de 5620 ng g^{-1} em escritórios, 4780 ng g^{-1} em escolas, 7230 ng g^{-1} em centros comerciais, 4940 ng g^{-1} em hospitais e 14400 ng g^{-1} em indústrias eletrônicas. Stasinska *et al.*²¹ coletaram a poeira de 30 residências urbanas e rurais da Austrália com aspirador doméstico a fim de avaliar a possível presença de 32 congêneres e observaram que sete deles apresentaram maiores concentrações, especialmente nas casas da região urbana. O somatório $\Sigma_{32}\text{PBDE}$ variou de 60,4 ng g^{-1} a 82400 ng g^{-1} .

Embora os vários trabalhos evidenciem a importância da contaminação ambiental proveniente de bens de consumo contendo PBDE, a liberação destes contaminantes para atmosferas externas (rota 2) também pode ocorrer de maneira pontual, ou seja, a partir de perdas durante sua produção e uso em ambientes industriais, conforme mencionado anteriormente.^{57,58} Uma vez acumulados no material particulado atmosférico, os PBDE podem atingir longas distâncias em função da movimentação das massas de ar. Möller *et al.*,¹³ por exemplo, identificaram os congêneres BDE-28, -47, -66, -85, -99, -100, -153, -154, -183 e -209 em amostras de ar e de material particulado atmosférico em regiões distantes como as do mar da Groenlândia Oriental. As concentrações foram significativamente menores que as encontradas em atmosferas confinadas variando entre 0,06 e 1,6 pg m^{-3} no ar e entre 0,03 e 0,46 pg m^{-3} no material particulado atmosférico.^{6,12} Dentre os congêneres estudados, os BDE-47, -99 e -100, prevalentes do produto comercial penta-PBDE, representaram 89% do total quantificado.

O transporte dos PBDE na atmosfera pode levar também à contaminação de solos (rota 7). Parolini *et al.*⁵⁹ investigaram amostras de solos em pastagens localizadas na região dos Alpes italianos e identificaram os congêneres BDE-47, -99, -100 e -183, sob níveis médios de 0,71 ng g^{-1} . Nesta região, longe de centros urbanos e industriais, a presença dos PBDE foi atribuída à elevada estabilidade química e hidrofobicidade dos congêneres, que mantiveram suas principais propriedades durante o processo de transporte. Os autores concluíram também que ocorria maior prevalência de PBDE em solos contendo maiores teores de carbono orgânico.⁵⁹ Wang *et al.*¹⁵ determinaram PBDE em amostras de solo da província de Zhejiang, na China, uma região caracterizada pela presença de indústrias de reciclagem de resíduos eletrônicos. As concentrações médias de BDE-209 foram elevadas, atingindo níveis de até 58 $\mu\text{g g}^{-1}$. Segundo os autores, tais níveis de concentração foram similares aos da poeira coletada no piso das oficinas de reciclagem de eletrônicos, cujos valores variaram de 5,5 a 80 $\mu\text{g g}^{-1}$.¹⁵ Luo *et al.*⁶⁰ investigaram solos em rodovias próximas a algumas das 1300 usinas de reciclagem de produtos eletrônicos presentes na região de Longtang, na China e detectaram PBDE em 97% das amostras sendo que a concentração de $\Sigma_{21}\text{PBDE}$ variou entre 121,7 a 3159 ng g^{-1} em função das atividades intensas de descarte e reaproveitamento de produtos eletrônicos que contribuíam para o espalhamento dos compostos por via aérea.

Da mesma forma, o material particulado atmosférico contendo PBDE também pode se depositar sobre ambientes aquáticos naturais (rota 6), conforme confirmado por Möller *et al.*,¹³ que também evidenciaram a presença de PBDE em amostras de águas do mar da Groenlândia Oriental. Os autores observaram concentrações de PBDE entre 0,03 e 0,64 pg L^{-1} , com prevalência dos congêneres BDE-47 e -99, corroborando a capacidade do material particulado atmosférico em transportar essas substâncias para regiões remotas do planeta. Kirchgeorg *et al.*⁶¹ investigaram a presença de PBDE nos Alpes italianos e detectaram oito congêneres de PBDE na faixa de 0,4 a

43,5 ng L^{-1} . Com base nos dados de $\Sigma_8\text{PBDE}$, os autores calcularam um acúmulo mensal entre 5 e 316 ng m^{-2} , sendo que amostras coletadas durante a primavera e o verão apresentaram maiores níveis de concentração devido às correntes atmosféricas convectivas que, nestas épocas, são capazes de transportar poluentes provenientes de regiões de menor altitude, altamente povoadas e industrializadas.

De um modo geral, poucos estudos foram realizados para determinação de PBDE em águas, afinal, a baixa solubilidade destes contaminantes limita seu enriquecimento no meio aquoso. Além disso, são esperados níveis de concentração bastante baixos, o que confere uma gama de fatores limitantes à obtenção de resultados confiáveis sob o ponto de vista analítico. Parte dos trabalhos com este intuito foi realizada em regiões próximas a complexos industriais, tal qual o trabalho desenvolvido por Moon *et al.*¹⁴ no lago artificial Shihwa, na Coreia do Sul. A concentração de $\Sigma_{23}\text{PBDE}$ nas amostras de água variou na faixa de 0,16 a 11 ng L^{-1} , enquanto que amostras de sedimento, coletadas nos mesmos pontos, apresentaram concentrações significativamente maiores, na faixa de 1,3 a 18700 ng g^{-1} , em função do caráter hidrofóbico dos PBDE que tendem a adsorver no material particulado aquático.

A maior parte dos trabalhos envolvendo a presença de PBDE em ambientes aquáticos é realizada em regiões que sofrem influência direta da urbanização. Neste contexto, muitas evidências indicam que os PBDE atingem ambientes aquáticos por meio do lançamento de esgoto, seja ele bruto ou tratado.^{62,63} Neste caso, acredita-se que a presença de PBDE nas águas residuárias urbanas será influenciada por uma sequência de processos comuns em ambientes domésticos, comerciais e até mesmo industriais. Nestes ambientes, a limpeza das superfícies faz com que partículas de poeira sejam transferidas para as águas de lavagem, permanecendo na forma de partículas suspensas em um meio aquoso. Após a limpeza destes ambientes, a água de lavagem poderá ser eliminada tanto via ralos, atingindo sistemas pluviais ou de esgotamento sanitários (rota 4), quanto por meio de bueiros, atingindo redes de escoamento pluvial. Ao serem eliminados junto às águas residuárias, os PBDE podem atingir ambientes aquáticos de forma direta ou ainda a partir de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE), caso os processos operantes em tais estações não sejam suficientes para a remoção destes contaminantes. Ambos os processos de contaminação de águas são representados pela rota 7.

A presença de PBDE em efluentes de ETE foi investigada por Xiang *et al.*,⁶² que observaram níveis de 1,68 a 4,64 ng L^{-1} de diferentes congêneres em Xangai, na China. Da mesma forma, Deng *et al.*,⁶³ ao investigarem a presença de PBDE em quatro ETE de Hong Kong, evidenciaram que entre 52 a 80% dos congêneres permaneceram no efluente final, sendo posteriormente lançados aos corpos aquáticos receptores. Os autores também sugeriram que, durante o tratamento, entre 21 e 45% dos PBDE foram acumulados no lodo do esgoto.⁶³ Gaylor *et al.*⁶⁴ investigaram a presença de PBDE no lodo de esgoto utilizado em solos agricultáveis e detectaram cinco dos 11 PBDE selecionados no estudo sob concentração total de 17600 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Vários estudos têm evidenciado a contaminação de solos a partir da reciclagem agrícola do lodo de esgoto (rota 8).⁶⁵⁻⁶⁸ Segundo Kim *et al.*,⁶⁶ o uso de lodo de esgoto ao longo de anos é capaz de aumentar de uma a duas ordens de magnitude a concentração de PBDE em solos em relação aos níveis iniciais. A contaminação de plantas e de águas subterrâneas em regiões que receberam lodo de esgoto também foi reportada recentemente.^{69,70}

Em função de sua elevada afinidade a meios hidrofóbicos, os PBDE irão se acumular na biota aquática (rota 10), nos sólidos em suspensão e, invariavelmente, no sedimento de fundo (rota 9). A presença dos PBDE na biota foi verificada por Yu *et al.*⁷¹ entre os anos de 2005 a 2007, no estuário do Rio das Pérolas na China, demonstrando o potencial de biomagnificação de PBDE em quatro espécies

de invertebrados e em dez espécies de peixes. Também na China, Gao *et al.*⁷² detectaram a presença desses poluentes em 16 espécies, dentre peixes, caranguejos e camarões, no delta do Rio Yangtze.

