

# PROPOSTA APRESENTADA



Número do documento: 20071909320673300000124096284

<https://pje.tjmg.jus.br:443/pje/Processo/ConsultaDocumento/listView.seam?x=20071909320673300000124096284>

Assinado eletronicamente por: SILVIA MARIA DA MOTA CUNHA DIAS - 19/07/2020 09:32:07



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**PROJETO BRUMADINHO-UFMG**

**CHAMADA PÚBLICA INTERNA INDUZIDA Nº 17 E 19/2020**

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E  
SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PARAPEBA**

**Determinação de Compostos Orgânicos Contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e  
454 em Águas Superficiais e Sedimentos Coletados na Bacia do Rio Paraopeba  
utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida Acopladas à  
Espectrometria de Massas**

**Coordenador:** Rodinei Augusti

Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas

**Junho, 2020**



## 1. JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO

A captação de água do Rio Paraopeba para tratamento e disponibilização para consumo humano foi interrompida a jusante do ponto onde ocorreu o rompimento da barragem 1 (B1) do complexo da Mina Córrego do Feijão da empresa Vale, em Brumadinho. Sabe-se que diversas empresas, comércios e pequenas plantações foram parcialmente ou totalmente destruídos pela passagem do rejeito, além de uma enorme área da própria Vale. A quantidade e a diversidade dos compostos orgânicos presentes na barragem B1 ou ainda no maquinário, veículos, depósitos, transformadores e laboratórios, além de todos os locais no entorno da empresa, foram arrastados e dispersos nos corpos d'água.

O tipo de contaminação que pode ter potencialmente ocorrido não tem precedentes e/ou parâmetro de comparação com outros casos de contaminação pelos contaminantes orgânicos frequentemente monitorados em amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454, respectivamente. É importante ressaltar que muitas dessas substâncias orgânicas, e também seus produtos de degradação, são altamente tóxicos, mesmo em quantidades ínfimas, e o seu monitoramento é de vital importância para a saúde da população e também dos ecossistemas.

Portanto, mostra-se não apenas importante, como também diligente, que seja avaliada a qualidade das águas superficiais e sedimentos das propriedades ao longo do Rio Paraopeba, as quais são usadas para diversas finalidades, principalmente para consumo humano e dessedentação animal. Deste modo, um monitoramento sistemático sobre a presença de tais compostos orgânicos nocivos nestas amostras mostra-se de extrema relevância para tranquilizar toda a população do entorno da região do acidente.



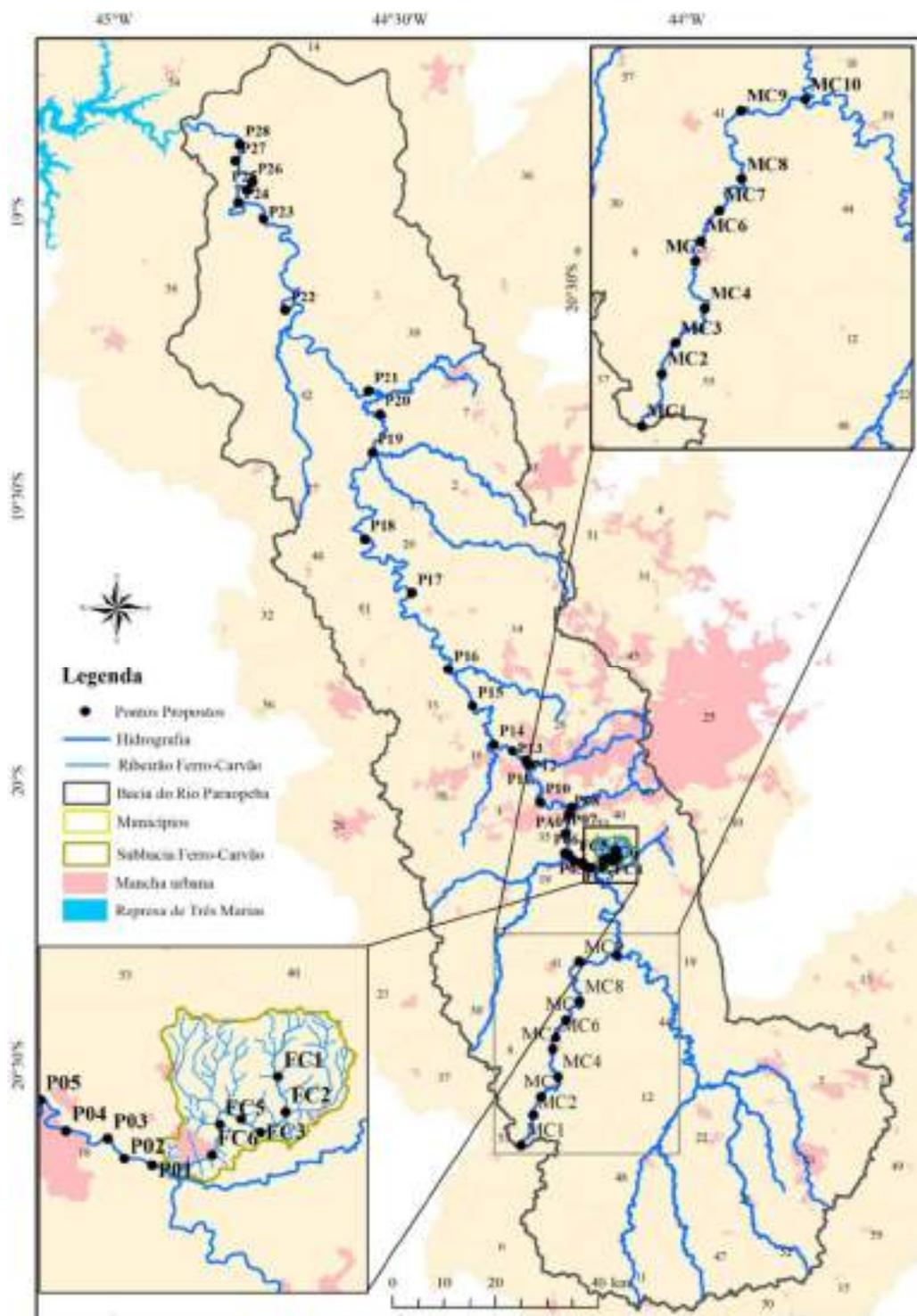
## 2. OBJETIVOS E METAS

### 2.1. OBJETIVO GERAL E META FINAL

Para as análises das amostras, a equipe apresenta, como objetivo geral e meta final, a avaliação qualitativa e quantitativa de contaminantes orgânicos em água superficial e sedimentos da Bacia do Rio Paraopeba. Os analitos previstos nas Resoluções CONAMA 357 (água superficial) e 454 (sedimento), como exposto no Anexo 1, serão quantificados em amostras coletadas em 44 pontos da Bacia do Rio Paraopeba definidos no plano amostral do CTC do Projeto Brumadinho-UFMG, como indicado na Figura 1.

Se a íntegra do presente projeto for aprovada, incluindo o orçamento adicional (maiores esclarecimentos serão fornecidos ao longo da presente proposta), 81 analitos serão analisados. Dentre esses, 21 (26 %) serão analisados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (UHPLC-2D-MS/MS), enquanto os 60 restantes (75 %) serão objeto de análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS e GC-MS/MS), como indicado no Anexo 1. Além disso, todas as amostras serão analisadas via cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HPLC-HRMS) para a realização de uma triagem (*screening*), visando, também, a detecção de compostos orgânicos ausentes das Resoluções CONAMA 357 e 454. Maiores detalhes sobre todas estas técnicas serão apresentados nos itens a seguir da presente proposta.





**Figura 1.** Localização dos 44 pontos de coleta de água superficial e de sedimentos do plano amostral do CTC do Projeto Brumadinho-UFMG (Fonte: Chamada Pública Induzida 11/2019 e Chamada Pública Induzida 09/2019 onde se citam as coordenadas geográficas destes pontos).



## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A presente proposta apresenta os seguintes objetivos específicos:

- 1) Analisar as amostras aplicando metodologias de preparo de amostra adequadas para determinação de compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 (Anexo 1) pelo uso das técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (UHPLC-2D-MS/MS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS e GC-MS/MS), empregando metodologias quantitativas validadas segundo os parâmetros preconizados no guia de validação do INMETRO;<sup>2</sup>
- 2) Utilizar a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (UHPLC-HRMS), empregando metodologias no modo de varredura completa (*screening*), buscando outros compostos, além daqueles indicados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, bem como possíveis produtos de degradação destes;
- 3) Estabelecer correlações de similaridade pelo uso de ferramentas quimiométricas, tais como PCA (*Principal Component Analysis*) e HCA (*Hierarchical Clustering Analysis*), buscando-se traçar perfis de similaridades e padrões de distribuição dos compostos orgânicos das águas superficiais da bacia do Rio Paraopeba.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As coletas das amostras serão realizadas por uma equipe selecionada em outros editais (Chamada Projeto Brumadinho-UFMG nº 9-2019 e nº 11-2019 e serão distribuídas da seguinte maneira: (1) 44 amostras de água superficial coletadas mensalmente, durante 11 meses, totalizando 484 coletas; (2) no caso de sedimentos, serão 44 amostras coletadas em dois períodos distintos, durante a vigência do edital, totalizando 88 amostras. Portanto, o



número de amostras totais a ser coletado é 572 (484 de águas superficiais e 88 de sedimentos). A região de referência (municípios atingidos), onde as amostras deverão ser coletadas, compreende os seguintes municípios selecionados, de Brumadinho até a represa da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, a saber: (1) Betim, (2) Brumadinho, (3) Curvelo, (4) Esmeraldas, (5) Florestal, (6) Fortuna de Minas, (7) Igarapé, (8) Juatuba, (9) Maravilhas, (10) Mário Campos, (11) Martinho Campos, (12) Papagaios, (13) Pará de Minas, (14) Paraopeba, (15) Pequi, (16) Pompéu, (17) São Joaquim de Bicas, (18) São José da Varginha e (19) Sarzedo (Figura 1).

### 3.2. ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

As análises *target* (ou alvo) centralizam-se na análise de um grupo ou classe de compostos, nesse caso, os compostos listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454. Já as análises *untarget* (ou global) podem ser convenientemente utilizadas como um método de triagem, além de permitir a detecção de analitos que não estão nas listas das Resoluções CONAMA 357 e 454. Os métodos de extração dos compostos orgânicos das águas superficiais, quais sejam *Solid Phase Extraction (SPE)* e *Solid Phase Microextraction (SPME)*, e o tratamento inicial das amostras de sedimento são detalhados nos itens a seguir. Esses modos de extração serão combinados com as técnicas de cromatografia gasosa ou líquida acoplada à espectrometria de massas para a realização das análises do tipo *target* e *untarget*. Finalmente, todas as análises serão realizadas no Centro de Referência Ambiental (CRA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ-UFMG).



### 3.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

#### 3.3.1. Solid Phase Extraction (SPE)

A metodologia de SPE que será empregada nas análises das amostras de água superficial foi baseada naquela utilizada pelo laboratório da companhia de saneamento de Minas Gerais (COPASA), o qual possui acreditação na norma ISO 17025. Para a otimização do método serão avaliados diferentes cartucho de fase reversa contendo 500 mg de sorvente e com capacidade para 6 mL. Todos eles são baseados em sílica ou polímero de interações predominantemente hidrofóbicas e são utilizados nas análises realizadas pela COPASA.

As etapas de SPE a serem executadas serão as seguintes: a) condicionamento do cartucho pela adição de 3 mL da solução de acetato de etila:diclorometano (50:50, v/v) seguido de 3 mL de metanol; (b) percolação da amostra, quando serão avaliados os volumes de 250, 500, 750 e 1000 mL de amostras de água superficial para verificação do volume de ruptura ideal de compromisso para os analitos de interesse; (c) secagem dos cartuchos pela remoção da fração da água aplicando-se alto vácuo por pelo menos 10 minutos. Esta etapa é necessária para a perfeita eluição dos analitos; (d) eluição dos analitos do cartucho percolando-se 2 mL de acetona, seguido de 5 mL de acetato de etila e, finalmente, 7 mL de diclorometano.

Após a eluição, a água residual será retirada por uma última percolação do eluato orgânico por um cartucho de sulfato de magnésio anidro. Finalmente, após a remoção da água residual, os 7 mL de percolado final serão evaporados sob fluxo de nitrogênio (aproximadamente 40 °C) até o volume de aproximadamente 0,7 mL, o qual será completado para 1 mL com acetato de etila em *vial* de injeção. Desse *vial* serão retiradas alíquotas para injeção nos sistemas de cromatografia líquida e gasosa.



A otimização dos parâmetros de extração, como volume de amostra, tipo e volume do solvente de eluição, pH da amostra e adição de sais será feita empregando métodos estatísticos de planejamento de experimentos do tipo fatorial completo e fracionário. A aplicação do planejamento experimental permitirá obter as melhores condições de extração para os analitos a serem analisados.

### 3.3.2. *Solid Phase Microextraction (SPME)*

Uma das principais técnicas de extração utilizadas para análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos organoclorados (OCCs) e contaminantes orgânicos voláteis (VOCs) em água é a microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction*, SPME) e uma técnica derivada, denominada microextração em fase sólida com fibra resfriada (*Cold Fiber Solid Phase Microextraction*, CF-SPME), de acordo com um sistema proposto recentemente por Menezes e Cardeal.<sup>1</sup> A SPME é uma técnica de extração muito versátil e tem sido utilizada por pesquisadores em diversos campos. Suas características são pré-concentração e não dependência de solvente orgânico. Além disso, a extração e pré-concentração ocorrem em uma etapa única.<sup>2</sup> Outras vantagens são a seletividade, a reutilização das fibras, menor número de etapas e o pequeno volume de amostra, o que reduz o efeito de matriz. Na presente proposta, todas as extrações serão feitas usando uma fibra pré-selecionada e as análises serão feitas no modo de inserção direta (DI) ou *headspace* (HS) Após a extração, a fibra será transferida diretamente para o injetor do sistema cromatográfico.