Sedimentos marinhos e de água doce têm sido extensivamente investigados na literatura com relação à presença de PBDE. São formados de partículas de matéria orgânica e inorgânica de diferentes tamanhos, que se acumulam de forma não consolidada nos leitos de lagos, rios, represas, áreas alagáveis e oceanos. Em geral, esse material tem o ambiente terrestre como origem, onde partículas de solos se desprendem e são transportados como material particulado, depositando nos corpos hídricos e formando camadas sedimentares em diferentes áreas de acordo com suas propriedades. Entretanto, existem outras fontes capazes de contribuir para a formação de sedimentos, tais como sólidos presentes em águas de drenagem, águas residuárias e efluentes industriais. Em função de suas propriedades, sedimentos são considerados o sumidouro de uma grande variedade de poluentes persistentes e detritos biológicos e/ou químicos. O acúmulo e a disponibilidade de espécies químicas para a cadeia alimentar aquática são objetos de preocupação, uma vez que inúmeros organismos aquáticos passam grande parte de seus ciclos de vida em contato com o sedimento ou ali vivendo. Por estes motivos, sedimentos desempenham um importante papel na caracterização de ambientes aquáticos.⁷³⁻⁷⁶

Vários estudos evidenciam altas concentrações de PBDE em sedimentos aquáticos em regiões sob influência de pontos de descarga de águas residuárias e de efluentes de ETE. Dentre essas regiões, podem ser citadas a Baía de São Francisco nos EUA, onde os autores detectaram PBDE em todas as 122 amostras de sedimento coletadas e calcularam uma concentração média de 4,3 ng g⁻¹ para Σ_{13} PBDE,¹⁶ enquanto que na China foi encontrado o valor médio de 5,21 ng g⁻¹ para Σ_{25} PBDE calculado a partir de 28 amostras de sedimentos coletadas no Lago Taihu.⁷⁷ No Rio Niágara, entre os EUA e Canadá, os níveis de Σ_9 PBDE no sedimento variaram entre 1,10 e 148,0 ng g⁻¹.⁴⁹ No Lago Shihwa, na Coreia do Sul, a concentração para Σ_{23} PBDE no sedimento variou entre 1,3 ng g⁻¹ e 18700 ng g⁻¹.¹⁴

O trabalho realizado por Gao *et al.*⁷² no delta do Rio Yangtze permitiu correlacionar as concentrações de PBDE em sedimentos com aquelas determinadas em espécies da biota aquática, evidenciando padrões similares de acúmulo de PBDE nas amostras. Segundo os autores, sedimentos enriquecidos com PBDE podem ser uma importante fonte de contaminação de organismos aquáticos.⁷² Outros estudos também têm confirmado o papel dos sedimentos aquáticos na disponibilidade de contaminantes para cadeias tróficas aquáticas, notadamente na comunidade benthica.⁷⁸⁻⁸¹ Na Figura 3, esses processos, representados pela rota 11, são mediados por organismos menores que compõem essa cadeia como crustáceos, moluscos, vermes, insetos e outros.

Por fim, embora os estudos na literatura demonstrem ubiquidade dos PBDE no ambiente, informações sobre esses contaminantes no Brasil ainda são restritas aos poucos estudos voltados à contaminação da biota aquática em regiões afetadas pela urbanização e industrialização. Dentre estes estudos, destacam-se aqueles envolvidos com a presença de PBDE em cetáceos e peixes tanto marinhos⁸²⁻⁸⁵ quanto de água doce.⁸⁶ Mais recentemente, um estudo realizado com amostras do Lago Paranoá, no Distrito Federal, revelou níveis de 2,51 ng g⁻¹ para o BDE-47 e 8,1 ng g⁻¹ para o BDE-66.⁸⁷ PBDE também foram identificados em sedimentos de regiões de recarga do aquífero Guarani na cidade de Ribeirão Preto, em São Paulo.⁸⁸

DETERMINAÇÃO DE PBDE EM MATRIZES AMBIENTAIS

A determinação das concentrações de PBDE em matrizes de interesse ambiental envolve o estabelecimento de etapas de amostragem,

preparo de amostras e determinação analítica. Tendo-se em vista que um resultado analítico é o maior balizador em tomadas de decisão, em especial nas questões ambientais, todas estas etapas devem ser sujeitas a protocolos baseados em critérios de controle/garantia de qualidade. A Tabela 2 traz um compêndio dos principais métodos empregados para análise de diferentes tipos de amostras visando a determinação de congêneres de PBDE.

Amostragem e preservação

A etapa de amostragem é a que possui maiores especificidades em relação ao tipo de matriz que será objeto de estudo, enquanto que nas etapas subsequentes, os métodos guardam certa similaridade.

A coleta de amostras de material particulado atmosférico é comumente realizada de forma acumulada empregando-se diferentes modelos de amostradores ativos ou passivos. A amostragem acumulada é preferível em função das baixas concentrações de PBDE geralmente encontradas no ar (ng m⁻³ a pg m⁻³). Tanto na amostragem passiva quanto na ativa são empregados filtros e adsorventes sólidos para coleta dos analitos nas fases gasosa e/ou do material particulado.^{32,63,91,122,123} Alguns trabalhos aproveitam os sistemas de ar condicionado para recolher nos seus filtros amostras de material particulado atmosférico, sendo então possível estimar a concentração de PBDE no interior de ambientes e analisar a exposição de humanos a esses contaminantes.^{7,123-126}

Outra alternativa vem sendo a utilização de aparelhos aspiradores de pó para coleta de amostras de poeira depositadas sobre a superfície de objetos no interior de residências,^{21,91,93,96} escritórios,^{89,92} creches,⁶ automóveis e pequenos espaços públicos.¹²

Para a determinação de PBDE em amostras de água, os métodos de amostragem reportados na literatura são os mesmos comumente utilizados para a determinação de compostos orgânicos em ambientes aquáticos. Ou seja, são empregadas garrafas de amostragem, como as do tipo Hale e Van Dorn,¹⁵ bem como frascos de vidro do tipo âmbar.⁹⁹ Moon *et al.*¹⁴ fizeram o uso de baldes presos a cordas para amostragem instantânea (*grab sampling*) de águas superficiais do Lago Shihwa, na Coreia. Essa prática permite, juntamente com o uso de amostradores do tipo *Swing*, a coleta em ambientes com acesso limitado, onde a pessoa responsável precisa alcançar distâncias onde não é possível o controle da abertura e fechamento de frascos. Outro aspecto importante é que o uso de baldes permite a coleta de grandes volumes de amostra, haja vista a baixa concentração dos analitos nessa matriz. Amostras de gelo também têm sido objeto de interesse para determinação de PBDE, conforme mostraram Kirchgeorg *et al.*,⁶¹ que coletaram testemunhos de gelo com 10 m de profundidade e 10 cm de largura durante diferentes estações do ano com o auxílio de uma broca manual. As amostras permaneceram congeladas até chegarem ao laboratório e foram mantidas a temperatura ambiente apenas momentos antes do preparo.

A coleta de solos tem sido executada tanto com ferramentas usuais como pás e espátulas de aço, quanto com materiais específicos como amostradores tubulares e trados equipados com diferentes tipos de brocas, tais como rosca, holandês, caneco e meia-lua.^{51,100-102,104} Enxadas, pás de jardinagem e sondas são também perfeitamente utilizáveis nessa etapa.^{64,74} Nesse sentido, Luo *et al.*⁶⁰ utilizaram uma espátula metálica para coletar amostras de solo em rodovias próximas a algumas das 1300 usinas de reciclagem de produtos eletrônicos da região de Longtang na China. As amostras foram embaladas em papel alumínio e seladas em sacos de polietileno e, em seguida, armazenadas a -20° C até a análise.

Para sedimentos aquáticos, a amostragem tem sido realizada através do emprego de diversos modelos de dragas.^{2,15,59,90,105,113,116,117} Esses equipamentos permitem uma amostragem representativa de

Tabela 2. Métodos empregados para a determinação de PBDE em diferentes amostras de interesse ambiental

Matriz	Congêneres	Amostragem	Pré-preparo	Extração	Clean-up	Determinação	Ref
MP _{at} (indoor e outdoor)	28, 47, 99, 153, 183, 197, 206, 207, 208 e 209	Amostrador ativo (tipo não informado)	Não informado	US (DCM)	CC (sílica ácida)	GC-MS	6
Poeira (indoor)	3, 7, 15, 17, 28, 49, 71, 47, 66, 77, 100, 119, 99, 85, 126, 154, 153, 138, 156, 184, 183, 191, 197, 196, 207, 206 e 209	Filtros de ar condicionado e de aspirador de pó	Peneiragem	Soxhlet (18 h, acetona:DCM:hexano 1:1:1)	H ₂ SO ₄ e CC (Cu, Na ₂ SO ₄ e florissil)	GC-MS	7
Poeira (indoor)	28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153 e 154	Filtros de aspirador de pó	Peneiragem (500 µm)	ASE (150° C, 1500 psi, tolueno)	H ₂ SO ₄ , DMS e CC (florissil e Na ₂ SO ₄)	GC-MS	12
MP _{at} e poeira (indoor)	28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153 e 154	Amostrador passivo (tipo não informado)	Não informado	Soxhlet (8 h, hexano)	H ₂ SO ₄ , DMS e CC (florissil e Na ₂ SO ₄)	GC-MS	12
Poeira (indoor)	17, 28, 30, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 139, 140, 153, 154, 171, 180, 183, 184, 191, 196, 197, 201, 203, 204, 205, 206, 207, 208 e 209	Filtros de aspirador de pó	Catação e peneiragem	ASE (150° C, 1500 psi, tolueno)	CC (sílica e alumina) e GPC	HRGC-HRMS	21
Poeira (indoor)	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Filtros de aspirador de pó	Peneiragem	ASE (150° C, 1500 psi, hexano:acetona 3:1)	SPE (alumina, sílica ácida e Na ₂ SO ₄)	GC-µECD	35
Poeira (indoor)	3, 15, 17, 28, 47, 66, 77, 85, 99, 100, 126, 138, 153, 154, 183 e 209	Filtros de aspirador de pó e superfícies	Maqueação e adição de Cu	Soxhlet (8 h, hexano:acetona 2:1)	CC (sílicas ácida, básica e neutra)	GC-MS GC-ECD (BDE-209)	89
Poeira (indoor)	3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 183 e 209	Passiva em meio solvente	Filtração	SPE (ENVI-18) com refluxo em tolueno (5 h)	CC (sílicas ácida, básica e AgNO ₃)	HRGC-HRMS	90
MP _{at} (indoor)	28, 47, 66, 99, 100, 153, 154 e 209	Filtros de aspirador de pó	Catação	Soxhlet (16 h, tolueno)	CC (sílicas ácida, básica e AgNO ₃)	GC-MS	91
MP _{at} (outdoor)	28, 47, 66, 99, 100, 153, 154 e 209	Filtros de sistemas de ventilação	Não informado	Soxhlet (16 h, tolueno:acetona 1:1)	CC (sílicas ácida, básica e AgNO ₃)	GC-MS	91
Poeira (indoor)	17, 28, 75, 49, 71, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 166, 183, 190, 203, 208, 207, 206 e 209	Filtros de aspirador de pó	Não informado	Soxhlet (48 h, hexano:DCM 4:1)	CC (Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ e Florissil)	GC-MS	92
MP _{at} (indoor e outdoor)	17, 28, 75, 49, 71, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 166, 183, 190, 203, 208, 207, 206 e 209	Amostrador ativo (tipo não informado)	Não informado	Soxhlet (24 h, hexano:DCM 4:1)	CC (Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ e Florissil)	GC-MS	92
Poeira (indoor)	47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Filtros de aspirador de pó	Peneiragem	PLE (100° C, 1500 psi, hexano)	H ₂ SO ₄	GC/ID-HRMS	93
Poeira (indoor)	47, 99 e 100	Aspirador de pó	Peneiragem	US (hexano:acetona 1:1)	SPE	GC-MS	94
Poeira (indoor)	209	Filtros em ar condicionado	Peneiragem e secagem	US (hexano)	CC (sílica ácida e Na ₂ SO ₄)	HPLC-UV/Vis	95
MP _{at} (indoor e outdoor)	17, 28, 49, 71, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 183, 190 e 209	Filtros de aspirador de pó	Peneiragem (150 µm)	US (DCM)	CC (alumina desativada 6%)	GC-NCI-MS	96
MP _{at} e poeira (indoor)	28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207 e 209	Amostrador ativo (tipo não informado)	Não informado	Soxhlet (tolueno)	CC (sílica ácida e básica) e GPC	GC-NCI-MS	97
Poeira (indoor)	28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207 e 209	Filtros de aspirador de pó	Catação	Soxhlet (tolueno)	CC (sílica ácida e básica) e GPC	GC-NCI-MS	97
Poeira (indoor)	47, 99, 183, 197 e 209	Filtros de aspirador de pó	Peneiragem (500 µm)	Vortex (2 min) e US (5 min, hexano:acetona 3:1) por 3 vezes	SPE (sílica ativada e Florissil)	GC-NCI-MS	98
Água	17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 e 209	Balde	Filtração (0,7 µm)	Discos de SPE (ENVI-18) e extração Soxhlet (hexano:DCM 1:1)	CC (sílicas)	GC-NCI-MS	14
Água	47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Amostrador 2 L (tipo não informado)	Filtração (0,45 µm)	US (30 min, MeOH) e SPE (C18, MeOH 3 mL, DCM 3 mL e hexano 3 mL)	CC (sílica neutra, básica, ácida e Na ₂ SO ₄)	GC-MS	15

Tabela 2. Métodos empregados para a determinação de PBDE em diferentes amostras de interesse ambiental (cont.)

Matrizes	Congêneres	Amostragem	Pré-preparo	Extração	Clean-up	Determinação	Ref
Água	28, 47, 99, 153, 154, 183 e 209	Frascos de vidro âmbar (2 L)	Filtração	Discos de SPE e extração com hexano:EtAc 1:1	Não informado	GC-MS/MS e GC-ECD (BDE-209)	99
Solo	47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Não informado	Liofilização, peneiragem (0,2 mm), homogeneização e Na ₂ SO ₄	MAE (110 °C, 20 min hexano:acetona 1:1)	H ₂ SO ₄ CC (florisil)	GC-MS	15
Solo	47, 85, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Colher de pedreiro	Homogeneização e Na ₂ SO ₄	ASE (180° C, 2000 psi tolueno:acetona 4:1)	CC (sílicas ácida, neutra e básica, Cu/Na ₂ SO ₄ e alumina/Na ₂ SO ₄)	HRGC-HRMS	51
Solo	2, 15, 25, 47, 66, 100, 153, 183, 205, 206 e 209	Pá de aço inox	Trituração, homogeneização e Na ₂ SO ₄	US (hexano:acetona 1:1)	CC (sílica/AgNO ₃ , sílicas ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	100
Solo	17, 47, 66, 100, 153 e 183	Não informado	Peneiragem e Na ₂ SO ₄	US (EtAc)	CC (florisil)	GC-MS	101
Solo	17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183 e 190	Pá de aço inox	Liofilização e peneiragem	ASE (DCM:hexano 1:1)	CC (sílicas ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄)	HRGC-HRMS	102
Solo	1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190, 205, 206 e 209	Não informado	Homogeneização e Na ₂ SO ₄	US (3 min, hexano:DCM 1:1)	CC (sílicas ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄ , sílica/AgNO ₃)	GC-NCI-MS	103
Solo	7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 49, 47, 66, 75, 77, 85, 99, 100, 118, 119, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190, 203 e 209	Não informado	Catação, secagem, Peneiragem (0,15 mm) e homogeneização	<i>Soxhlet</i> (24 h, hexano:acetona 1:1)	CC (alumina, sílica ácida e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	104
Sedimento	28, 47, 99, 100, 154, 183 e 209	Draga (tipo não informado)	Liofilização e peneiragem (2 mm)	<i>Soxhlet</i> (48 h, hexano:acetona 220:30)	H ₂ SO ₄ e CC (sílicas ácida, neutra e básica, alumina básica e carvão ativado)	HRGC-HRMS	2
Sedimento	17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 e 209	Amostrador de testemunho (Box)	Liofilização e peneiragem (2 mm)	<i>Soxhlet</i> (24 h, hexano:DCM 1:1)	CC (sílicas)	HRGC-HRMS	14
Sedimento	47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Amostrador de testemunho (Coluna)	Liofilização, peneiragem (0,2 mm), homogeneização e Na ₂ SO ₄	MAE (110 °C, 20 min, hexano:acetona 1:1)	H ₂ SO ₄ e CC (florisil)	GC-MS	15
Sedimento	17, 28, 33, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 155, e 183	Draga de van Veen	Secagem e homogeneização com diatomito	ASE (DCM)	CC (Na ₂ SO ₄ e alumina) e GPC	HRGC-HRMS	16
Sedimento	209	Amostrador de testemunho (Box)	Secagem ao ar	<i>Soxhlet</i> (48 h, acetona:hexano 1:1) e Cu	CC (sílicas neutra e ácida e Na ₂ SO ₄)	GC-MS	17
Sedimento	28, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153 e 138	Draga (tipo não informado)	Secagem (48 h), maceração e peneiragem (203 mm)	ASE (150° C, 1500 psi, DCM:hexano 1:1)	CC (alumina)	GC-MS	49
Sedimento	7, 28, 47, 99, 138, 153, 154, 183 e 190	Draga de van Veen	Liofilização, peneiragem (400 µm) e homogeneização	<i>Soxhlet</i> (12 h, hexano:acetona 1:1)	CC (sílica, florisil, Na ₂ SO ₄ e Cu)	GC-MS/MS	59
Sedimento	28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153 e 154	Draga de van Veen	Secagem	US (acetona:pentano 1:1)	CC (sílicas ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄) e Cu	GC-ECD	87
Sedimento	17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190 e 209	Amostrador de testemunho (Box)	Liofilização, peneiragem (0,18 mm) e homogeneização	<i>Soxhlet</i> (48 h, tolueno) e adição de Cu	CC (alumina, sílica neutra e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	105
Sedimento	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Draga de van Veen	Liofilização, peneiragem (0,15 mm) e homogeneização	<i>Soxhlet</i> (3 h, acetona:hexano 1:1) e Cu	CC (sílicas ácida e básica)	GC-MS	77
Sedimento	3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 183 e 209	Amostrador de testemunho (Box)	Liofilização e peneiragem (2 mm)	<i>Soxhlet</i> (24 h, tolueno:acetona 9:1)	CC (Na ₂ SO ₄ , sílica/AgNO ₃ , sílicas ácida e básica)	HRGC-HRMS	90

Tabela 2. Métodos empregados para a determinação de PBDE em diferentes amostras de interesse ambiental (cont.).