### 3.3.3. *EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS*

Diferentemente das amostras de água, para as amostras de sedimento, visando atender à resolução CONAMA 454, será necessário empregar uma etapa de extração prévia. No sedimento os analitos podem estar fortemente sorvidos sob as partículas de minerais ou ainda



na matéria orgânica. Dessa forma, é necessário aplicar métodos de extração mais enérgicos para garantir a recuperação adequada dos possíveis analitos ali presentes. A *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos prevê, basicamente, quatro possíveis diferentes estratégias para a análise de poluentes orgânicos em solo ou sedimento: *Soxhlet*, micro-ondas, ultrassom e extração acelerada por solvente. Das quatro técnicas citadas o *Soxhlet* é a mais antiga, sendo a primeira a ser preconizada. Sua eficiência e simplicidade são inquestionáveis porém o tempo, quantidade de solvente orgânico e água gastos durante a etapa de extração são extremamente elevados.

A técnica de micro-ondas emprega um aquecimento controlado do solvente e da amostra empregando ondas eletromagnéticas (tipicamente 2450 MHz) em frascos fechados. Os frascos utilizados são revestidos com materiais especiais como Weflon™ capazes de absorver as ondas eletromagnéticas e transformá-las em calor, o qual é transferido do frasco para o solvente e amostra. As grandes vantagens dessa técnica é que múltiplas amostras podem ser extraídas simultaneamente, o controle da temperatura e potência pode ser feito de forma rigorosa e os gastos de solvente e tempo são reduzidos significativamente. Em compensação o uso de equipamentos de micro-ondas e dos frascos especiais depende da sua aquisição, de um conhecimento maior de operação e gastos e tempo com manutenção de uma máquina muito mais cara que os sistemas de *Soxhlet*.

A técnica de ultrassom é outra técnica de extração que converte um tipo de onda (sonora na faixa de 25 a 45 kHz) em aquecimento visando acelerar o processo e aumentar a eficiência de extração dos analitos de partículas de sedimento ou solo. As ondas sonoras nesta faixa de frequência geram pontos de baixa pressão que evaporam pequenos volumes de solventes formando bolhas de vapor. Essas bolhas podem então absorver as ondas sonoras ultrassônicas e colapsar, liberando a energia em forma de ondas de choque no fenômeno de cavitação. Essas ondas de choque dissipam rapidamente sua energia em forma de calor



aquecendo o sistema. É um sistema de aquecimento e extração eficientes, que pode ser empregado com várias amostras em batelada equiparável nesses aspectos ao sistema de micro-ondas, porém com a grande vantagem dos equipamentos de ultrassom serem muito mais baratos. As grandes desvantagens são que os extratos ficam muito mais sujos devido a cominuição das partículas pelas ondas de choque além do controle da potência empregada não ser tão preciso quanto o dos sistemas por micro-ondas.

As técnicas de extração acelerada por solvente (ASE do inglês, *Accelerated Solvent Extraction*) ou ainda extração com líquido pressurizado (PLE do inglês, *Pressurized Liquid Extraction*) utilizam solventes pré-aquecidos que são forçados por pressão a passar por cartuchos (colunas) de aço dentro das quais o solo ou sedimento foi previamente dispersado e acondicionado. Essa é uma técnica de extração de não equilíbrio onde busca-se esgotar a amostra “lavando-a” com volumes adequados de solventes pré-aquecidos. É uma técnica muito eficiente de extrair compostos orgânicos de material particulado, sendo praticamente toda automatizada. Porém, algumas limitações dessa técnica podem ser mencionadas como gasto mediano a elevado de solvente, não pode ser realizada em batelada (apenas uma amostra de cada vez), é mais susceptível ao efeito memória (*carry over*) e a quase obrigatoriedade de uma técnica adicional efetiva para realizar a pré-concentração e limpeza (*clean-up*).

A escolha de uma dessas técnicas vai depender fundamentalmente da composição do sedimento (minerais, tamanho de partícula, quantidade de matéria orgânica, etc), da frequência analítica que o laboratório é demandado (número de amostras dia ou semana) e dos recursos disponíveis. Para atender esse edital, duas diferentes técnicas de extração serão avaliadas e comparadas para o sedimento analisado: a extração com ultrassom e a extração acelerada por solvente. Cada uma dessas técnicas será comparada em termos de



reprodutibilidade, eficiência de extração, efeito de matriz e facilidade de operação. Aquela que melhor atender esses parâmetros será validada e empregada nas amostras fornecidas.

### 3.4. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS E GC-MS/MS)

As análises dos compostos orgânicos serão realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B). O injetor será operado no modo *splitless*, numa temperatura entre 250 °C - 270 °C, durante 1 a 2 min. Será utilizada uma coluna 5% fenil-polidimetil-siloxilana, DB-5MS Agilent (30 m x 250 µm x 0,25 µm), e fluxo de hélio (pureza de 99,999 %) variando entre 1,2 e 1,5 mL min<sup>-1</sup>. O programa de temperatura do forno inicia em 80 °C seguido de aquecimento a uma taxa variando entre 20 e 30 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C – 160 °C; aumento para 210 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e patamar de 4 min; aumento para 240 °C a uma taxa de 15 °C min<sup>-1</sup>; aumento para 280 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e patamar de 10 min. O espectrômetro de massas será operado no modo de impacto de elétrons (EI) com energia de 70 eV e modo positivo. A temperatura da fonte de íons será 200 °C e a temperatura da interface de 300 °C. Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.<sup>3</sup>

### 3.5. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (UHPLC-HRMS E UHPLC-2D-MS/MS)

#### 3.5.1. Análises Target (UHPLC-2D-MS/MS)

Da lista dos compostos orgânicos preconizados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, 21 deles serão analisados por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo, conforme especificado no Anexo 1, com



preparo de amostras por extração em fase sólida (SPE) *online* ou injeção direta. Maiores detalhes sobre as condições a serem empregadas na extração SPE são fornecidos no item 3.3.2 da presente proposta.

O equipamento empregado, comprovadamente capaz de realizar a determinação de tais compostos, será o cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *online* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro. Esse equipamento foi um dos dois equipamentos que demonstraram capacidade analítica para análise direta de amostras de água exigidos no Pregão SABESP 00.178/19.

### 3.5.2. Análises *Untarget* (UHPLC-HRMS)

Com a evolução dos espectrômetros de massas de alta resolução (HRMS) nas últimas décadas e seu acoplamento com técnicas de separação como a cromatografia líquida (LC), surgiu a opção de detectar centenas de contaminantes e seus produtos de degradação, utilizando uma abordagem *untarget* (i.e., global, sem a pré-seleção de compostos alvo).<sup>4</sup> As análises *untarget* podem ser convenientemente utilizadas como um método de triagem, que permite ampliar a gama de contaminantes detectados e agilizar o monitoramento dos mesmos nas amostras.<sup>5</sup> Além disso, essa abordagem permite também identificar novos poluentes emergentes ou compostos atípicos, não inclusos nas listas de contaminantes dos órgãos reguladores,<sup>6</sup> que venham a ocorrer nas amostras em estudo. Após a etapa de triagem, as amostras seguem para a análise *target*, com foco especial nas que apresentaram resultado positivo em relação a algum contaminante, para então ser confirmado e quantificado.

Assim, no presente projeto propõe-se aplicar um método *untarget* para triagem inicial de contaminantes nas amostras de água superficial coletadas em localidades atingidas pelo rompimento da Barragem da Mina Córrego do Feijão. As amostras com triagem positiva para



contaminantes orgânicos não voláteis (compatíveis com cromatografia líquida) regulamentados pelas Resoluções CONAMA 357 e 454 (Anexo 1) serão, então, subsequentemente analisadas quantitativamente por análise *target*. Com isso, busca-se simultaneamente: (i) agilizar a determinação dos analitos regulamentados, uma vez que a análise *target* pode focar especialmente nas amostras com triagem positiva; e (ii) investigar a possível presença de outros compostos, não regulamentados, porém que podem ser relevantes para avaliar o impacto do rompimento da barragem (e.g., produtos de transformação de contaminantes, novos poluentes emergentes, compostos utilizados no processo de mineração).

### 3.6. TRATAMENTO DOS DADOS

Antes da análise dos dados faz-se necessária seu pré-processamento. Os mais comuns para análises cromatográficas são deconvolução dos sinais, filtragem de ruído, detecção e alinhamento de picos, correção da linha de base e preenchimento de lacunas. Outras etapas incluem centralização, dimensionamento e transformação de dados que são utilizadas para minimizar os erros experimentais. Após essas etapas de pré-processamento e pré-tratamento dos dados são realizadas as análises estatísticas, que pode ser univariadas e multivariadas. De forma geral, as análises *target* usam uma abordagem univariada e as análises *untarget* uma abordagem multivariada.

#### 3.6.1. Análises Target

Os métodos desenvolvidos serão validados segundo as normas preconizadas no guia de validação do INMETRO<sup>3</sup> com o objetivo de verificar o desempenho para as condições nas quais estão sendo propostos. O processo de validação assegura a qualidade da análise realizada e gera informações confiáveis e interpretáveis sobre as amostras. Os ensaios de validação serão realizados por meio do uso de padrões.



A validação será demonstrada por meio da determinação de alguns parâmetros analíticos, denominados figuras de mérito. Neste projeto, os seguintes parâmetros serão considerados: seletividade, linearidade, e faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação.<sup>3,7,8</sup> Os parâmetros de desempenho devem atender aos limites regulamentados pelo CONAMA.

As curvas analíticas serão construídas e analisadas pelo método dos mínimos quadrados ordinários. As premissas de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos serão verificadas pelos testes de Ryan-Joiner, Brown-Forsythe e Durbin-Watson, respectivamente.<sup>9</sup> O ajuste do modelo será averiguado pela análise de variância (ANOVA). O desempenho dos métodos validados será acompanhado ao longo do projeto por meio de cartas de controle.

### 3.6.2. Análises Untarget

A grande quantidade de dados gerados nas análises *untarget* requer a implementação de tratamento dos dados pós-aquisição, antes da etapa de identificação. Nessa etapa, os dados serão processados usando o *software* do equipamento (Xcalibur). A saída do *software* será importada para ambiente Matlab para realização das análises quimiométricas (análises multivariadas). O uso da quimiometria permite reconhecer padrões e similaridades em dados altamente complexos.<sup>10</sup> Os padrões são identificados nos resultados e depois podem ser classificados com base na similaridade entre as amostras. Estes podem ser usados para identificar perfis de distribuição de um composto, bem como destacar o grau de contaminação em uma determinada área. Para aplicar as ferramentas quimiométricas, os dados serão organizados na forma de matriz e pré-processados.

Após o pré-processamento, os dados serão avaliados empregando métodos de análise não-supervisionados, como Análise de Componentes Principais (PCA) e HCA (*Hierarchical Clustering Analysis*). Os resultados da PCA serão apresentados por meio dos gráficos de

*scores*, que mostram as relações entre as amostras e gráfico de *loadings* (pesos) que indicam as relações entre as variáveis. A análise desses gráficos permite identificar similaridades entre as amostras, uma vez que amostras similares formam agrupamentos, e caracterizar compostos que são responsáveis pelos agrupamentos e separações das amostras. Os resultados obtidos nas análises *target* e *untarget* permitirão obter um perfil de distribuição química dos compostos analisados/ encontrados na região amostrada e avaliar essa distribuição em função do tempo



#### 4. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Conforme Chamada Pública Interna Induzida N° 17 e 19/2020, o cronograma de execução da proposta tem prazo máximo de treze meses. O cronograma de execução é apresentado na Tabela 1. Deve-se esclarecer que é muito provável que dentro do prazo estipulado de treze meses de execução da proposta, os dois primeiros meses serão dedicados às tarefas de montagem do laboratório, instalação e treinamento com os novos equipamentos adquiridos.

**Tabela 1.** Cronograma de execução das atividades experimentais do projeto, divididas em treze meses.

Atividades	Mês													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Entrega e armazenamento das amostras coletadas			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Aquisição de materiais consumíveis para a realização das análises	■													
Treinamento da equipe com os equipamentos	■	■												
Ajuste das condições de preparo de amostras e dos parâmetros analíticos instrumentais	■	■												
Validação dos métodos e avaliação dos parâmetros de mérito		■	■											
Relatório de validação			■	■										
Análise das amostras				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Relatório parcial com os resultados obtidos						■	■							
Tratamento dos dados aplicando-se ferramentas quimiométricas											■	■		
Relatório final com todas as atividades envolvidas no subprojeto, resultados obtidos, discussões e conclusões, o qual deverá conter o mapa amostral com o perfil de distribuição dos compostos orgânicos nas águas subterrâneas georreferenciadas da bacia do rio Paraopeba												■	■	



## 5. EQUIPE

A vigência do projeto será de treze meses. Diante do grande volume de amostras e, conseqüentemente, do grande volume de dados que será gerado, dimensionou-se a equipe para que todo o trabalho seja cumprido no prazo (Tabela 2). Deve-se enfatizar que os pesquisadores que constituem a equipe têm grande experiência com os temas envolvidos na proposta, como pode ser verificado nos respectivos CV Lattes. Isso garante que a equipe tem muita experiência e, deste modo, está totalmente preparada para lidar com os problemas que certamente surgirão no transcorrer dos trabalhos. De forma resumida, os pesquisadores são especialistas nas seguintes áreas: Rodinei Augusti e Adriana Nori de Macedo (espectrometria de massas), Helvécio Costa Menezes (cromatografia gasosa e análises ambientais), Ricardo Mathias Orlando (cromatografia líquida, extração em fase sólida e análises ambientais) e Mariana Ramos de Almeida (tratamento de dados e quimiometria).



**Tabela 2.** Equipe de trabalho do projeto.

Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Prof. Dr. Rodinei Augusti ( <a href="http://lattes.cnpq.br/3784094744916006">http://lattes.cnpq.br/3784094744916006</a> )	P1	Coordenação da proposta e das compras, contratação de serviços de terceiros, elaboração de protocolos, elaboração de relatórios, instalação do equipamento UHPLC-HRMS, treinamento da equipe, análise no modo <i>full scan</i> para detectar os compostos descritos nas Resoluções CONAMA 357 e 454, análise <i>untarget</i> das amostras para detecção dos compostos não contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	4
Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8138054200128314">http://lattes.cnpq.br/8138054200128314</a> )	P2	Treinamento de equipe, elaboração de relatórios, instalação do equipamento de UHPLC-2D-MS/MS (bidimensional de alta sensibilidade), treinamento da equipe, análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos das Resoluções CONAMA 357 e 454.	4
Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8501096347724709">http://lattes.cnpq.br/8501096347724709</a> )	P2	Coordenação de compras, elaboração de relatórios, instalação do equipamento de GC-MS/MS de alta sensibilidade. Orientação para implementar e executar os protocolos de análise, acompanhamento das determinações quantitativas das amostras, orientação para os cálculos das incertezas combinadas dos processos analíticos envolvidos, avaliação e discussão dos resultados obtidos. Acompanhamento da equipe, análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos das Resoluções CONAMA 357 e 454.	2
Profa. Dra. Mariana Ramos de Almeida ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6690913086860156">http://lattes.cnpq.br/6690913086860156</a> )	P2	Coordenação de compras, treinamento no equipamento de GC-MS/MS, preparo e análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, elaboração de relatórios, tratamento dos dados obtidos pelas análises <i>target</i> e <i>untarget</i> , aplicação das ferramentas quimiométricas.	4



Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Profa. Dra. Adriana Nori de Macedo ( <a href="http://lattes.cnpq.br/1346159798306897">http://lattes.cnpq.br/1346159798306897</a> )	P2	Acompanhamento da instalação do equipamento de UHPLC-HRMS (alta resolução), criação de protocolos de utilização e manutenção do UHPLC-HRMS, treinamento da equipe que fará uso desse equipamento, desenvolvimento do método a ser utilizado nas análises de varredura das amostras para detecção dos compostos não contemplados na lista das Resoluções CONAMA 357 e 454, acompanhamento dessas análises e do processamento de dados envolvido.	4
Dra. Cyntia Cabral Ribeiro ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6380243529395782">http://lattes.cnpq.br/6380243529395782</a> )	P2	Coordenação geral do laboratório e responsável por todas as validações e análises realizadas, além de auxiliar na implantação das normas ISO 17.025.	35
Msc. Millena Christie Ferreira Avelar ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8190355591231615">http://lattes.cnpq.br/8190355591231615</a> )	P5	Recebimento das amostras, preparo de soluções, calibração de equipamentos, preparo das amostras de água superficial e sedimento. Implantação e validação de métodos target e untarget para a detecção dos compostos orgânicos. Treinamento nos equipamentos de UHPLC-HRMS, UHPLC-2D-MS/MS e GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	20
Msc. Juliana Almeida Baratta ( <a href="http://lattes.cnpq.br/5701065454270734">http://lattes.cnpq.br/5701065454270734</a> )	P5	Adequação do laboratório às normas ISO 17.025.	35



Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Msc. José Messias Gomes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/9384120272737724">http://lattes.cnpq.br/9384120272737724</a> )	P5	Recebimento das amostras, preparo de soluções, calibração de equipamentos, preparo das amostras de água superficial e sedimento por CF-SPME. Implantação e validação de métodos <i>target</i> para a detecção dos compostos orgânicos voláteis. Treinamento no equipamento GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454. Adequação do laboratório às normas ISO 17.025.	10
Marina Caneschi de Freitas ( <a href="http://lattes.cnpq.br/4981845613241792">http://lattes.cnpq.br/4981845613241792</a> )			8
Bel. Nathália de Oliveira Melo ( <a href="http://lattes.cnpq.br/2425672336077941">http://lattes.cnpq.br/2425672336077941</a> )	P6	Recebimento das amostras, limpeza de frascos, lavagem de materiais, preparo de soluções, calibração de equipamentos, etiquetagem de frascos, preparo das amostras de água superficial e sedimento. Treinamento nos equipamentos de UHPLC-HRMS, UHPLC-2D-MS/MS e GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	20
Bel. Júlia Célia Lima Gomes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6093575709375190">http://lattes.cnpq.br/6093575709375190</a> )			



## 6. ORÇAMENTOS

A equipe de professores desse projeto é composta por especialistas nas diferentes técnicas instrumentais (cromatografias líquida e gasosa, além de espectrometria de massas), técnicas de preparo de amostras (extração em fase sólida, microextração em fase sólida e extração sólido-líquido) e validação e tratamento estatístico de dados. Esse conhecimento faz com que esse grupo de professores consiga estimar com bastante confiança a demanda de trabalho e de recursos que despenderá esse projeto. Para nossa proposta de projeto estão previstas 484 amostras de água superficial, além de 88 amostras de sedimento para quantificação de dezenas de analitos. Soma-se à quantificação *target* dessas substâncias, as análises de *screening untarget*, que também serão demandadas para outros possíveis poluentes orgânicos ali presentes. Considerando apenas as 572 amostras para análise *target* dos analitos previstos nas resoluções CONAMA 357 e 454, tem-se um aumento de quase 400% no número de amostras totais em relação ao projeto da “CHAMADA PÚBLICA INTERNA INDUZIDA No 14/2019: COLETA E ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA” aprovado por esse Comitê. Além de todos os professores-doutores, uma maior, e ainda mais qualificada equipe técnica, precisará atuar para atender à grande demanda, equipe essa que garantirá a qualidade e confiabilidade das análises. A equipe de execução da presente proposta é composta por:

- Uma doutora farmacêutica na área de cromatografia e preparo de amostras (Cyntia Cabral Ribeiro), com experiência profissional em laboratório acreditado na norma ISO 17.025 e que trabalhou como responsável técnico em uma rotina de análise com demanda superior a 1.500 amostras/dia;



- Uma mestre farmacêutica na área de qualidade (Juliana Almeida Baratta), com experiência profissional em garantia da qualidade em laboratórios certificados com ISO 17.025 e membro pertencente à Rede Metrológica de Minas Gerais;
- Três mestres em Química Analítica (Millena Christie Ferreira Avelar, José Messias Gomes e Marina Caneschi de Freitas) e dois bacharéis em Química Tecnológica (Júlia Célia Lima Gomes e Nathália de Oliveira Melo), todos com experiência acadêmica em preparo de amostras, cromatografia e espectrometria de massas. Essas duas últimas terão um papel fundamental, pois atuarão no apoio em todas as etapas das análises desenvolvidas no laboratório.

Somado ao maior número de amostras, dois diferentes tipos de matrizes, sedimento e água superficial, serão analisados, o que torna o volume de trabalho e desafios analíticos ainda maiores. A equipe de professores desse projeto entende que os recursos financeiros previstos neste edital são suficientes apenas para atender à demanda dos analitos NÃO-VOLÁTEIS das resoluções CONAMA 357 e 454, os quais estão indicados no ANEXO 1, mesmo solicitando bolsas parciais para reduzir custos. O orçamento consolidado detalhado previsto para os compostos NÃO-VOLÁTEIS está descrito na Tabela 6, num valor total estimado de R\$ 924.572,32.

Existem 26 compostos VOLÁTEIS previstos nas Resoluções CONAMA 357 e 454, os quais são indicados no Anexo I (acenafteno, acenaftileno, benzeno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, 1,2-dicloroetano, *cis*-1,2-dicloroetano, *trans*-1,2-dicloroetano, diclorometano, etilbenzeno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3)pireno, naftaleno, tetracloro de carbono, tetracloro eteno, tolueno, tricloroetano, *meta*-xileno, *orto*-xileno, *para*-xileno), cuja análise demandará recursos adicionais no valor de R\$ 232.954,55. A equipe de professores entende,



com base em seu conhecimento (artigos, patentes, teses e dissertações orientadas), que será preciso adquirir padrões, acessórios e um módulo de preparo de amostras complementares para garantir que esses analitos sejam devidamente extraídos e analisados com confiabilidade e rapidez suficientes. Todos esses itens já foram orçados e estão discriminados nas Tabelas 7 e 8, os quais são estritamente necessários para implementar a técnica de preparo de amostras denominada microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*), apresentada na seção 3.3.2 deste projeto, em suas duas variações: *Direct Infusion Solid Phase Microextraction* (DI-SPME) e *Headspace Solid Phase Microextraction* (HS-SPME). Vale destacar que a técnica de SPME é a mais sensível, confiável e amplamente aceita para compostos VOLÁTEIS em baixas concentrações e que sua aplicação não ficaria restrita às amostras de água e sedimento previstas neste edital, mas também na CHAMADA PÚBLICA INTERNA INDUZIDA No. 12/2020 (COLETA E ANÁLISE DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO) e em futuros editais de análise de rejeitos, amostras biológicas, dentre outros. Sendo assim, a aquisição desses itens se faz necessária para verificar se alguma matriz relacionada ao desastre foi contaminada com poluentes VOLÁTEIS. O orçamento consolidado detalhado previsto para todos os compostos listados no Anexo 1 (VOLÁTEIS e NÃO-VOLÁTEIS) está descrito na Tabela 9.



**Tabela 3.** Despesas com recursos humanos.

<b>Integrante da equipe</b>	<b>Carga Horária Semanal (horas)</b>	<b>Quantidade de Meses</b>	<b>Valor da Bolsa Mensal (R\$)</b>	<b>Valor Total da Bolsa (R\$)</b>
Prof. Dr. Rodinei Augusti	4	13	4.933,39	64.134,07
Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando	4	13	4.686,72	60.927,36
Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes	2	13	2.343,36	30.463,68
Profa. Dra. Mariana Ramos de Almeida	4	13	4.686,72	60.927,36
Profa. Dra. Adriana Nori de Macedo	4	13	4.686,72	60.927,36
Dra. Cyntia Cabral Ribeiro	35	13	8.201,75	106.622,75
MSc Marina Caneschi de Freitas	8	7	1.578,68	11.050,76
MSc Millena Christie Ferreira Avelar	20	13	3.946,71	51.307,23
MSc Juliana Almeida Baratta	35	13	6.906,74	89.787,65
MSc José Messias Gomes	10	13	1.973,35	25.653,62
BSc Nathália de Oliveira Melo	20	13	3.700,04	48.100,52
BSc Júlia Célia Lima Gomes	20	13	3.700,04	48.100,52
<b>Total</b>				<b>658.002,88</b>



**Tabela 4.** Materiais de consumo e despesas com serviços de terceiros para o desenvolvimento experimental do projeto (detecção de compostos NÃO-VOLÁTEIS, como indicado no Anexo 1).

Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Seringas de 3 mL	10 caixas com 100 unidades cada	40,00	400,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Seringas de 1 mL	10 caixas com 100 unidades cada	40,00	400,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Filtros de 0,45 µm	600 unidades	5,00	3.000,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Luvas nitrílicas	20 caixas	35,90	718,00	Manipulação de frascos e soluções em laboratório
Reagentes auxiliares: ácido fórmico, hidróxido de amônio, ácido acético	1 L de cada	500,00	1.500,00	Preservante para as amostras, solventes e reagentes para preparo de fase móvel para UHPLC
Micropipetas de volumes variados <sup>a</sup>	6	500,00	3.000,00	Preparação das soluções dos padrões
Ponteiras para micropipetas	10 pacotes com 1000 unidades cada	50,00	500,00	Preparação das soluções dos padrões
Padrões analíticos das listas das Resoluções CONAMA 357 e 454 que serão quantificados por cromatografia a líquido e a gás	10	700,00	7.000,00	Análise dos compostos listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 por cromatografia líquida



Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Colunas de cromatografia gasosa	3	4.825,00	14.475,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Colunas de SPE online para análise por UPLC-2D-MS/MS	4	5.000,00	20.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Cartuchos de extração em fase sólida para análises por GC-MS/MS	48 caixas com 30 unidades cada	494,07	23.715,36	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Filtro de seringa de PVDF (0,22 µm)	10 pacotes com 100 unidades cada	424,79	4.247,90	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Filtro de seringa de PTFE (0,22 µm)	10 pacotes com 100 unidades cada	285,85	2.858,5	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Acetonitrila grau LC	18 frascos de 4 L	356,00	7.120,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Metanol grau LC	4 frascos de 20 L	3.192,00	12.768,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Acetona grau LC	1 frasco de 6 L	1.700,00	1.700,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Tetrahidrofurano grau LC	1 frasco de 2,5 L	891,00	891,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento



<b>Item</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Valor Unitário (R\$)</b>	<b>Valor Total (R\$)</b>	<b>Descrição</b>
Acetato de etila grau LC	2 frascos de 4 L	2.000,00	4.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Cloreto de metileno grau LC	1 frasco de 6 L	1.639,00	1.639,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Gás Hélio 5.0	10 cilindros	1.800,00	18.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Gás Nitrogênio	2 cilindros	1.200,00	2.400,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
<b>TOTAL</b>		<b>129.620,76</b>		

<sup>a</sup> Itens duráveis que serão utilizados em outros projetos associados aos equipamentos e laboratórios.