Matriz	Congêneres	Amostragem	Pré-preparo	Extração	Clean-up	Determinação	Ref
Sedimento	1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190, 196, 206 e 209	Draga (tipo não informado)	Peneiragem (100 µm) e homogeneização	Soxhlet (48 h, acetona:hexano 1:1)	CC (sílica e alumina básica)	GC-NCI-MS	106
Sedimento	17, 28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, e 209	Draga (tipo não informado)	Não informado	PLE (100° C, 1500 psi, DCM)	CC (sílica, alumina e Cu)	GC-MS	107
Sedimento	47, 99, 100, 138, 153, 154, 183 e 209	Draga (tipo não informado)	Liofilização, peneiragem (0,2 mm) e homogeneização	Soxhlet (48 h, acetona:hexano 1:1) e adição Cu	CC (alumina, sílica ácida, neutra e básica)	GC-NCI-MS	108
Sedimento	7, 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207 e 209	Não informado	Liofilização, peneiragem e homogeneização	Soxhlet (24 h, hexano:DCM, 1:1)	CC (sílica gel e alumina) e Cu	GC-HRMS	109
Sedimento	17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197 e 209	Draga (tipo não informado)	Liofilização	Soxhlet (16h, tolueno)	H ₂ SO ₄ , CC (sílica e alumina ácida)	HRGC-HRMS	110
Sedimento	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Amostrador de testemunho (Gravidade)	Liofilização e peneiragem (63 µm)	Soxhlet (2 h, hexano:acetona 3:1) e Cu	CC (Cu, Na ₂ SO ₄ , florissil e sílica)	GC-MS/MS e GC-ECD (BDE-209)	111
Sedimento	28, 47, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190 e 209	Amostrador de testemunho (Gravidade)	Não informado	Agitação (125 rpm, 12 h, acetona e Na ₂ SO ₃ + 2 h, pentano)	H ₂ SO ₄ e CC (sílica)	GC-MS	112
Sedimento	28, 47, 66, 100, 99, 154, 153, 138, 183 e 209	Draga (tipo não informado)	Liofilização e homogeneização	Soxhlet (48 h, hexano:acetona 1:1) e Cu	CC (sílica e alumina)	GC-MS-ECNI	113
Sedimento	3, 15, 28, 47, 49, 71, 77, 99, 100, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 e 209	Não informado	Secagem, peneiragem (0,15 mm) e homogeneização	ASE (DCM:hexano 1:1)	CC (Na ₂ SO ₄ , AgNO ₃ , sílica neutra e ácida)	GC-MS/MS (QqQ)	114
Sedimento	28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 206, 207, 208 e 209	Não informado	Secagem, maceração e homogeneização	Soxhlet (24 h, acetona:hexano 1:1)	CC (alumina, sílica neutra e ácida e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	115
Sedimento	28, 47, 66, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 206, 207, 208 e 209	Amostrador de testemunho (Gravidade)	Liofilização, peneiragem (2 mm), moagem (200 µm e 40 µm em moinão)	Soxhlet (48 h, hexano:acetona 1:1) e Cu	CC (alumina, sílica ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	116
Sedimento	3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 e 209	Draga (tipo não informado)	Liofilização, moagem e peneiragem (0,25 mm)	Soxhlet (16 h, tolueno) e Cu	CC (Na ₂ SO ₄ , sílica ácida, neutra e básica e sílica/AgNO ₃)	HRGC-HRMS	117
Sedimento	47, 85, 99, 138, 153 e 209	Draga de van Veen	Peneiragem (63 µm) e Na ₂ SO ₄ e secagem	Soxhlet (48 h, hexano:acetona 3:1)	H ₂ SO ₄ , CC (sílica gel) e GPC	GC-NCI-MS	118
Sedimento	3, 15, 28, 47, 60, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183	Draga de Eckman	Secagem e maceração	Partição (65 °C, hexano:acetona:DCM 1:1:1), filtração e lavagem (hexano e DCM)	CC (sílica e Cu)	GC-MS/MS	119
Esgoto bruto e tratado	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Balde	Centrifugação e filtração (0,5 µm)	ASE (100° C, 1500 psi, hexano)	CC (sílica ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	120
Lodo de esgoto	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e 209	Não informado	Liofilização, peneiragem (0,5 mm) e homogeneização	ASE (100° C, 1500 psi, hexano)	CC (sílica ácida, neutra e básica e Na ₂ SO ₄)	GC-NCI-MS	120
Lodo de esgoto	17, 28, 33, 47, 49, 66, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, 196, 203, 206, 207 e 209	Não informado	Liofilização, peneiragem (0,3 mm) e homogeneização	Soxhlet (24h, DCM)	CC (sílica e alumina) e GPC	GC-NCI-MS	121

ASE: extração acelerada por solvente, CC: cromatografia em coluna, DCM: diclorometano, ECD: detector de captura de elétrons, EtAc: acetato de etila, GC: cromatografia gasosa, GPC: cromatografia por permeação e gel, HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência, HRGC: cromatografia gasosa de alta resolução, ID: diluição isotópica, MAE: extração assistida por micro-ondas, MeOH: metanol, MPat: material particulado atmosférico, MS/MS: espectrometria de massas *in tandem*, MS: espectrometria de massas, NCI: ionização química negativa, PLE: extração por líquido pressurizado, QqQ: triploquadropolo, SPE: extração em fase sólida, US: ultrassom, UV/Vis: espectrometria de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível.

diferentes tipos de sedimento, coletando grandes volumes de amostra em variadas profundidades. Parolini *et al.*⁵⁹ coletaram amostras de sedimento da lagoa de Veneza, na Itália, com o auxílio de uma draga de *van Veen* e foram capazes de retirar um volume médio de 120 cm³ de material a partir dos primeiros 5 cm da superfície do leito. Por sua vez, Liu *et al.*¹¹³ utilizaram um amostrador de fundo de aço inoxidável para coletar amostras de sedimento em nove regiões distintas da costa sul da China e determinar treze PBDE. Os amostradores foram posicionados para retirada dos cinco primeiros centímetros de sedimento de forma que os autores pudessem avaliar se a deposição dos PBDE nas águas oceânicas estava relacionada ao seu transporte pelo ar atmosférico e pelos rios em uma região com grande quantidade de indústrias que utilizam FR nos produtos.

Preparo de amostras

Para amostras sólidas, o preparo envolve, geralmente, o estabelecimento de etapas de secagem, extração de analitos e remoção de interferentes (*clean-up*).

A etapa inicial de secagem de amostras em filtros contendo material particulado atmosférico objetiva a remoção de água acumulada na forma de vapor. Em amostras de solo o conteúdo de água, atribuído à solução do solo, pode ser maior enquanto que em amostras de sedimento a quantidade de água pode ser bastante elevada, sendo necessário o uso de sistemas mais robustos de secagem. Geralmente são usados sistemas liofilizadores,^{14,15,90,108} estufas de secagem com circulação de ar ou capelas de exaustão,^{21,49,95} bem como de agentes dessecantes como o sulfato de sódio anidro.^{16,51,100} Após a secagem, é necessária ainda a remoção das impurezas sólidas, tais como pedras, folhas, galhos e raízes, além da redução do tamanho das partículas por trituração e/ou peneiração.

Para a extração de PBDE em amostras sólidas são empregadas diferentes técnicas, porém a maioria baseia-se na partição tipo sólido-líquido. As técnicas utilizadas envolvem a extração *Soxhlet*, o uso de ultrassom, extração assistida por micro-ondas e extração com solvente em sistemas pressurizados. A extração *Soxhlet* é a mais comum, principalmente por sua grande eficiência na extração em matrizes complexas como os sedimentos, tendo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency – US EPA*) adotado como um dos seus métodos padrão para determinação de PBDE em matrizes como solos, sedimentos e tecidos bióticos.¹²⁷ Os tempos de extração variam de 8 a 48 horas com misturas de solventes polares e apolares em proporções distintas.^{17,89,91,92,104,109} Trata-se de um método de grande eficiência por permitir percentuais elevados de recuperação do analito, mas, em contrapartida, necessita de longos períodos de extração, além da necessidade de grandes quantidades de amostra (>200 g), misturas de solventes (>200 mL) e energia elétrica. Desta forma, são geradas quantidades excessivas de resíduos de solventes orgânicos tóxicos, haja vista que, nas etapas subsequentes, haverá necessidade de concentração dos extratos, principalmente por evaporação.^{128,129} Contudo, recentemente, tem sido crescente a demanda e a substituição das técnicas atuais por outras que sejam concomitantemente eficientes e ambientalmente amigáveis.^{95,101}

Outro método, também recomendado pela EPA, baseia-se no uso de ultrassom, mas apenas para compostos orgânicos de baixa volatilidade em amostras como solos e lodos.¹³⁰ O princípio baseia-se na sonicação em um solvente na qual a amostra estará imersa, sendo que, sob ação de ondas de baixa frequência, ocorrerá o fenômeno da cavitação, ou seja, formação de bolhas de alta pressão que difundem o solvente no interior da amostra e elevam a temperatura do solvente aumentando a solubilidade do analito.¹³¹ Em geral, são utilizadas pequenas quantidades de amostra (<5,0 g) e baixos volumes de solventes (<50 mL) com sonicação durante poucos minutos, sendo

o extrato, em seguida, separado da amostra por centrifugação.^{87,98,132} O procedimento é repetido com nova adição de solvente obtendo-se, ao final, um extrato acumulado. A instrumentação consiste no emprego de sondas⁹⁵ ou mesmo equipamentos mais simples e baratos como banhos ultrassônicos.^{6,101} A utilização desses equipamentos permite que a extração seja realizada de forma simples, em períodos relativamente curtos (<30 min) e com baixos volumes de solventes.

Já a extração assistida por micro-ondas (*Microwave-Assisted Extraction - MAE*) emprega a energia dessas radiações eletromagnéticas para gerar a rotação e movimento desorganizado de moléculas com dipolo permanente, levando ao aquecimento do solvente que se difunde na amostra e solubiliza os analitos. Eventualmente, não é possível a utilização de apenas um alcano puro como solvente de extração, sendo necessária a composição de uma mistura com solventes mais polares.^{133,134} Na extração acelerada por solvente (*Accelerated Solvent Extraction - ASE*), também conhecida como extração por líquido pressurizado (*Pressurized Liquid Extraction - PLE*), o procedimento é realizado utilizando solventes em temperaturas (50 a 200 °C) e pressões (10 a 15 MPa) elevadas, permanecendo este ainda no estado líquido. Essas condições favorecem a quebra das interações entre a matriz e o analito, que pode ser assim solubilizado no solvente de extração. Como vantagens sobre os outros métodos se tem a economia de tempo (≈ 20 min), uso de solvente (< 15 mL) e eficiência na recuperação dos analitos. No entanto, a utilização dessa técnica esbarra nos elevados custos de aquisição dos equipamentos^{133,134} Este método tem sido empregado para análise de diversas matrizes como material particulado atmosférico,³⁵ poeira,^{12,21,93} solos^{51,102} e sedimentos aquáticos.^{16,49,107}

Para as extrações de PBDE em amostras aquosas é reportado o emprego de cartuchos de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction - SPE*), empregando-se, geralmente, fase sorvente à base de C18 (octadecil). Após passagem da amostra pelo cartucho, os analitos são eluídos com misturas de solventes polar e apolar.^{14,15,99} Cartuchos SPE e colunas empacotadas também têm sido empregadas para a limpeza de extratos.

Após a aplicação de diferentes métodos de extração, os analitos estarão solubilizados em um solvente mais apropriado, porém, outras substâncias interferentes também poderão ser encontradas no extrato resultante. Assim, torna-se necessária a remoção destes interferentes que poderão prejudicar a detecção dos congêneres de PBDE a depender do método empregado para a identificação e quantificação dos mesmos. Essa etapa de *clean-up* tem sido realizada empregando-se fases sólidas como sílica neutra, sílica ácida e sílica básica, alumina, nitrato de prata, florissil, sulfato de sódio anidro, cobre metálico, entre outros.^{16,35,73,87,99,135}

Determinação analítica

Por se tratar de contaminantes ambientais que se distribuem em diferentes compartimentos ambientais e sob baixos níveis de concentração, a determinação dos PBDE exige técnicas instrumentais capazes de separar, identificar e quantificar os analitos com elevada detectabilidade e precisão. A principal técnica de separação consiste no uso de equipamentos de cromatografia gasosa (*Gas Chromatography – GC*)^{136,137} devido a características como volatilidade e polaridade dos PBDE, bem como à resolução obtida durante a separação dos diferentes congêneres presentes nas misturas comerciais ou produzidos nas matrizes de interesse por meio dos mecanismos de desbromação.^{53–55} Dessa forma, as colunas cromatográficas devem ser escolhidas no intuito de que haja maior eficiência na resolução dos analitos sem perdas por meio da degradação.

Assim, de acordo com o Método 1614A da US EPA,¹²⁷ que estabelece protocolos analíticos para a determinação de PBDE em água, solo, sedimento e tecidos, as colunas recomendadas podem

ter comprimento de 15 ou 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e, em ambos os casos, devem ser revestidas por um filme de 0,1 μm de espessura composto por 95% metil, 4% fenil e 1% vinil silicone. Korytár e colaboradores,¹³⁸ empregando a cromatografia gasosa, investigaram a separação de 126 congêneres presentes na formulação de duas misturas comerciais de retardantes de chama (70-5DE e 79-8DE) em sete colunas cromatográficas distintas. Avaliaram critérios como eficiência de separação, sobreposição de picos e coeluição. Os autores mostraram que colunas com 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano foram mais eficientes, porém, sugerem o uso de colunas apolares, com 100% de metilpolisiloxano, como alternativa para análises rotineiras, com elevada frequência analítica, pois apresentam menores problemas relacionados à degradação de congêneres com níveis de bromação maiores que sete. Problemas relacionados à degradação de PBDE durante a análise cromatográfica são mais frequentes para os congêneres com elevada quantidade de bromos que apresentam tempos de retenção consideravelmente elevados. O maior tempo de residência na coluna associado ao aumento gradativo da temperatura durante a separação promove diminuição do sinal analítico para os congêneres mais bromados de modo que, em temperaturas de aproximadamente 300 °C, os congêneres que ainda não chegaram ao detector podem ser degradados termicamente.^{138,139} Conforme preconiza o Método 1614A da US EPA, colunas curtas são mais indicadas para a determinação de FR, pois assim os compostos permanecem um tempo mais curto no interior da coluna com um risco menor de serem degradados.¹⁴⁰ Em situações como esta alguns trabalhos sugerem a realização de uma análise à parte para os PBDE mais bromados empregando colunas cromatográficas curtas, ou seja, de 7 a 15 m de comprimento, de modo que a separação dos PBDE possa ocorrer em tempos de retenção e temperaturas menores.^{14,99,115} Esta estratégia pode ser mais efetiva para a determinação de congêneres de maior massa molar, especialmente, octa-, nona- e deca-BDE.¹²⁷

Para a detecção, as técnicas descritas na literatura baseiam-se principalmente na captura de elétrons (*Electron Capture Detector - ECD*) e espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*). Apesar da GC-ECD ser seletiva a compostos halogenados como os PBDE, seu emprego requer uma rigorosa etapa de limpeza dos extratos (*clean-up*) de modo a remover possíveis interferentes.^{89,141} Nestes casos, a determinação de PBDE em sedimentos, um ambiente naturalmente redutor, deve também ser precedida pelo *clean-up* das amostras com cobre metálico para que seja eliminada a interferência causada pela presença de enxofre.⁸⁷ Além disso, o uso de ECD demanda cuidados adicionais na etapa de separação cromatográfica de modo que a co-eluição dos congêneres não inviabilize a determinação analítica. Por estes motivos, a determinação de PBDE por GC-ECD tem sido preterida, dando espaço ao uso da espectrometria de massas.

Existem várias configurações possíveis para o acoplamento entre espectrômetros de massas e cromatógrafos gasosos. Para a produção de íons moleculares, muitos trabalhos optam pela ionização química negativa (*Negative Chemical Ionization - NCI*),^{6,92,104,112} utilizando metano como reagente ionizante,^{116,118,142} em comparação à ionização por impacto de elétrons (*Electron Ionization - EI*),^{12,89,91,143} que pode apresentar problemas para moléculas com pesos moleculares elevados, tais como os PBDE.¹⁴² Mesmo sendo menos eficiente para a determinação de PBDE, muitos trabalhos lançam mão da ionização por impacto de elétrons em função da maior disponibilidade de equipamentos com esta configuração. Mais recentemente, equipamentos com esta fonte de ionização têm se mostrado tão eficientes quanto aqueles equipados com NCI, o que tem difundido ainda mais o uso de EI para determinação de PBDE.^{15,89}

Dentre os componentes de um MS, o analisador de massas desempenha um papel crucial na determinação dos compostos de interesse. Contudo, uma maior detectabilidade está diretamente relacionada a

um maior custo de aquisição e manutenção destes equipamentos. Não obstante, há MS equipados com analisadores de massas de baixo custo, versáteis e de relativa resolução, por exemplo, os de quadrupolo simples (Q) e os armadilha de íons (*ion trap - IT*).