**Tabela 5.** Materiais permanentes para o desenvolvimento experimental do projeto (detecção de compostos NÃO-VOLÁTEIS, como indicado no Anexo 1).

<b>Item</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Valor Unitário (R\$)</b>	<b>Valor Total (R\$)</b>	<b>Descrição</b>
Banho de ultrassom	1	20.000,00	20.000,00	Utilizado para a extração dos analitos orgânicos das amostras de sedimento
Microcomputadores	3	2.000,00	6.000,00	Utilizado no tratamento de dados e elaboração dos relatórios
<b>TOTAL</b>		<b>26.000,00</b>		



**Tabela 6.** Orçamento consolidado do projeto considerando as taxas administrativas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto de Ciências Exatas (ICEX), e Departamento de Química (DQ) (detecção de compostos NÃO-VOLÁTEIS, como indicado no Anexo 1).

<b>Descrição</b>	<b>Valor (R\$)</b>
Material permanente	<b>26.000,00</b>
Material de consumo	<b>129.620,76</b>
Bolsas/ recursos humanos	<b>658.002,88</b>
<b>Sub-total 1</b>	<b>813.623,64</b>
Taxa UFMG (2%)	18.491,45
Taxa ICEX (2%)	18.491,45
Taxa DQ (8%)	73.965,79
<b>Sub-total 2</b>	<b>110.948,68</b>
<b>CUSTO TOTAL (Sub-total 1 + 2)</b>	<b>924.572,32</b>



## 6.1. ORÇAMENTOS ADICIONAIS PARA A ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

**Tabela 7.** Materiais de consumo e despesas com serviços de terceiros para o desenvolvimento experimental do projeto (detecção de compostos VOLÁTEIS, como indicado no Anexo 1).

Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Fibras SPME manual com 5 diferentes fases	15 caixas com 3 unidades cada	3.000,00	45.000,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
Fibras SPME automático com 5 diferentes fases	15 caixas com 3 unidades cada	4.000,00	60.000,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
Acessórios SPME (septos, vials, lacres, liners)	1	3.000,00	3.000,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
<b>TOTAL</b>			<b>108.000,00</b>	

**Tabela 8.** Materiais permanentes para o desenvolvimento experimental do projeto (detecção de compostos VOLÁTEIS, como indicado no Anexo 1).

Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Holder SPME para amostrador automático	2	4.300,00	8.600,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
Holder manual SPME	3	3800,00	11.400,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
Módulo SPME para amostrador automático GC/MS	1	65.000,00	65.000,00	Preparo de amostras de água superficial e sedimento
Padrões analíticos dos compostos voláteis mencionados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 (Anexo 1) que serão quantificados por cromatografia a gás	30	400,00	12.000,00	Preparo das soluções fortificadas
<b>TOTAL</b>			<b>97.000,00</b>	



**Tabela 9.** Orçamento consolidado do projeto considerando as taxas administrativas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto de Ciências Exatas (ICEX), e Departamento de Química (DQ) (incluindo todos os compostos, VOLÁTEIS e NÃO-VOLÁTEIS) indicados no Anexo 1).

<b>Descrição</b>	<b>Valor (R\$)</b>
Material permanente	134.000,00
Material de consumo	226.620,76
Bolsas/ recursos humanos	658.002,88
<b>Sub-total 1</b>	<b>1.018.623,64</b>
Taxa UFMG (2%)	<b>23.150,54</b>
Taxa ICEX (2%)	<b>23.150,54</b>
Taxa DQ (8%)	<b>92.602,15</b>
<b>Sub-total 2</b>	<b>138.903,23</b>
<b>CUSTO TOTAL (Sub-total 1 + 2)</b>	<b>1.157.526,87</b>



## 8. REFERÊNCIAS

1. Santos, R. R.; Cardeal, Z. L.; Menezes, H.; *Chemosphere* 2020, **250**,126223.
2. Arthur, C. L.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.*1990, 2145.
3. INMETRO; *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. DOQ-CGCRE-008. 2018. Disponível em: [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br). Acesso em: março 2020.
4. Meng, D.; Fan, D.; Gu, W.; Wang, Z.; Chen, Y.; Bu, H.; Liu, J.; *Chemosphere* 2020, **243**, 125367.
5. European Commission SANCO/12571/2013; *Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed*; 2013.
6. Hogenboom, A. C.; van Leerdam, J. A.; de Voogt, P.; *J. Chromatogr. A* 2009, **1216**, 510.
7. EURACHEM; *Guide: The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics*. Magnusson, B. and U. Örnemark (Ed.), 2014.
8. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. Harlow: Prentice Hall, 2010
9. Souza, S. V. C.; Junqueira, R. G. *Anal. Chim. Acta*, 2005, **552**, 25
10. Massart, D.L.; *Handbook of chemometrics and qualimetrics. Data handling in science and technology* v 20A-20B. Amsterdam; New York: Elsevier, 1997



## ANEXOS

**Anexo 1.** Lista dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 que serão analisados pela presente proposta pelas técnicas de cromatografia líquida e gasosa. Cada analito será analisado de acordo com a técnica indicada. Os compostos VOLÁTEIS, que devem ser analisados pelas técnicas DI-SPME e HS-SPME, estão sombreados em cinza claro.

	<b>Composto</b>	<b>Nº CAS</b>	<b>Resolução CONAMA</b>	<b>LC<sup>a</sup></b>	<b>GC<sup>b</sup></b>
1	Acenafteno	83-32-9	454		DI-SPME
2	Acenaftileno	208-96-8	454		DI-SPME
3	Acrilamida	79-06-1	357	DIn	
4	Alaclor	15972-60-8	357		SPE
5	Aldrin	309-00-2	357		SPE
6	Antraceno	120-12-7	454		SPE
7	Atrazina	1912-24-9	357	SPE-2D	
8	Benzeno	71-43-2	357		HS-SPME
9	Benzidina	92-87-5	357	DIn	
10	Benzo(a)antraceno	56-55-3	357 e 454		DI-SPME
11	Benzo(a)pireno	50-32-8	357		DI-SPME
12	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	357		DI-SPME
13	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	357		DI-SPME
14	Carbaril	63-25-2	357	DIn	
15	<i>cis</i> -Clordano	5103-71-9	357 e 454		SPE
16	<i>trans</i> -Clordano	5103-74-2	357 e 454		SPE
17	2-Clorofenol	95-57-8	357	SPE-2D	
18	Criseno	218-01-9	357 e 454		DI-SPME

	<b>Composto</b>	<b>Nº CAS</b>	<b>Resolução CONAMA</b>	<b>LC<sup>a</sup></b>	<b>GC<sup>b</sup></b>
19	2,4-D	94-75-7	357	DIn	
20	p,p'- DDD	72-54-8	357 e 454		SPE
21	p,p'-DDE	72-55-9	357 e 454		SPE
22	p,p'- DDT	50-29-3	357 e 454		SPE
23	Demeton-O	298-03-3	357	SPE-2D	
24	Demeton-S	126-75-0	357	SPE-2D	
25	Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	357 e 454		DI-SPME
26	1,2-Dicloroetano	107-06-2	357		HS-SPME
27	<i>cis</i> -1,2-Dicloroetano	156-59-2	357		HS-SPME
28	<i>trans</i> -1,2-Dicloroetano	156-60-5	357		HS-SPME
29	2,4 Diclorofenol	120-83-2	357	SPE-2D	
30	Diclorometano	75-09-2	357		HS-SPME
31	Dieldrin	60- 57-1	357 e 454		SPE
32	Endosulfan I	959-98-8	357		SPE
33	Endosulfan II	33213-65-9	357		SPE
34	Endosulfan sulfato	1031-07-8	357		SPE
35	Endrin	72-20-8	357 e 454		SPE
36	Estireno	100-42-5	357		SPE
37	Etilbenzeno	100-41-4	357		HS-SPME
3839	Fenantreno	85-01-8	454		DI-SPME
40	Fluoranteno	206-44-0	454		DI-SPME
41	Fluoreno	86-73-7	454		DI-SPME
42	Glifosato	1071-83-6	357	DIn	
43	Gution	86-50-0	357	SPE-2D	
44	<i>alfa</i> -HCH	319-84-6	454		SPE



	<b>Composto</b>	<b>Nº CAS</b>	<b>Resolução CONAMA</b>	<b>LC<sup>a</sup></b>	<b>GC<sup>b</sup></b>
45	<i>beta</i> -HCH	319-85-7	454		SPE
46	<i>delta</i> -HCH	319-86-8	454		SPE
47	2,2',3,4,4',5,5'- Heptaclorobifenila	35065-29-3	357 e 454		SPE
48	Heptacloro epóxido	1024-57-3	357		SPE
49	Hexaclorobenzeno	118-74-1	357		SPE
50	2,2',3,4,4',5'- Hexaclorobifenila	35056-28-2	357 e 454		SPE
51	2,2',4,4',5,5'- Hexaclorobifenila	3505-27-1	357 e 454		SPE
52	Indeno(1,2,3)pireno	193-39-005	357		DI-SPME
53	Lindano	58-89-9	357		SPE
54	Malation	121-75-5	357	SPE-2D	
55	2-Metilnaftaleno	91-57-6	454		SPE
56	Metolacloro	51218-45-2	357	SPE-2D	
57	Metoxicloro	72-43-5	357		SPE
58	Naftaleno	91-20-3	454		DI-SPME
59	Paration	56-38-2	357	SPE-2D	
60	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila	37680- 73-2	357 e 454		SPE
61	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenila	31508-00-6	357 e 454		SPE
62	Pentaclorofenol	87-86-5	357	SPE-2D	
63	Simazina	122-34-9	357	DIn	
64	2,4,5-T	93-76-5	357	DIn	
65	Tetracloroeto de carbono	56-23-5	357		HS-SPME
66	Tetracloro eteno	127-18-4	357		HS-SPME
67	2,2',5,5'- Tetraclorobifenila	35693-99-3	357 e 454		SPE
68	Tolueno	108-88-3	357		HS-SPME



	<b>Composto</b>	<b>Nº CAS</b>	<b>Resolução CONAMA</b>	<b>LC<sup>a</sup></b>	<b>GC<sup>b</sup></b>
69	Toxafeno	8001-35-2	357		SPE
70	2,4,5-TP	93-72-1	357	DIn	
71	Tributilestanho	688-73-3	357 e 454	DIn	
72	1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	357		SPE
73	1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	357		SPE
74	1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	357		SPE
75	2,4,4'-Triclorobifenila	7012-37-5	357 e 454		SPE
76	Tricloroeteno	79-01-6	357		HS-SPME
77	2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	357	SPE-2D	
78	Trifluralina	1582-09-8	357	SPE-2D	
79	<i>meta</i> -Xileno	108-38-3	357		HS-SPME
80	<i>orto</i> -Xileno	95-47-6	357		HS-SPME
81	<i>para</i> -Xileno	106-42-3	357		HS-SPME

<sup>a</sup> Métodos de extração que serão empregados nas análises por LC: DIn (*Direct Injection*); SPE-2D (*Solid Phase Extraction Bi Dimensional*); <sup>b</sup> Métodos de extração que serão empregados nas análises por GC: SPE (*Solid Phase Extraction*); DI-SPME (*Direct Infusion Solid Phase Microextraction*); HS-SPME (*Headspace Solid Phase Microextraction*);



**PRESTAÇÃO DE SERVIÇO - DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTEMPLADOS NAS RESOLUÇÕES CONAMA 357 E 454 EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA DO RIO PARAOPÉBA UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADAS À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

**Registro**

-

**Revisão**

17/06/2020

**Status**

Aguardando aprovação

**Título**

Determinação de Compostos Orgânicos Contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 em Águas Superficiais e Sedimentos Coletados na Bacia do Rio Paraopeba utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida Acopladas à Espectrometria de Massas

**Data de início**

01/09/2020

**Previsão de término**

01/01/2022

**Data da última aprovação pelo Órgão Competente**

-

**Órgão Competente**

-

**CARACTERIZAÇÃO**
**Ano em que se iniciou a ação**

2020

**Unidade**

Instituto de Ciências Exatas

**Departamento**

Departamento de Química

**Caracterização**

Exames e Laudos Técnicos

**Subcaracterização**

Laudos Técnicos

**Programa vinculado**

SEM VÍNCULO

**Projeto vinculado**

SEM VÍNCULO

**Principal Área Temática de Extensão**

Meio Ambiente

**Área Temática de Extensão Afim**

NÃO POSSUI

**Linha de Extensão**

Questões Ambientais

**Grande Área do Conhecimento**

Ciências Exatas e da Terra

**Palavras-chave**

análise de compostos orgânicos; resoluções CONAMA 357 e 454; monitoramento águas superficiais, monitoramento de sedimentos, Bacia do Rio Paraopeba, cromatografias líquida e gasosa

**DESCRIÇÃO**
**Apresentação e justificativa**




**PRESTAÇÃO DE SERVIÇO - DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTEMPLADOS NAS RESOLUÇÕES CONAMA 357 E 454 EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA DO RIO PARAÓPEBA UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADAS À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Pesquisadores do Departamento de Química da UFMG e a população ribeirinha da Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba constituem o público-alvo da presente proposta.

**Captação por edital de fomento**

Sim

**Articulado com política pública**

Sim

**ESTUDANTES MEMBROS DA EQUIPE**
**Plano de atividades**

Os bolsistas vinculados à presente proposta estarão participando das seguintes atividades:

1. Recepção e armazenamento das amostras coletadas;
2. Treinamento com os equipamentos utilizados nas análises;
3. Desenvolvimento e otimização das condições de preparo das amostras e dos parâmetros analíticos instrumentais;
4. Validação dos métodos e avaliação dos parâmetros de mérito;
5. Análise das amostras coletadas e interpretação dos resultados;
6. Tratamento dos dados aplicando-se ferramentas quimiométricas
7. Auxílio na elaboração de um mapa amostral com o perfil de distribuição dos compostos orgânicos nas águas subterrâneas georreferenciadas;
8. Auxílio na confecção de um relatório completo, com os resultados obtidos, discussões e conclusões.