Um GC-QMS geralmente é operado no modo SIM (do inglês, *Select Ion Monitoring*) que possibilita alcançar limites de quantificação na ordem de ng mL^{-1} *on column* em função da obtenção de melhores razões sinal/ruído (*signal to noise ratio - S/N*). Esta maior detectabilidade de espécies com razões massa/carga pré-selecionadas permite eliminar interferências durante a aquisição do sinal analítico e, eventualmente, tornar a etapa de *clean-up* menos laboriosa. Outra estratégia utilizada para aumentar a razão S/N é utilizar cromatografia bidimensional. Assim, há um aumento da razão S/N ao se transferir apenas uma pequena quantidade do eluente do GC contendo os analitos para uma segunda coluna acoplada a MS. Dessa forma, há uma significativa diminuição dos interferentes e um aumento de S/N.

O analisador IT consiste de um anel toroidal e de um par de eletrodos convexos de modo que em seu interior seja formado um campo eletromagnético onde os íons dos analitos permanecem armazenados até serem liberados para o detector. Assim, é a grande vantagem do IT consiste em permitir o monitoramento de íons sob demanda, ao passo que o QMS analisa os íons conforme são gerados. Dessa forma, em comparação ao GC-QMS, o GC-ITMS possui melhor resolução.

Outra forma de melhorar a detectabilidade é a utilização de um GC-MS/MS em que é possível atingir níveis de concentração na ordem de pg mL^{-1} . Nesta configuração, após a injeção da amostra, o íon molecular atravessa o primeiro QMS e é direcionado para uma câmara de colisão para que haja uma fragmentação sob condições controladas. Os fragmentos gerados seguem para o terceiro QMS a fim de serem classificados e quantificados. Apesar do sinal do analito ser reduzido na câmara de ionização e no terceiro quadrupolo, o mesmo ocorre com o ruído o que possibilita o aumento da razão S/N. No entanto, uma limitação consiste no alto custo de aquisição e manutenção de um GC-MS/MS.¹⁴⁰

CONCLUSÕES

Os PBDE, assim como quaisquer substâncias persistentes, podem atingir o ambiente via solo, água ou atmosfera. Porém, independentemente da fonte, este grupo de contaminantes deverá se acumular nos compartimentos ambientais com maior teor de matéria orgânica e sítios apolares devido à sua elevada hidrofobicidade. Em regiões urbanizadas, o lançamento de esgotos tem se mostrado a principal fonte de PBDE para ambientes aquáticos, sendo que no Brasil, onde a maior parte do esgoto gerado não é tratada, sedimentos aquáticos tornam-se importantes sumidouros para essas substâncias. Por outro lado, outra fração dos PBDE, disponível em corpos aquáticos, irá se acumular na biota, o que provavelmente justifica a predominância de estudos realizados no Brasil envolvendo PBDE em cetáceos e peixes.

Os métodos para determinação de PBDE em amostras ambientais utilizam, em sua maioria, a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas devido aos avanços em sensibilidade e seletividade quando comparada ao detector de captura de elétrons, mais específico para substâncias halogenadas. Por outro lado, sistemas analisadores de massa em linha (GC-MS-MS) podem promover sensibilidade ainda superiores aos GC-ECD e GC-MS por detectarem seletivamente fragmentos das substâncias de interesse. A utilização desses métodos pode até dispensar algumas etapas de limpeza do extrato, tornando o método analítico mais simples e rápido.

Finalmente, dentro de um contexto ambiental dos PBDE, é importante destacar que ao mesmo tempo que o Brasil é um país de riquezas naturais e uma grande economia em termos mundiais, a questão do saneamento básico é comparável à de países subsaarianos, ou seja,

praticamente inexistente. Assim, falar em tratamento de esgoto que contém toda sorte de contaminantes pode ser considerado utópico, no entanto, urgente e necessário. Ao mesmo tempo, nesse cenário de crise moral e política pelo qual o país atravessa, a pesquisa básica que é feita em universidades supre a lacuna deixada por agências ambientais e empresas de saneamento básico, mesmo sofrendo cortes financeiros, o que inviabiliza o trabalho de pesquisadores. Majoritariamente, são esses trabalhos que indicam o nível de contaminação dos mananciais. Nesse sentido, espera-se que esse trabalho possa contribuir para o desenvolvimento de pesquisas que visem a determinação simultânea de PBDE e outros contaminantes em todos os compartimentos ambientais, inclusive na biota.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As características gerais dos 209 congêneres dos PBDE, bem como suas nomenclaturas, estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em arquivo pdf, com livre acesso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA).