**Plano de acompanhamento e orientação**

Os bolsistas serão acompanhados e orientados pelos respectivos orientadores com relação às atividades desenvolvidas por eles no âmbito do projeto. Espera-se que o trabalho desenvolvido auxilie na produção do relatório final do projeto, que terá impacto junto à comunidade ribeirinha da Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba. Espera-se, também, que os resultados gerem material suficiente para participação dos alunos em congressos nacionais e internacionais, bem como artigos em revistas científicas indexadas.

**Processo de avaliação**

Os bolsistas serão avaliados continuamente pela sua assiduidade e participação nas atividades diárias do laboratório. Ao final do período de vigência do projeto, os alunos receberão uma avaliação por escrito, tendo como base os critérios acima discriminados.

**INFORMAÇÕES ESPECÍFICAS**
**Infra-estrutura física**

O laboratório onde os trabalhos serão desenvolvidos possui todas as condições de infra-estrutura e equipamentos necessários para que todas as análises previstas sejam realizadas.

**Vínculo com Ensino**

Não

**Vínculo com Pesquisa**

Sim

**Público estimado**

40

**INFORMAÇÕES ADICIONAIS**
**Informações adicionais**

Trata-se de uma proposta submetida no âmbito do projeto Brumadinho-UFMG, especificamente na Chamada Pública Induzida 17 e 19/2020. No presente momento, o laboratório onde as análises serão realizadas está sendo montado, sendo que todos os grandes equipamentos necessários para a infra-estrutura já foram adquiridos.

**EXECUÇÕES**

Data Início			Data Término			
<b>EQUIPE</b>						
Participação	Nome	Telefone	E-mail	Unidade	Departamento/ Curso/Setor	Período
Coordenador	RODINEI AUGUSTI		augusti@ufmg.br augusti@ufmg.br	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	- a -
Co-coordenador	R I C A R D O M A T H I A S O R L A N D O	(31) 9172- 8797	orlandoricardo@ufmg.br orlandoricardo@hotmail.com	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	01/09/2020 a 01/01/2022



**PRESTAÇÃO DE SERVIÇO - DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTEMPLADOS NAS RESOLUÇÕES CONAMA 357 E 454 EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA DO RIO PARAPEBA UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADAS À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

				EXATAS		
Bolsista(Outras)	JULIANA ALMEIDA BARATTA	(31) 9294-4912	Julianaabaratta@gmail.com	Toxicologia Pardini Laboratórios S/A	-	01/09/2020 a 01/01/2022
Bolsista(Outras)	CYNTIA CABRAL RIBEIRO	(31) 9209-6771	nity_ninty@hotmail.com	Toxicologia Pardini Laboratórios S/A	-	01/09/2020 a 01/01/2022
Bolsista(Outras)	M I L L E N A C H R I S T I E F E R R E I R A A V E L A R	(31) 9266-4151	millasoad@hotmail.com	Universidade Federal de Minas Gerais	-	01/09/2020 a 01/01/2022
Bolsista(Outras)	JOSÉ MESSIAS GOMES	(31) 7568-9709	josemgomes1989@ufmg.br messiasgome@hotmail.com	-	QUÍMICA/M	01/09/2020 a 01/01/2022
Bolsista(Outras)	M A R I N A C A N E S C H I D E F R E I T A S	(31) 8538-6060	marinacaneschi@ufmg.br	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	01/03/2021 a 01/01/2022
Bolsista(Outras)	NATHALIA DE OLIVEIRA MELO	(31) 8778-0208	natyoliveira90@ufmg.br natyoliveira90@hotmail.com	-	FARMÁCIA	01/09/2020 a 01/01/2022
Participante	ADRIANA NORI DE MACEDO	(11) 4325-4454	adrianamacedo@ufmg.br adrianandm@gmail.com	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	01/09/2020 a 01/01/2022
Participante	JÚLIA CÉLIA LIMA GOMES	(31) 9989-9366	juliaclg@hotmail.com	Universidade Federal de Minas Gerais	-	01/09/2020 a 01/01/2022
Participante	HELVECIO COSTA MENEZES	(37) 9905-1412	hmenezes@ufmg.br helvecio52@gmail.com	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	01/09/2020 a 01/01/2022
Participante	MARIANA RAMOS DE ALMEIDA	(31) 8257-0549	mariramos@ufmg.br mariramosalmeida@gmail.com	INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS	Departamento de Química	01/09/2020 a 01/01/2022

**PARCERIAS**

CNPJ	Nome	Caracterização	Tipo
	MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MINAS GERAIS	Outros	Outros

**ABRANGÊNCIAS**

Nome	Estado	Município	CEP	Detalhes
Barragem 1 (B1) do complexo da Mina Córrego do Feijão da empresa Vale	Minas Gerais	Brumadinho	35.460-000	Barragem 1 (B1) do complexo da Mina Córrego do Feijão da empresa Vale





UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

## DECLARAÇÃO DE ANUÊNCIA

Ao Comitê Técnico-Científico do Projeto Brumadinho-UFMG

Prezado Coordenador,

Declaro que estou ciente da participação da equipe de recursos humanos composta por docentes e funcionário técnico do DQ-UFMG, abaixo relacionados, na equipe do projeto “**Determinação de Compostos Orgânicos Contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 em Águas Superficiais e Sedimentos Coletados na Bacia do Rio Paraopeba utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida Acopladas à Espectrometria de Massas**”, coordenado pelo Prof. Rodinei Augusti, que será submetido às Chamada Pública Interna Induzida Nº 17 e 19/2019 do Projeto Brumadinho-UFMG. Declaro ainda que, caso este projeto venha a ser aprovado com vigência por período igual a seis meses, a equipe participante da proposta terá apoio institucional necessário para sua realização.

**Equipe:** Rodinei Augusti, Ricardo Mathias Orlando, Helvécio Costa Menezes, Mariana Ramos de Almeida, Adriana Nori de Macedo, Marina Caneschi de Freitas

Belo Horizonte, 15 de junho de 2020.

PROF. RUBÉN DARIO SINISTERRA MILLÁN  
Chefe do Departamento de Química



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Chefe de departamento**, em 16/06/2020, às 21:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0149733** e o código CRC **82C905A4**.

Referência: Processo nº 23072.215195/2020-02

SEI nº 0149733



# ATA DA REUNIÃO DE JULGAMENTO DA CHAMADA



**ATA DA REUNIÃO DE JULGAMENTO DA CHAMADA 17+19/2020 NO DIA 22.06.2020**

No dia 22 de junho de 2020, às 16h30 horas, reuniram-se virtualmente os membros do Comitê Técnico-Científico do “Projeto Brumadinho-UFMG”, Fabiano Lara, Ricardo Ruiz, Adriana Monteiro da Costa, Carlos Augusto Gomes Leal, Claudia Carvalhinho Windmöller, Efigênia Ferreira e Gustavo Ferreira Simões e o Secretário Executivo do “Projeto Brumadinho-UFMG”, Tiago Barros Duarte. Ausente, justificadamente, a Professora Claudia Mayorga.

Tendo sido previamente encaminhado o Subprojeto para exame, foi avaliada a PROPOSTA submetida pelo professor Rodinei Augusti para a Chamada 17+19. Foi identificado que o Subprojeto apresentado cumpriu os requisitos formais de submissão. Examinado e discutido o mérito, a proposta foi avaliada como relevante e cientificamente robusta e com equipe executora experiente e apta à execução do projeto. O Subprojeto propõe alternativas e novos objetivos, traçando perspectivas para a avaliação de compostos orgânicos para além dos previstos nas normas do CONAMA, como também produtos de degradação que apresentam toxicidade. Verificou-se, portanto, que a proposta preenche o objetivo completamente, com elevada qualidade, concluindo, por unanimidade pela APROVAÇÃO COM AJUSTES. Observou-se necessidade de adequações, tendo sido identificadas as seguintes recomendações a serem realizadas pelo proponente:

- 1) Reescrever item “JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO”, de modo a evitar frases de juízo de valor, utilizando referências bibliográficas para subsidiar as informações apresentadas.
- 2) Incluir de forma explícita no item “OBJETIVOS E METAS” e no subitem “OBJETIVOS ESPECÍFICOS” os itens previstos no texto da Chamada.
- 3) No último parágrafo da página 10, uma vez que a escolha da técnica de extração vai depender fundamentalmente da composição do sedimento, incluir previsão da realização dessas análises.
- 4) Esclarecer no texto da proposta se a utilização das técnicas no modo screening apresenta sensibilidade suficiente e equivalente à metodologia padrão para cada analito, para evitar resultados falso negativo de análises.
- 5) Adequar quadro de membros da equipe (Tabela 2), suas atividades e cargas horárias, considerando que o Centro de Referência Ambiental já conta com gestor de qualidade para adequação às normas ISO 17025 e coordenação geral do laboratório. Não será necessário designar membros da equipe para esta atividade.
- 6) Inserir itens de produtos a serem entregues, conforme previsto no item 3.5 da Chamada.
- 7) O CTC entende que o uso da técnica de SPME é justificada do ponto de vista técnico e científico, sendo recomendada sua manutenção no Subprojeto. Porém, a manutenção não exige que a proposta atenda ao teto de orçamento previsto na Chamada. Assim sendo, solicita-se que a equipe realize as adequações pertinentes na proposta (se devem utilizar a técnica SPME com módulo automático ou com o módulo manual, e/ou ainda diminuindo a frequência das análises dos compostos voláteis), garantindo que o orçamento não ultrapasse o valor disponível estipulado na Chamada e que todos os compostos orgânicos previstos na Norma CONAMA 357 e 454 sejam determinados.
- 8) Com relação ao item “ORÇAMENTOS”:
  - Retirar pedido de computadores e ultrassom (Tabela 5);



- Rever pedido de colunas cromatográficas (Tabela 4), uma vez que serão adquiridas 3 pelo subprojeto de análise de águas subterrâneas;
- Incluir: adicional de 10% no número de testes a serem realizados, ensaios de proficiência, calibração de pipetas, balança, materiais de referência, padrões de rastreabilidade e padrões da ISO 17025.
- 9) Incluir no “CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO”:
  - Reunião com o coordenador geral do CRA para definições de uso das instalações do Laboratório;
  - Treinamento de equipe e aquisição de consumíveis;
  - Adequar cronograma, excluindo o item de montagem do laboratório.
  - Adequar cronograma, trocando o item “treinamento da equipe com equipamentos” por “treinamento nos equipamentos, elaboração de Instruções de Trabalho (ITs) e início das análises de amostras coletadas”.
- 10) Apresentar detalhamento do cronograma de atividades dos bolsistas, contemplando as análises que realizarão.
- 11) Incluir membros da equipe responsáveis por (a) produzir informações/conteúdos sobre o Subprojeto que serão publicadas no site da Plataforma Brumadinho e (b) receber demandas externas.
- 12) Pesquisadores que compõem outras equipes, candidatas ou selecionadas, em outras chamadas do Projeto Brumadinho UFMG devem obedecer ao limite de carga horária e bolsa, estabelecidos por categoria. Neste sentido, pede-se ajustes, se necessário, para os seguintes pesquisadores: Prof. Dr. Rodinei Augusti, Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariana Ramos de Almeida, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Nori de Macedo, Msc. Millena Christie Ferreira Avelar.
- 13) Apresentar protocolo de garantia de rastreabilidade das amostras a serem analisadas.
- 14) Retirar todas as comparações com a Chamada 14, principalmente as relacionadas ao número de análises a serem feitas.
- 15) Revisar e reescrever os trechos onde são feitas afirmações genéricas sem a devida comprovação por referências bibliográficas cientificamente reconhecidas, bem como retirar afirmações que tragam qualquer juízo de valor.

Encerrou-se a reunião às 18h30. Eu, Tiago Barros Duarte, Secretário-Executivo do Comitê Técnico-Científico do “Projeto Brumadinho-UFMG” lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais. Belo Horizonte, 22 de junho de 2020.

---

Adriana Monteiro da Costa

---

Gustavo Ferreira Simões

---

Carlos Augusto Gomes Leal

---

Ricardo Machado Ruiz

---

Claudia Carvalhinho Windmöller

---

Efigênia Ferreira

---

Fabiano Lara

---

Tiago Duarte



# RECURSOS E ADEQUAÇÕES



Prezados Coordenadores do Comitê Técnico Científico (CTC) do Projeto Brumadinho - UFMG,

Inicialmente, gostaríamos de agradecer ao CTC por considerar que nossa proposta apresenta mérito, relevância, é cientificamente robusta e é composta por uma equipe executora com experiência e apta à execução do projeto. Seguindo as orientações do CTC, preparamos uma versão retificada com as modificações sugeridas, as quais estão indicadas em amarelo. As respostas detalhadas para todos os ajustes solicitados pelos membros do CTC são apresentadas a seguir:

*1) Reescrever item “JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO”, de modo a evitar frases de juízo de valor, utilizando referências bibliográficas para subsidiar as informações apresentadas.*

O item 1 (JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO) foi revisado, buscando-se evitar frases de juízo de valor e inserindo referências bibliográficas para dar suporte às informações apresentadas.

*2) Incluir de forma explícita no item “OBJETIVOS E METAS” e no subitem “OBJETIVOS ESPECÍFICOS” os itens previstos no texto da Chamada.*

Como recomendado, os itens previstos no texto da Chamada Pública Interna Induzida N° 17 e 19/2020 foram incluídos no projeto retificado os itens 2.1 (OBJETIVO GERAL E META FINAL) e 2.2 (OBJETIVOS ESPECÍFICOS).

*3) No último parágrafo da página 10, uma vez que a escolha da técnica de extração vai depender fundamentalmente da composição do sedimento, incluir previsão da realização dessas análises.*

Para atender à solicitação do Comitê, a seguinte frase foi adicionada à versão retificada (página 9): “Será realizado um teste preliminar de adição e recuperação para verificar qual das técnicas é a mais promissora conforme descrito no cronograma de execução (Tabela 1).”



*4) Esclarecer no texto da proposta se a utilização das técnicas no modo screening apresenta sensibilidade suficiente e equivalente à metodologia padrão para cada analito, para evitar resultados falso negativo de análises.*

As técnicas de *screening* serão utilizadas a fim de avaliar a possível presença de compostos orgânicos não contemplados pelas resoluções do CONAMA, incluindo, por exemplo, produtos de degradação de contaminantes, poluentes emergentes e compostos atípicos/incomuns. A sensibilidade do instrumento e do método utilizados ainda precisa ser avaliada. Porém destaca-se que isso não afetará a análise dos compostos listados nas resoluções do CONAMA, os quais serão determinados utilizando métodos *target*, desenvolvidos e validados para garantir a sensibilidade requerida para esses compostos. O *screening* fornecerá resultados extras para permitir uma avaliação mais completa da qualidade hídrica, complementando as demais análises. O texto do projeto foi alterado para deixar isso mais claro (item 3.5.2).

*5) Adequar quadro de membros da equipe (Tabela 2), suas atividades e cargas horárias, considerando que o Centro de Referência Ambiental já conta com gestor de qualidade para adequação às normas ISO 17025 e coordenação geral do laboratório. Não será necessário designar membros da equipe para esta atividade.*

As funções da Dra. Cyntia Cabral Ribeiro e Msc. Juliana Almeida Baratta foram reformuladas para que não houvesse conflito de funções com profissionais que serão contratados (Tabela 2).

*6) Inserir itens de produtos a serem entregues, conforme previsto no item 3.5 da Chamada.*

O item 4 (PRODUTOS) foi incluído na versão retificada do projeto.

*7) O CTC entende que o uso da técnica de SPME é justificada do ponto de vista técnico e científico, sendo recomendada sua manutenção no Subprojeto. Porém, a manutenção não exige que a proposta atenda ao teto de orçamento previsto na Chamada. Assim sendo, solicita-se que a equipe realize as adequações pertinentes na proposta (se devem utilizar a técnica SPME com módulo automático ou com o módulo manual, e/ou ainda*



*diminuindo a frequência das análises dos compostos voláteis), garantindo que o orçamento não ultrapasse o valor disponível estipulado na Chamada e que todos os compostos orgânicos previstos na Norma CONAMA 357 e 454 sejam determinados.*

Para garantir que o orçamento não ultrapasse o valor disponível, optamos por substituir o método SPME pelo método *headspace*. Este método é indicado pela USEPA (5021A) para o preparo de amostras contendo compostos orgânicos voláteis (VOCs). Entretanto sua principal desvantagem é a baixa sensibilidade, o que pode dificultar a detecção e quantificação de analitos em níveis de traços. As alterações estão apresentadas nos itens 3.2 e 3.3.2. As menções ao uso da técnica de SPME foram removidas da Tabela 4 e Anexo 1.

*8) Com relação ao item “ORÇAMENTOS”:*

*- Retirar pedido de computadores e ultrassom (Tabela 5);*

Os materiais permanentes, computadores e ultrassom, foram retirados do orçamento (Tabela 4).

*- Rever pedido de colunas cromatográficas (Tabela 4), uma vez que serão adquiridas 3 pelo subprojeto de análise de águas subterrâneas;*

As colunas cromatográficas são materiais de consumo e precisam ser trocadas periodicamente. As análises de amostras de águas e sedimentos possuem grandes quantidades de interferentes que danificam a coluna e diminuem a vida útil da mesma.

*- Incluir: adicional de 10% no número de testes a serem realizados, ensaios de proficiência, calibração de pipetas, balança, materiais de referência, padrões de rastreabilidade e padrões da ISO 17025.*

Todos esses itens foram incluídos na Tabela 4.

*9) Incluir no “CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO”:*

*- Reunião com o coordenador geral do CRA para definições de uso das instalações do Laboratório;*

*- Treinamento de equipe e aquisição de consumíveis;*



- Adequar cronograma, excluindo o item de montagem do laboratório.

- Adequar cronograma, trocando o item “treinamento da equipe com equipamentos” por “treinamento nos equipamentos, elaboração de Instruções de Trabalho (ITs) e início das análises de amostras coletadas”.

Os ajustes necessários foram feitos no cronograma de execução (Tabela 1).

10) Apresentar detalhamento do cronograma de atividades dos bolsistas, contemplando as análises que realizarão.

Os cronogramas de execução das atividades de todos os bolsistas foram incluídos na versão retificada, item 8 (PLANO DE TRABALHO DOS BOLSISTAS).

11) Incluir membros da equipe responsáveis por (a) produzir informações/ conteúdos sobre o Subprojeto que serão publicadas no site da Plataforma Brumadinho e (b) receber demandas externas.

Ao coordenador da equipe (Rodinei Augusti) foram atribuídas as tarefas citadas acima: quais sejam: produzir informações/ conteúdos sobre a proposta e receber demandas externas (Tabela 2 e ítem 8).

12) Pesquisadores que compõem outras equipes, candidatas ou selecionadas, em outras chamadas do Projeto Brumadinho UFMG devem obedecer ao limite de carga horária e bolsa, estabelecidos por categoria. Neste sentido, pede-se ajustes, se necessário, para os seguintes pesquisadores: Prof. Dr. Rodinei Augusti, Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariana Ramos de Almeida, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Nori de Macedo, Msc. Millena Christie Ferreira Avelar.

Todos os ajustes necessários foram feitos para que nenhum membro da equipe ultrapasse o número ao limite da carga horária semanal permitida (Tabela 3).

13) Apresentar protocolo de garantia de rastreabilidade das amostras a serem analisadas.



Foi inserido um texto na página 6 indicando que os protocolos de garantia de rastreabilidade estarão compondo a documentação pertinente que contemplará todas as etapas do processo desde a coleta das amostras até a análise.

*14) Retirar todas as comparações com a Chamada 14, principalmente as relacionadas ao número de análises a serem feitas.*

Foram retiradas todas as comparações com a Chamada 14.

*15) Revisar e reescrever os trechos onde são feitas afirmações genéricas sem a devida comprovação por referências bibliográficas cientificamente reconhecidas, bem como retirar afirmações que tragam qualquer juízo de valor.*

Conforme solicitado, o texto foi revisado para evitar afirmações com juízo de valor e referências bibliográficas foram inseridas para dar respaldo às informações.





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**PROJETO BRUMADINHO-UFMG**

**CHAMADA PÚBLICA INTERNA INDUZIDA Nº 17 E 19/2020**

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E  
SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PARAPEBA**

**Determinação de Compostos Orgânicos Contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e  
454 em Águas Superficiais e Sedimentos Coletados na Bacia do Rio Paraopeba  
utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida Acopladas à  
Espectrometria de Massas**

**Coordenador:** Rodinei Augusti

Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas

**Junho, 2020**



## 1. JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO

A captação de água do Rio Paraopeba para tratamento e disponibilização para consumo humano foi interrompida a jusante do ponto onde ocorreu o rompimento da barragem 1 (B1) do complexo da Mina Córrego do Feijão da empresa Vale, em Brumadinho. Sabe-se que diversas empresas, comércios e pequenas plantações foram parcialmente ou totalmente destruídos pela passagem do rejeito, além de uma enorme área da própria Vale. Mesmo um ano após o derramamento dos rejeitos, ainda não há evidência de ausência de risco à saúde humana e ao ambiente, com base nos resultados de monitoramento obtidos pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) em relação à turbidez e ao teor de metais em amostras de água e sedimento da região.<sup>1</sup> Além dos metais, é possível que uma diversidade de compostos orgânicos originários do rejeito, de maquinários, veículos, depósitos, transformadores e laboratórios, bem como de outros locais nos entornos da barragem, tenham sido arrastados e dispersos nos corpos d'água. Assim, um monitoramento ambiental de compostos orgânicos nos corpos d'água da região é essencial para diagnosticar a possível presença e concentração de tais substâncias. Nos corpos d'água, água e sedimento se encontram em contato direto, de forma que compostos presentes na água podem se depositar no sedimento, bem como compostos encontrados no sedimento podem se deslocar para a água por meio de processos físicos ou químicos.<sup>2</sup> Dada essa interferência de uma fase sobre a outra, a avaliação da qualidade hídrica requer a análise de ambas as matrizes, cujos padrões de qualidade são estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454, para águas superficiais e sedimentos, respectivamente. Essas resoluções preconizam a determinação de diversos compostos orgânicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis, bifenilas policloradas (BPCs) e pesticidas. É importante ressaltar que muitas dessas substâncias orgânicas, e também vários de seus produtos de degradação, são altamente tóxicos, mesmo em quantidades ínfimas, e o seu monitoramento é de vital importância para a saúde da população e também dos ecossistemas.<sup>3-5</sup>

Portanto, mostra-se não apenas importante, como também diligente, que seja avaliada a qualidade das águas superficiais e sedimentos das propriedades ao longo do Rio Paraopeba, as quais são usadas para diversas finalidades, incluindo o consumo humano e dessedentação animal. Deste modo, um monitoramento sistemático sobre a possível presença de tais compostos orgânicos nocivos nestas amostras mostra-se de extrema relevância para fornecer um diagnóstico sobre a qualidade hídrica e tranquilizar a população do entorno da região do acidente.



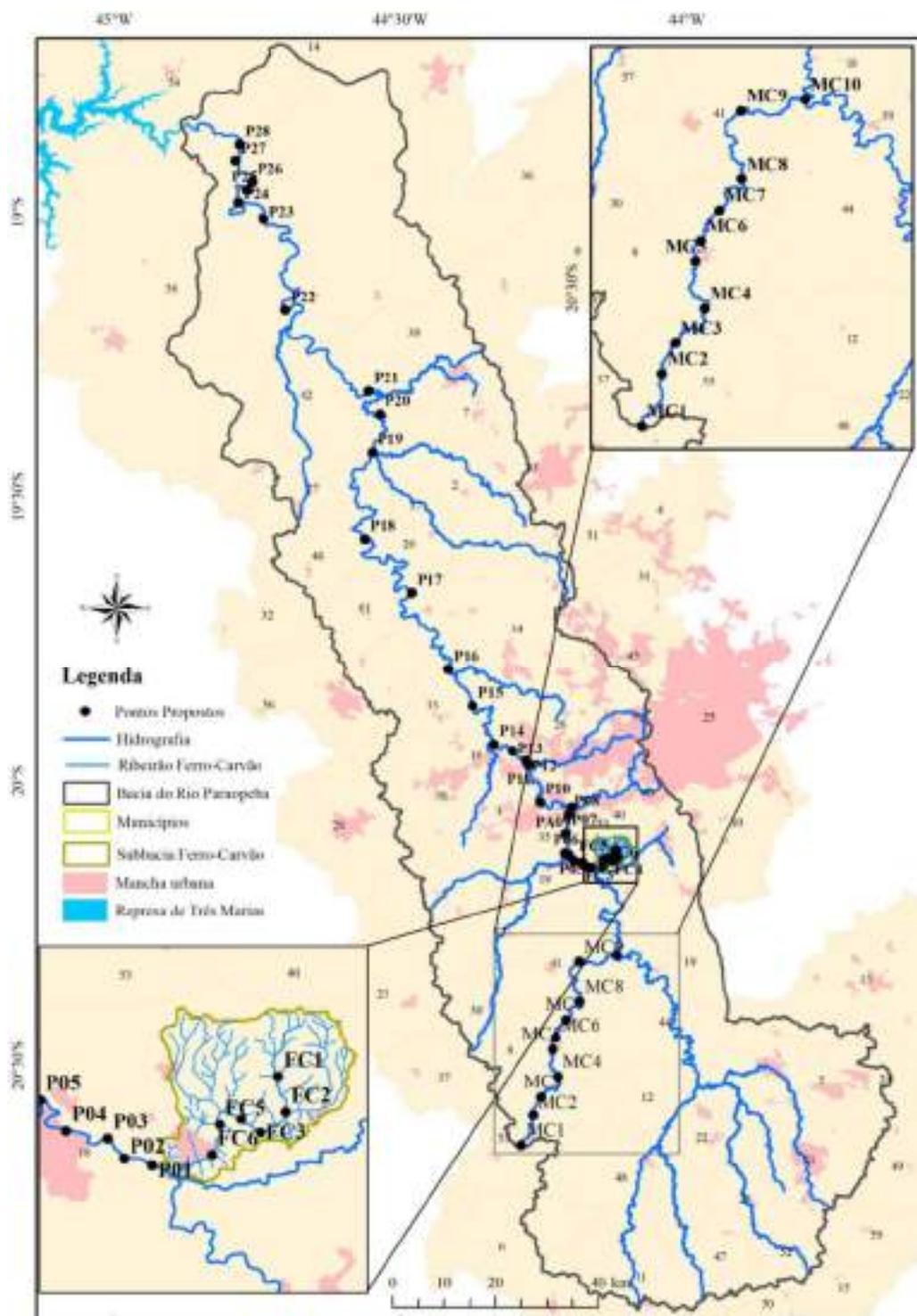
## 2. OBJETIVOS E METAS

### 2.1. OBJETIVO GERAL E META FINAL

Para as análises das amostras, a equipe apresenta, como objetivo geral e meta final, a avaliação qualitativa e quantitativa de contaminantes orgânicos em água superficial e sedimentos da Bacia do Rio Paraopeba. Os analitos previstos nas Resoluções CONAMA 357 (água superficial) e 454 (sedimento), como exposto no Anexo 1, serão quantificados em amostras coletadas em 44 pontos da Bacia do Rio Paraopeba definidos no plano amostral do CTC do Projeto Brumadinho-UFMG, como indicado na Figura 1.