REFERÊNCIAS

- Alaee, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, Å.; *Environ. Int.* **2003**, *29*, 683.
- Mariani, G.; Canuti, E.; Castro-Jiménez, J.; Christoph, E. H.; Eisenreich, S. J.; Hanke, G.; Skejo, H.; Umlauf, G.; *Chemosphere* **2008**, *73*, S114.
- Yogui, G. T.; Sericano, J. L.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 655.
- Papachlimitzou, A.; Barber, J. L.; Losada, S.; Bersuder, P.; Law, R. J.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1219*, 15.
- Lokensgard, E.; *Plásticos Industriais: Teoria e Aplicações*, 5th ed., Cengage Learning: São Paulo, 2013.
- Björklund, J. A.; Thuresson, K.; Cousins, A. P.; Sellström, U.; Emenius, G.; De Wit, C. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 5876.
- Kang, Y.; Wang, H. S.; Cheung, K. C.; Wong, M. H.; *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 2386.
- Hale, R. C.; Alaee, M.; Manchester-Neesvig, J. B.; Stapleton, H. M.; Ikonou, M. G.; *Environ. Int.* **2003**, *29*, 771.
- De Wit, C. A.; *Chemosphere* **2002**, *46*, 583.
- Wang, G.; Peng, J.; Xu, X.; Zhang, D.; Li, X.; *Chemosphere* **2016**, *144*, 2097.
- Wang, X.-T.; Chen, L.; Wang, X.-K.; Zhang, Y.; Zhou, J.; Xu, S.-Y.; Sun, Y.-F.; Wu, M.-H.; *Chemosphere* **2015**, *133*, 22.
- Harrad, S.; Hazrati, S.; Ibarra, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4633.
- Möller, A.; Xie, Z.; Sturm, R.; Ebinghaus, R.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 1577.
- Moon, H. B.; Choi, M.; Yu, J.; Jung, R. H.; Choi, H. G.; *Chemosphere* **2012**, *88*, 837.
- Wang, J.; Lin, Z.; Lin, K.; Wang, C.; Zhang, W.; Cui, C.; Lin, J.; Dong, Q.; Huang, C.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *197*, 211.
- Klosterhaus, S. L.; Stapleton, H. M.; La Guardia, M. J.; Greig, D. J.; *Environ. Int.* **2012**, *47*, 56.
- Yang, R.; Wei, H.; Guo, J.; Li, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3119.
- Parolini, M.; Guazzoni, N.; Binelli, A.; Tremolada, P.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2012**, *63*, 29.
- Li, Q.; Yan, C.; Luo, Z.; Zhang, X.; *Mar. Pollut. Bull.* **2010**, *60*, 464.
- Ríos, J. M.; Lana, N. B.; Berton, P.; Ciocco, N. F.; Altamirano, J. C.; *Emerg. Contam.* **2015**, *1*, 54.
- Stasinska, A.; Reid, A.; Hinwood, A.; Stevenson, G.; Callan, A.; Odland, J. Ø.; Heyworth, J.; *Chemosphere* **2013**, *91*, 187.
- Fromme, H.; Albrecht, M.; Appel, M.; Hilger, B.; Völkel, W.; Liebl, B.; Roscher, E.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2015**, *218*, 41.
- Sagiv, S. K.; Kogut, K.; Gaspar, F. W.; Gunier, R. B.; Harley, K. G.; Parra, K.; Villaseñor, D.; Bradman, A.; Holland, N.; Eskenazi, B.; *Neurotoxicol. Teratol.* **2015**, *52*, 151.
- Kalantzi, O. I.; Geens, T.; Covaci, A.; Siskos, P. A.; *Environ. Int.* **2011**, *37*, 349.
- She, J.; Petreas, M.; Winkler, J.; Visita, P.; McKinney, M.; Kopec, D.; *Chemosphere* **2002**, *46*, 697.
- Schecter, A.; Johnson-Welch, S.; Tung, K. C.; Harris, T. R.; Päpke, O.; Rosen, R.; *J. Toxicol. Environ. Heal. Part A* **2006**, *70*, 1.
- Leonetti, C.; Butt, C. M.; Hoffman, K.; Miranda, M. L.; Stapleton, H. M.; *Environ. Int.* **2016**, *88*, 23.
- Siddique, S.; Xian, Q.; Abdelouahab, N.; Takser, L.; Phillips, S. P.; Feng, Y. L.; Wang, B.; Zhu, J.; *Environ. Int.* **2012**, *39*, 50.
- Xu, P.; Lou, X.; Ding, G.; Shen, H.; Wu, L.; Chen, Z.; Han, J.; Wang, X.; *Sci. Total Environ.* **2015**, *536*, 215.
- Gascon, M.; Vrijheid, M.; Martínez, D.; Fornes, J.; Grimalt, J. O.; Torrent, M.; Sunyer, J.; *Environ. Int.* **2011**, *37*, 605.
- Lin, S. M.; Chen, F. A.; Huang, Y. F.; Hsing, L. L.; Chen, L. L.; Wu, L. S.; Liu, T. Sen; Chang-Chien, G. P.; Chen, K. C.; Chao, H. R.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2011**, *214*, 115.
- Wang, Y.; Wang, S.; Xu, Y.; Luo, C.; Li, J.; Zhang, G.; *Environ. Pollut.* **2015**, *205*, 1.
- Li, B.; Sun, S.-J.; Huo, C.-Y.; Li, W.-L.; Zhu, N.-Z.; Qi, H.; Kong, L.-J.; Li, Y.-F.; Ma, W.-L.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 19246.
- Melymuk, L.; Robson, M.; Csiszar, S. A.; Helm, P. A.; Kaltenecker, G.; Backus, S.; Bradley, L.; Gilbert, B.; Blanchard, P.; Jantunen, L.; Diamond, M. L.; *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 3732.
- Król, S.; Namieśnik, J.; Zabiegała, B.; *Chemosphere* **2014**, *110*, 91.
- Ballschmiter, K.; Zell, M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, *302*, 20.
- Penteado, J. C. P.; Vaz, J. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 390.
- Gallo, J. B.; Agnelli, J. A. M.; *Polímeros* **1998**, *8*, 23.
- Chen, Y.; Li, J.; Liu, L.; Zhao, N.; *J. Environ. Manage.* **2012**, *113*, 22.
- Rahman, F.; Langford, K. H.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *275*, 1.
- Talsness, C. E.; *Environ. Res.* **2008**, *108*, 158.
- Tittlemier, S. a; Halldorson, T.; Stern, G. a; Tomy, G. T.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, *21*, 1804.
- Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K.-C.; Lee, S. C.; *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, 2nd ed., Taylor & Francis: Boca Raton, 2006.
- Ward, J.; Mohapatra, S. P.; Mitchell, A.; *Environ. Int.* **2008**, *34*, 1148.
- <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>, acessada em Novembro de 2016.
- http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/decreto/d5472.htm, acessada em Novembro de 2016.
- Feitosa, R. S.; Sodré, F. F.; Maldaner, A. O.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 291.
- Braekelvel, E.; Tittlemier, S. A.; Tomy, G. T.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 563.
- Samara, F.; Tsai, C. W.; Aga, D. S.; *Environ. Pollut.* **2006**, *139*, 489.
- Barón, E.; Eljarrat, E.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1248*, 154.
- Gorgy, T.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Ikonou, M. G.; *Water. Air. Soil Pollut.* **2012**, *223*, 2297.
- Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Organic Chemistry*, 10th ed., John Wiley & Sons: Hoboken, 2009.
- Tokarz, J. A.; Ahn, M. Y.; Leng, J.; Filley, T. R.; Nies, L.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1157.
- Lee, L. K.; He, J.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2010**, *76*, 794.
- Huang, H. W.; Chang, B. V.; Lee, C. C.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2014**, *87*, 60.
- Palm, A.; Cousins, I. T.; Mackay, D.; Tysklind, M.; Metcalfe, C.; Alaee, M.; *Environ. Pollut.* **2002**, *117*, 195.