Neste projeto, 81 analitos serão analisados. Dentre esses, 21 (26 %) serão analisados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (UHPLC-2D-MS/MS), enquanto os 60 restantes (75 %) serão objeto de análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS e GC-MS/MS), como indicado no Anexo 1. Além disso, todas as amostras serão analisadas via cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HPLC-HRMS) para a realização de uma triagem (*screening*), visando, também, a detecção de compostos orgânicos ausentes das Resoluções CONAMA 357 e 454. Maiores detalhes sobre todas estas técnicas serão apresentados nos itens a seguir da presente proposta.





**Figura 1.** Localização dos 44 pontos de coleta de água superficial e de sedimentos do plano amostral do CTC do Projeto Brumadinho-UFMG (Fonte: Chamada Pública Induzida 11/2019 e Chamada Pública Induzida 09/2019 onde se citam as coordenadas geográficas destes pontos).



## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A presente proposta apresenta os seguintes objetivos específicos:

- 1) Determinar e quantificar compostos orgânicos previstos nas Normas CONAMA 357 e 454 Anexo 1) em amostras de água superficial e sedimentos, respectivamente, encaminhadas para análise pelo CTC-UFMG, pelo uso das técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (UHPLC-2D-MS/MS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS e GC-MS/MS), empregando metodologias quantitativas validadas segundo os parâmetros preconizados no guia de validação do INMETRO;<sup>2</sup>
- 2) Determinar qualitativamente e, se possível, quantitativamente a presença de contaminantes orgânicos tóxicos que não constem nas Normas CONAMA 357 e 454, respectivamente, encaminhadas para análise pelo CTC-UFMG. Isto será feito utilizando-se a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (UHPLC-HRMS), empregando metodologias no modo de varredura completa (*screening*);
- 3) Após a entrega dos resultados dos relatórios parciais com os resultados obtidos e recebimento do georreferenciamento das amostras do CTC-UFMG, comparar os resultados obtidos com os valores-guia de qualidade das Normas CONAMA 357 e 454. Utilizar gráficos e métodos estatísticos para interpretação dos dados obtidos, em conjunto com os resultados provenientes de outros subprojetos no âmbito do Projeto Brumadinho-UFMG, se houver;
- 4) Estabelecer correlações de similaridade pelo uso de ferramentas quimiométricas, tais como PCA (*Principal Component Analysis*) e HCA (*Hierarchical Clustering Analysis*), buscando-se traçar perfis de similaridades e padrões de distribuição dos compostos orgânicos das águas superficiais da bacia do Rio Paraopeba;
- 5) Avaliar os resultados obtidos com relação a trabalhos desenvolvidos pelas partes envolvidas nas ações judiciais (autos 5000121-74.2019.8.13.0054, 5010709-36.2019.8.13.0024, 5026408-67.2019.8.13.0024, 5044954-73.2019.8.13.0024), que tramitam perante o Juízo da 2ª Vara da Fazenda Pública da Comarca de Belo Horizonte, além de outros trabalhos de monitoramento ambiental e estudos científicos disponíveis.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As coletas das amostras serão realizadas por uma equipe selecionada em outros editais (Chamada Projeto Brumadinho-UFMG nº 9-2019 e nº 11-2019 e serão distribuídas da



seguinte maneira: (1) 44 amostras de água superficial coletadas mensalmente, durante 11 meses, totalizando 484 coletas; (2) no caso de sedimentos, serão 44 amostras coletadas em dois períodos distintos, durante a vigência do edital, totalizando 88 amostras. Portanto, o número de amostras totais a ser coletado é 572 (484 de águas superficiais e 88 de sedimentos). A região de referência (municípios atingidos), onde as amostras deverão ser coletadas, compreende os seguintes municípios selecionados, de Brumadinho até a represa da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, a saber: (1) Betim, (2) Brumadinho, (3) Curvelo, (4) Esmeraldas, (5) Florestal, (6) Fortuna de Minas, (7) Igarapé, (8) Juatuba, (9) Maravilhas, (10) Mário Campos, (11) Martinho Campos, (12) Papagaios, (13) Pará de Minas, (14) Paraopeba, (15) Pequi, (16) Pompéu, (17) São Joaquim de Bicas, (18) São José da Varginha e (19) Sarzedo (Figura 1). Os protocolos de garantia de rastreabilidade estarão compondo a documentação pertinente que contemplará todas as etapas do processo desde a coleta das amostras até a análise.

### 3.2. ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

As análises *target* (ou alvo) centralizam-se na análise de um grupo ou classe de compostos, nesse caso, os compostos listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454. Já as análises *untarget* (ou global) podem ser convenientemente utilizadas como um método de triagem, permitindo a detecção de analitos que não estão nas listas das Resoluções CONAMA 357 e 454. Os métodos de extração dos compostos orgânicos das águas superficiais, quais sejam *Solid Phase Extraction (SPE)* (EPA 3535A), para compostos orgânicos semi-voláteis (SVOC), e *Headspace (HS)* (EPA 5021A), para os compostos orgânicos voláteis (VOCs). O tratamento inicial das amostras de sedimento são detalhados nos itens a seguir. Esses modos de extração serão combinados com as técnicas de cromatografia gasosa ou líquida acoplada à espectrometria de massas para a realização das análises do tipo *target* e *untarget*. Finalmente, todas as análises serão realizadas no Centro de Referência Ambiental (CRA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ-UFMG).



### 3.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

#### 3.3.1. Solid Phase Extraction (SPE)

A metodologia de SPE que será empregada no preparo das amostras de água superficial foi baseada naquela utilizada pelo laboratório da companhia de saneamento de Minas Gerais (COPASA), o qual possui acreditação na norma ISO 17025. Para a otimização do método serão avaliados diferentes cartucho de fase reversa contendo 500 mg de sorvente e com capacidade para 6 mL. Todos eles são baseados em sílica ou polímero de interações predominantemente hidrofóbicas e são utilizados nas análises realizadas pela COPASA.

As etapas de SPE a serem executadas serão as seguintes: a) condicionamento do cartucho pela adição de 3 mL da solução de acetato de etila:diclorometano (50:50, v/v) seguido de 3 mL de metanol; (b) percolação da amostra, quando serão avaliados os volumes de 250, 500, 750 e 1000 mL de amostras de água superficial para verificação do volume de ruptura ideal de compromisso para os analitos de interesse; (c) secagem dos cartuchos pela remoção da fração da água aplicando-se alto vácuo por pelo menos 10 minutos. Esta etapa é necessária para a perfeita eluição dos analitos; (d) eluição dos analitos do cartucho percolando-se 2 mL de acetona, seguido de 5 mL de acetato de etila e, finalmente, 7 mL de diclorometano.

Após a eluição, a água residual será retirada por uma última percolação do eluato orgânico por um cartucho de sulfato de magnésio anidro. Finalmente, após a remoção da água residual, os 7 mL de percolado final serão evaporados sob fluxo de nitrogênio (aproximadamente 40 °C) até o volume de aproximadamente 0,7 mL, o qual será completado para 1 mL com acetato de etila em *vial* de injeção. Desse *vial* serão retiradas alíquotas para injeção nos sistemas de cromatografia líquida e gasosa.

A otimização dos parâmetros de extração, como volume de amostra, tipo e volume do solvente de eluição, pH da amostra e adição de sais será feita empregando métodos estatísticos de planejamento de experimentos do tipo fatorial completo e fracionário. A aplicação do planejamento experimental permitirá obter as melhores condições de extração para os analitos a serem analisados.



### 3.3.2. *Headspace (HS)*

O método *headspace* (HS) será utilizado na etapa de preparo das amostras de águas superficiais. Neste método a fase gasosa que está em equilíbrio com a matriz, contém o analito que volatiliza preferencialmente, podendo ser injetado diretamente no cromatógrafo. Em todo o preparo será utilizado um amostrador automático PAL3 RTC 120 da Agilent. As condições de extração estão descritas no método 5021A da Agencia de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 2014).

### 3.3.3. *EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS*

Diferentemente das amostras de água, para as amostras de sedimento, visando atender à resolução CONAMA 454, será necessário empregar uma etapa de extração prévia. No sedimento os analitos podem estar fortemente sorvidos sob as partículas de minerais ou ainda na matéria orgânica. Dessa forma, é necessário aplicar métodos de extração mais enérgicos para garantir a recuperação adequada dos possíveis analitos ali presentes. A *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos prevê, basicamente, quatro possíveis diferentes estratégias para a análise de poluentes orgânicos em solo ou sedimento: *Soxhlet*, micro-ondas, ultrassom e extração acelerada por solvente. Das quatro técnicas citadas o *Soxhlet* é a mais antiga, sendo a primeira a ser preconizada. Sua eficiência e simplicidade são inquestionáveis. Porém o tempo, quantidade de solvente orgânico e água gastos durante a etapa de extração são extremamente elevados.<sup>7-11</sup>

A técnica de micro-ondas emprega um aquecimento controlado do solvente e da amostra empregando ondas eletromagnéticas (tipicamente 2450 MHz) em frascos fechados.<sup>9</sup> Os frascos utilizados são revestidos com materiais especiais como Weflon<sup>TM</sup> capazes de absorver as ondas eletromagnéticas e transformá-las em calor, o qual é transferido do frasco para o solvente e amostra. As grandes vantagens dessa técnica é que múltiplas amostras podem ser extraídas simultaneamente, o controle da temperatura e potência pode ser feito de forma rigorosa e os gastos de solvente e tempo são reduzidos significativamente. Em compensação o uso de equipamentos de micro-ondas e dos frascos especiais depende da sua aquisição, de um conhecimento maior de operação e gastos e tempo com manutenção de uma máquina muito mais cara que os sistemas de *Soxhlet*.

A técnica de ultrassom é outra técnica de extração que converte um tipo de onda (sonora na faixa de 25 a 45 kHz) em aquecimento visando acelerar o processo e aumentar a



eficiência de extração dos analitos de partículas de sedimento ou solo.<sup>10</sup> As ondas sonoras nesta faixa de frequência geram pontos de baixa pressão que evaporam pequenos volumes de solventes formando bolhas de vapor. Essas bolhas podem então absorver as ondas sonoras ultrassônicas e colapsar, liberando a energia em forma de ondas de choque no fenômeno de cavitação. Essas ondas de choque dissipam rapidamente sua energia em forma de calor aquecendo o sistema. É um sistema de aquecimento e extração eficientes, que pode ser empregado com várias amostras em batelada equiparável nesses aspectos ao sistema de micro-ondas, porém com a grande vantagem dos equipamentos de ultrassom serem muito mais baratos. As grandes desvantagens são que os extratos ficam muito mais sujos devido a cominuição das partículas pelas ondas de choque além do controle da potência empregada não ser tão preciso quanto o dos sistemas por micro-ondas.<sup>11</sup>

As técnicas de extração acelerada por solvente (ASE do inglês, *Accelerated Solvent Extraction*) ou ainda extração com líquido pressurizado (PLE do inglês, *Pressurized Liquid Extraction*) utilizam solventes pré-aquecidos que são forçados por pressão a passar por cartuchos (colunas) de aço dentro das quais o solo ou sedimento foi previamente dispersado e acondicionado.<sup>8</sup> Essa é uma técnica de extração de não equilíbrio onde busca-se esgotar a amostra “lavando-a” com volumes adequados de solventes pré-aquecidos. É uma técnica muito eficiente de extrair compostos orgânicos de material particulado, sendo praticamente toda automatizada. Porém, algumas limitações dessa técnica podem ser mencionadas como gasto mediano a elevado de solvente, não pode ser realizada em batelada (apenas uma amostra de cada vez), é mais susceptível ao efeito memória (*carry over*) e a quase obrigatoriedade de uma técnica adicional efetiva para realizar a pré-concentração e limpeza (*clean-up*).

A escolha de uma dessas técnicas vai depender fundamentalmente da composição do sedimento (minerais, tamanho de partícula, quantidade de matéria orgânica, *etc*), da frequência analítica que o laboratório é demandado (número de amostras dia ou semana) e dos recursos disponíveis.<sup>11,12</sup> Para atender esse edital, duas diferentes técnicas de extração que já foram adquiridas serão avaliadas e comparadas para o sedimento analisado: a extração com ultrassom e a extração acelerada por solvente. **Será realizado um teste preliminar de adição e recuperação para verificar qual das técnicas é a mais promissora conforme descrito no cronograma de execução (Tabela 1).** Cada uma dessas técnicas será comparada em termos de reprodutibilidade, eficiência de extração, efeito de matriz e facilidade de operação. Aquela que melhor atender esses parâmetros será validada e empregada nas amostras fornecidas.