57. Sakai, S.; Watanabe, J.; Honda, Y.; Takatsuki, H.; Aoki, I.; Futamatsu, M.; Shiozaki, K.; *Chemosphere* **2001**, *42*, 519.
58. Jugan, M. L.; Levi, Y.; Blondeau, J. P.; *Biochem. Pharmacol.* **2010**, *79*, 939.
59. Parolini, M.; Binelli, A.; Marin, M. G.; Matozzo, V.; Masiero, L.; Provini, A.; *Environ. Monit. Assess.* **2012**, *184*, 2001.
60. Luo, Y.; Luo, X.-J.; Lin, Z.; Chen, S.-J.; Liu, J.; Mai, B.-X.; Yang, Z.-Y.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 1105.
61. Kirchgeorg, T.; Dreyer, A.; Gabrielli, P.; Gabrieli, J.; Thompson, L. G.; Barbante, C.; Ebinghaus, R.; *Environ. Pollut.* **2016**, *218*, 804.
62. Xiang, N.; Zhao, X.; Meng, X. Z.; Chen, L.; *Sci. Total Environ.* **2013**, *461-462*, 391.
63. Deng, W. J.; Zheng, J. S.; Bi, X. H.; Fu, J. M.; Wong, M. H.; *Environ. Int.* **2007**, *33*, 1063.
64. Gaylor, M. O.; Mears, G. L.; Harvey, E.; La Guardia, M. J.; Hale, R. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 7034.
65. Cincinelli, A.; Martellini, T.; Misuri, L.; Lanciotti, E.; Sweetman, A.; Laschi, S.; Palchetti, I.; *Environ. Pollut.* **2012**, *161*, 229.
66. Kim, M.; Li, L. Y.; Gorgy, T.; Grace, J. R.; *Environ. Pollut.* **2017**, *220*, 753.
67. Andrade, N. A.; McConnell, L. L.; Anderson, M. O.; Torrents, A.; Ramirez, M.; *Environ. Pollut.* **2017**, *222*, 412.
68. Navarro, I.; de la Torre, A.; Sanz, P.; Pro, J.; Carbonell, G.; de los Angeles Martínez, M.; *Environ. Res.* **2016**, *149*, 32.
69. Li, H.; Qu, R.; Yan, L.; Guo, W.; Ma, Y.; *Chemosphere* **2015**, *123*, 87.
70. Gottschall, N.; Topp, E.; Edwards, M.; Payne, M.; Kleywegt, S.; Lapen, D. R.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *574*, 1345.
71. Yu, M.; Luo, X.-J.; Wu, J.-P.; Chen, S.-J.; Mai, B.-X.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 1090.
72. Gao, Z.; Xu, J.; Xian, Q.; Feng, J.; Chen, X.; Yu, H.; *Chemosphere* **2009**, *75*, 1273.
73. Mozeto, A. A.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; *Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaios Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce*, Multimídia: São Carlos, 2006.
74. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à Química Ambiental*, 2th ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.
75. Garrison, T.; *Fundamentos de Oceanografia*, 4th ed., Cengage Learning: São Paulo, 2010.
76. Manahan, S. E.; *Environmental chemistry*, 7th ed., Lewis Publishers: Boca Raton, 1999.
77. Zhou, P.; Lin, K.; Zhou, X.; Zhang, W.; Huang, K.; Liu, L.; Guo, J.; Xu, F.; *Chemosphere* **2012**, *88*, 1375.
78. Yin, G.; Zhou, Y.; Strid, A.; Zheng, Z.; Bignert, A.; Ma, T.; Athanassiadis, I.; Qiu, Y.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 7740.
79. Brandsma, S. H.; Leonards, P. E. G.; Leslie, H. A.; de Boer, J.; *Sci. Total Environ.* **2015**, *505*, 22.
80. Burd, B. J.; Macdonald, T. A.; Macdonald, R. W.; Ross, P. S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2014**, *67*, 310.
81. Shin, P. K. S.; Gopalakrishnan, S.; Chan, A. K. Y.; Qian, P. Y.; Wu, R. S. S.; *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *85*, 425.
82. Dorneles, P. R.; Lailson-Brito, J.; Dirtu, A. C.; Weijs, L.; Azevedo, A. F.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; Neels, H.; Blust, R.; Das, K.; Covaci, A.; *Environ. Int.* **2010**, *36*, 60.
83. Lavandier, R.; Quinete, N.; Hauser-Davis, R. A.; Dias, P. S.; Taniguchi, S.; Montone, R.; Moreira, I.; *Chemosphere* **2013**, *90*, 2435.
84. Lavandier, R.; Arêas, J.; Dias, P. S.; Taniguchi, S.; Montone, R.; de Moura, J. F.; Quinete, N.; Siciliano, S.; Moreira, I.; *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *101*, 947.
85. Lavandier, R.; Arêas, J.; Quinete, N.; De Moura, J. F.; Taniguchi, S.; Montone, R.; Siciliano, S.; Moreira, I.; *Environ. Pollut.* **2016**, *208*, 442.
86. Quinete, N.; Lavandier, R.; Dias, P.; Taniguchi, S.; Montone, R.; Moreira, I.; *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 440.
87. Annuniação, D. L. R.; Almeida, F. V.; Sodré, F. F.; *Microchem. J.* **2017**, *133*, 43.
88. Souza, A. O.; Ferrari, R. S.; Annuniação, D.; Sodré, F. F.; Dorta, D. J.; *Toxicol. Lett.* **2016**, *259*, S119.
89. Kefeni, K. K.; Okonkwo, J. O.; *Chemosphere* **2012**, *87*, 1070.
90. Moon, H. B.; Kannan, K.; Choi, M.; Choi, H. G.; *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, *54*, 1402.
91. Takigami, H.; Suzuki, G.; Hirai, Y.; Sakai, S.; *Chemosphere* **2009**, *76*, 270.
92. Batterman, S.; Godwin, C.; Chernyak, S.; Jia, C.; Charles, S.; *Environ. Int.* **2010**, *36*, 548.
93. Sjödin, A.; Päpke, O.; McGahee, E.; Focant, J. F.; Jones, R. S.; Pless-Mulloli, T.; Toms, L. M. L.; Herrmann, T.; Müller, J.; Needham, L. L.; Patterson, D. G.; *Chemosphere* **2008**, *73*, S131.
94. Quirós-Alcalá, L.; Bradman, A.; Nishioka, M.; Harnly, M. E.; Hubbard, A.; McKone, T. E.; Eskenazi, B.; *Environ. Int.* **2011**, *37*, 592.
95. Fulong, C. R. P.; Espino, M. P. B.; *Chemosphere* **2013**, *90*, 42.
96. Shoeb, M.; Harner, T.; Webster, G. M.; Sverko, E.; Cheng, Y.; *Environ. Pollut.* **2012**, *169*, 175.
97. Karlsson, M.; Julander, A.; van Bavel, B.; Hardell, L.; *Environ. Int.* **2007**, *33*, 62.
98. Ali, N.; Harrad, S.; Goosey, E.; Neels, H.; Covaci, A.; *Chemosphere* **2011**, *83*, 1360.
99. Guzzella, L.; Poma, G.; De Paolis, A.; Roscioli, C.; Viviano, G.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2552.
100. Yuan, G.-L.; Han, P.; Xie, W.; Che, X.-C.; Wang, G.-H.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *433*, 44.
101. Sánchez-Brunete, C.; Miguel, E.; Tadeo, J. L.; *Talanta* **2006**, *70*, 1051.
102. Zheng, X.; Liu, X.; Jiang, G.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Cai, Y.; Cong, Z.; *Environ. Pollut.* **2012**, *161*, 101.
103. Zhang, Y.; Fu, S.; Liu, X.; Li, Z.; Dong, Y.; *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 2443.
104. Jiang, Y.; Wang, X.; Zhu, K.; Wu, M.; Sheng, G.; Fu, J.; *Chemosphere* **2012**, *89*, 936.
105. Li, Y. Y.; Lin, T.; Chen, Y. J.; Hu, L. M.; Guo, Z. G.; Zhang, G.; *Environ. Pollut.* **2012**, *171*, 155.
106. Li, F.; Zhang, H.; Meng, X.; Chen, L.; Yin, D.; *J. Environ. Sci.* **2012**, *24*, 1934.
107. Dodder, N. G.; Maruya, K. A.; Lauenstein, G. G.; Ramirez, J.; Ritter, K. J.; Schiff, K. C.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 2239.
108. Cai, M. G.; Hong, Q. Q.; Wang, Y.; Luo, X. J.; Chen, S. J.; Cai, M. H.; Qiu, C. R.; Huang, S. Y.; Mai, B. X.; *Deep Sea Res., Part II* **2012**, *81*, 95.
109. Lee, I.-S.; Kim, K.-S.; Kim, S.-J.; Yoon, J. H.; Choi, K. H.; Choi, S.-D.; Oh, J.-E.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *432*, 128.
110. Chen, C.-Y.; Tien, C.-J.; Sun, Y.-M.; Hsieh, C.-Y.; Lee, C.-C.; *Chemosphere* **2013**, *90*, 2420.
111. Guzzella, L.; Roscioli, C.; Binelli, A.; *Chemosphere* **2008**, *73*, 1684.
112. Zegers, B. N.; Lewis, W. E.; Booij, K.; Smittenberg, R. H.; Boer, W.; de Boer, J.; Boon, J. P.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3803.
113. Liu, L. Y.; Wang, J. Z.; Qiu, J. W.; Liang, Y.; Zeng, E. Y.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 1194.
114. Zhao, G.; Zhou, H.; Liu, X.; Li, K.; Zhang, P.; Wen, W.; Yu, Y.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *427*, 139.
115. Wu, F.; Guo, J.; Chang, H.; Liao, H.; Zhao, X.; Mai, B.; Xing, B.; *Environ. Pollut.* **2012**, *162*, 262.
116. Vane, C. H.; Ma, Y. J.; Chen, S. J.; Mai, B. X.; *Environ. Geochem. Health* **2010**, *32*, 13.
117. Zhao, X.; Zhang, H.; Ni, Y.; Lu, X.; Zhang, X.; Su, F.; Fan, J.; Guan, D.; Chen, J.; *Chemosphere* **2011**, *82*, 1262.
118. de Boer, J.; Wester, P. G.; van der Horst, A.; Leonards, P. E. G.; *Environ. Pollut.* **2003**, *122*, 63.

119. Zheng, G. J.; Martin, M.; Richardson, B. J.; Yu, H.; Liu, Y.; Zhou, C.; Li, J.; Hu, G.; Lam, M. H. W.; Lam, P. K. S.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 520.
120. Deng, D.; Chen, H.; Tam, N. F. Y.; *Sci. Total Environ.* **2015**, *502*, 133.
121. Yang, C.; Meng, X.-Z.; Chen, L.; Xia, S.; *Chemosphere* **2011**, *85*, 418.
122. Xie, Z.; Ebinghaus, R.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *610*, 156.
123. Besis, A.; Katsoyiannis, A.; Botsaropoulou, E.; Samara, C.; *Environ. Pollut.* **2014**, *188*, 64.
124. Tan, J.; Cheng, S. M.; Loganath, A.; Chong, Y. S.; Obbard, J. P.; *Chemosphere* **2006**, *66*, 985.
125. Ni, H. G.; Cao, S. P.; Chang, W. J.; Zeng, H.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 1957.
126. Wang, W.; Zheng, J.; Chan, C. Y.; Huang, M. Juan; Cheung, K. C.; Wong, M. H.; *Atmos. Environ.* **2014**, *89*, 786.
127. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_1614a_2010.pdf, acessada em Janeiro de 2018.
128. Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Landgraf, M. D.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2026.
129. de Castro, M. D. L.; Priego-Capote, F.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2383.
130. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf>, acessada em Janeiro de 2018.
131. Bendicho, C.; Calle, I. D. La; Pena, F.; Costas, M.; Cabaleiro, N.; Lavilla, I.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2012**, *31*, 50.
132. Ali, N.; Harrad, S.; Muenhor, D.; Neels, H.; Covaci, A.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 3073.
133. Camel, V.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 229.
134. Fidalgo-Used, N.; Blanco-González, E.; Sanz-Medel, A.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *590*, 1.
135. Sahlström, L.; Sellström, U.; de Wit, C. A.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 459.
136. Dirtu, A. C.; Ravindra, K.; Roosens, L.; van Grieken, R.; Neels, H.; Blust, R.; Covaci, A.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1186*, 295.
137. Mydlová, J.; Krupčík, J.; Korytár, P.; Sandra, P.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1147*, 95.
138. Korytár, P.; Covaci, A.; De Boer, J.; Gelbin, A.; Brinkman, U. A. T.; *J. Chromatogr. A* **2005**, *1065*, 239.
139. Tollbäck, P.; Björklund, J.; Östman, C.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *991*, 241.
140. Gauthier, L. T.; Potter, D.; Hebert, C. E.; Letcher, R. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 312.
141. Yang, M.; Jia, H. L.; Ma, W. L.; Qi, H.; Cui, S.; Li, Y. F.; *Atmos. Environ.* **2012**, *55*, 73.
142. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. A.; Vyvyan, J. R.; *Introduction to Spectroscopy*, 5th ed., Cengage Learning: Stamford, 2014.
143. Moon, H.-B.; Kannan, K.; Lee, S.-J.; Choi, M.; *Chemosphere* **2007**, *66*, 585.