### 3.4. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS E GC-MS/MS)

As análises dos compostos orgânicos serão realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B). O injetor será operado no modo *splitless*, numa temperatura entre 250 °C - 270 °C, durante 1 a 2 min. Será utilizada uma coluna 5% fenil-polidimetil-siloxilana, DB-5MS Agilent (30 m x 250 µm x 0,25 µm), e fluxo de hélio (pureza de 99,999 %) variando entre 1,2 e 1,5 mL min<sup>-1</sup>. O programa de temperatura do forno inicia em 80 °C seguido de aquecimento a uma taxa variando entre 20 e 30 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C – 160 °C; aumento para 210 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e patamar de 4 min; aumento para 240 °C a uma taxa de 15 °C min<sup>-1</sup>; aumento para 280 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e patamar de 10 min. O espectrômetro de massas será operado no modo de impacto de elétrons (EI) com energia de 70 eV e modo positivo. A temperatura da fonte de íons será 200 °C e a temperatura da interface de 300 °C. Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.<sup>6</sup>

### 3.5. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (UHPLC-HRMS E UHPLC-2D-MS/MS)

#### 3.5.1. Análises Target (UHPLC-2D-MS/MS)

Da lista dos compostos orgânicos preconizados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, 21 deles serão analisados por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo, conforme especificado no Anexo 1, com preparo de amostras por extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction - SPE*) *online* ou injeção direta (DIn – *Direct Infusion*). Maiores detalhes sobre as condições a serem empregadas na extração SPE são fornecidos no item 3.3.1 da presente proposta.

O equipamento empregado, comprovadamente capaz de realizar a determinação de tais compostos, será o cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *online* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro. Esse equipamento foi um dos dois equipamentos que demonstraram capacidade analítica para análise direta de amostras de água exigidos no Pregão SABESP 00.178/19.

### 3.5.2. Análises Untarget (UHPLC-HRMS)

Com a evolução dos espectrômetros de massas de alta resolução (HRMS) nas últimas décadas e seu acoplamento com técnicas de separação como a cromatografia líquida (LC), surgiu a opção de detectar centenas de contaminantes e seus produtos de degradação, utilizando uma abordagem *untarget* (i.e., global, sem a pré-seleção de compostos alvo).<sup>11</sup> As análises *untarget* podem ser convenientemente utilizadas como um método de triagem, que permite ampliar a gama de contaminantes detectados nas amostras e identificar produtos de degradação, poluentes emergentes ou compostos atípicos, não inclusos nas listas de contaminantes dos órgãos reguladores, que venham a ocorrer nas amostras em estudo.<sup>14,15</sup>

Assim, no presente projeto propõe-se aplicar um método *untarget* para triagem de compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimento coletadas em localidades atingidas pelo rompimento da Barragem da Mina Córrego do Feijão. Com isso, busca-se investigar a possível presença de outros compostos, não regulamentados, porém que podem ser relevantes para avaliar o impacto do rompimento da barragem (e.g., produtos de transformação de contaminantes, poluentes emergentes, outros compostos orgânicos não previstos).

### 3.6. TRATAMENTO DOS DADOS

Antes da análise dos dados faz-se necessária seu pré-processamento. Os mais comuns para análises cromatográficas são deconvolução dos sinais, filtragem de ruído, detecção e alinhamento de picos, correção da linha de base e preenchimento de lacunas. Outras etapas incluem centralização, dimensionamento e transformação de dados que são utilizadas para minimizar os erros experimentais. Após essas etapas de pré-processamento e pré-tratamento dos dados são realizadas as análises estatísticas, que pode ser univariadas e multivariadas. De forma geral, as análises *target* usam uma abordagem univariada e as análises *untarget* uma abordagem multivariada.

#### 3.6.1. Análises Target

Os métodos desenvolvidos serão validados segundo as normas preconizadas no guia de validação do INMETRO<sup>6</sup> com o objetivo de verificar o desempenho para as condições nas quais estão sendo propostos. O processo de validação assegura a qualidade da análise realizada e gera informações confiáveis e interpretáveis sobre as amostras. Os ensaios de validação serão realizados por meio do uso de padrões.



A validação será demonstrada por meio da determinação de alguns parâmetros analíticos, denominados figuras de mérito. Neste projeto, os seguintes parâmetros serão considerados: seletividade, linearidade, e faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação.<sup>6,16,17</sup> Os parâmetros de desempenho devem atender aos limites regulamentados pelo CONAMA.

As curvas analíticas serão construídas e analisadas pelo método dos mínimos quadrados ordinários. As premissas de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos serão verificadas pelos testes de Ryan-Joiner, Brown-Forsythe e Durbin-Watson, respectivamente.<sup>18</sup> O ajuste do modelo será averiguado pela análise de variância (ANOVA). O desempenho dos métodos validados será acompanhado ao longo do projeto por meio de cartas de controle.

### 3.6.2. Análises Untarget

A grande quantidade de dados gerados nas análises *untarget* requer a implementação de tratamento dos dados pós-aquisição, antes da etapa de identificação. Nessa etapa, os dados serão processados usando o *software* do equipamento (Xcalibur). A saída do *software* será importada para ambiente Matlab para realização das análises quimiométricas (análises multivariadas). O uso da quimiometria permite reconhecer padrões e similaridades em dados altamente complexos.<sup>19</sup> Os padrões são identificados nos resultados e depois podem ser classificados com base na similaridade entre as amostras. Estes podem ser usados para identificar perfis de distribuição de um composto, bem como destacar o grau de contaminação em uma determinada área. Para aplicar as ferramentas quimiométricas, os dados serão organizados na forma de matriz e pré-processados.

Após o pré-processamento, os dados serão avaliados empregando métodos de análise não-supervisionados, como Análise de Componentes Principais (PCA) e HCA (*Hierarchical Clustering Analysis*). Os resultados da PCA serão apresentados por meio dos gráficos de *scores*, que mostram as relações entre as amostras e gráfico de *loadings* (pesos) que indicam as relações entre as variáveis. A análise desses gráficos permite identificar similaridades entre as amostras, uma vez que amostras similares formam agrupamentos, e caracterizar compostos que são responsáveis pelos agrupamentos e separações das amostras. Os resultados obtidos nas análises *target* e *untarget* permitirão obter um perfil de distribuição química dos compostos analisados/ encontrados na região amostrada e avaliar essa distribuição em função do tempo.



#### 4. PRODUTOS

Os produtos a serem entregues para o CTC-UFMG são:

- a) Relatório de validação para cada analito, previamente ao relatório com os resultados das análises das amostras;
- b) 11 relatórios a serem apresentados no período de execução da proposta, com frequência mensal, constando os resultados das análises das amostras;
- c) Relatório final completo, constando: (a) avaliação e discussão dos resultados das determinações de compostos obtidos, com relação aos dados de georreferenciamento e às Normas 357 e 454 do CONAMA; (b) comparação com dados de estudos anteriores realizados na mesma área, no âmbito do Projeto Brumadinho-UFMG; (c) comparação com trabalhos anteriores realizados pelas partes envolvidas ações judiciais (autos 5000121-74.2019.8.13.0054, 5010709-36.2019.8.13.0024, 5026408-67.2019.8.13.0024, 5044954-73.2019.8.13.0024) que tramitam perante o Juízo da 2ª Vara da Fazenda Pública



## 5. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Conforme Chamada Pública Interna Induzida N° 17 e 19/2020, o cronograma de execução da proposta tem prazo máximo de treze meses. O cronograma de execução é apresentado na Tabela 1. Deve-se esclarecer que é muito provável que dentro do prazo estipulado de treze meses de execução da proposta, os dois primeiros meses serão dedicados às tarefas de treinamento da equipe de trabalho, elaboração de Instruções de Trabalho (ITs), aquisição de consumíveis para a realização das análises e reunião com o coordenador geral do Centro de Referência Ambiental (CRA) para definições de uso das instalações do Laboratório.

**Tabela 1.** Cronograma de execução das atividades experimentais do projeto, divididas em treze meses.

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Reunião com o coordenador geral do CRA													
Entrega e armazenamento das amostras coletadas													
Aquisição de materiais consumíveis para a realização das análises													
Treinamento nos equipamentos e elaboração de Instruções de Trabalho (ITs)													
Ajuste das condições de preparo de amostras e dos parâmetros analíticos instrumentais													
Início das análises de amostras coletadas													
Avaliação preliminar comparativa entre as técnicas de ultrassom e extração acelerada por solvente													



Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Validação dos métodos e avaliação dos parâmetros de mérito													
Relatório de validação													
Análise das amostras													
Relatório parcial com os resultados obtidos													
Tratamento dos dados aplicando-se ferramentas quimiométricas													
Relatório final com todas as atividades envolvidas no subprojeto, resultados obtidos, discussões e conclusões, o qual deverá conter o mapa amostral com o perfil de distribuição dos compostos orgânicos nas águas subterrâneas georreferenciadas da Bacia do Rio Paraopeba													



## 6. EQUIPE

A vigência do projeto será de treze meses. Diante do grande volume de amostras e, conseqüentemente, do grande volume de dados que será gerado, dimensionou-se a equipe para que todo o trabalho seja cumprido no prazo (Tabela 2). Deve-se enfatizar que os pesquisadores que constituem a equipe têm grande experiência com os temas envolvidos na proposta, como pode ser verificado nos respectivos CV Lattes. Isso garante que a equipe tem muita experiência e, deste modo, está totalmente preparada para lidar com os problemas que certamente surgirão no transcorrer dos trabalhos. De forma resumida, os pesquisadores são especialistas nas seguintes áreas: Rodinei Augusti e Adriana Nori de Macedo (espectrometria de massas), Helvécio Costa Menezes (cromatografia gasosa e análises ambientais), Ricardo Mathias Orlando (cromatografia líquida, extração em fase sólida e análises ambientais) e Mariana Ramos de Almeida (tratamento de dados e quimiometria).



**Tabela 2.** Equipe de trabalho do projeto.

Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Prof. Dr. Rodinei Augusti ( <a href="http://lattes.cnpq.br/3784094744916006">http://lattes.cnpq.br/3784094744916006</a> )	P1	Coordenação da proposta e das compras, contratação de serviços de terceiros, elaboração de protocolos, elaboração de relatórios, instalação do equipamento UHPLC-HRMS, treinamento da equipe, análise no modo <i>full scan</i> para detectar os compostos descritos nas Resoluções CONAMA 357 e 454, análise <i>untarget</i> das amostras para detecção dos compostos não contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454. Produzir informações sobre o subprojeto que serão publicadas no site da Plataforma Brumadinho e receber demandas externas.	4
Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8138054200128314">http://lattes.cnpq.br/8138054200128314</a> )	P2	Treinamento de equipe, elaboração de relatórios, instalação do equipamento de UHPLC-2D-MS/MS (bidimensional de alta sensibilidade), treinamento da equipe, análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos das Resoluções CONAMA 357 e 454.	4
Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8501096347724709">http://lattes.cnpq.br/8501096347724709</a> )	P2	Coordenação de compras, elaboração de relatórios, instalação do equipamento de GC-MS/MS de alta sensibilidade. Orientação para implementar e executar os protocolos de análise, acompanhamento das determinações quantitativas das amostras, avaliação e discussão dos resultados obtidos. Acompanhamento da equipe, análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos das Resoluções CONAMA 357 e 454.	2
Profa. Dra. Mariana Ramos de Almeida ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6690913086860156">http://lattes.cnpq.br/6690913086860156</a> )	P2	Coordenação de compras, treinamento no equipamento de GC-MS/MS, preparo e análise das amostras para determinação quantitativa dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, elaboração de relatórios, tratamento dos dados obtidos pelas análises <i>target</i> e <i>untarget</i> ,	4



Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
		aplicação das ferramentas quimiométricas.	
Profa. Dra. Adriana Nori de Macedo ( <a href="http://lattes.cnpq.br/1346159798306897">http://lattes.cnpq.br/1346159798306897</a> )	P2	Acompanhamento da instalação do equipamento de UHPLC-HRMS (alta resolução), criação de protocolos de utilização e manutenção do UHPLC-HRMS, treinamento da equipe que fará uso desse equipamento, desenvolvimento do método a ser utilizado nas análises de varredura das amostras para detecção dos compostos não contemplados na lista das Resoluções CONAMA 357 e 454, acompanhamento dessas análises e do processamento de dados envolvido.	4
Dra. Cyntia Cabral Ribeiro ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6380243529395782">http://lattes.cnpq.br/6380243529395782</a> )	P2	Planejamento, organização e execução do desenvolvimento e validações dos métodos analíticos empregando LC-2D-MS/MS, LC-HR-MS/MS e GC-MS/MS além das análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	35
Msc. Millena Christie Ferreira Avelar ( <a href="http://lattes.cnpq.br/8190355591231615">http://lattes.cnpq.br/8190355591231615</a> )	P5	Recebimento das amostras, preparo de soluções, calibração de equipamentos, preparo das amostras de água superficial e sedimento. Implantação e validação de métodos target e untarget para a detecção dos compostos orgânicos. Treinamento nos equipamentos de UHPLC-HRMS, UHPLC-2D-MS/MS e GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	20



Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Msc. Juliana Almeida Baratta ( <a href="http://lattes.cnpq.br/5701065454270734">http://lattes.cnpq.br/5701065454270734</a> )	P5	Montar protocolos de rastreabilidade das amostras. Produzir informações e conteúdos sobre o subprojeto que serão publicadas no site da Plataforma Brumadinho. Tratamento, compilação dos dados e elaboração de relatórios. Realizar análise de amostras e dar apoio no desenvolvimento dos métodos analíticos especialmente na elaboração dos documentos de análise.	35
Marina Caneschi de Freitas ( <a href="http://lattes.cnpq.br/4981845613241792">http://lattes.cnpq.br/4981845613241792</a> )Msc.	P5	Recebimento das amostras, preparo de soluções, calibração de equipamentos, preparo das amostras de água superficial e sedimento por CF-SPME. Implantação e validação de métodos <i>target</i> para a detecção dos compostos orgânicos voláteis. Treinamento no equipamento GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454. Adequação do laboratório às normas ISO 17.025.	8
José Messias Gomes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/9384120272737724">http://lattes.cnpq.br/9384120272737724</a> )			10
Bel. Nathália de Oliveira Melo ( <a href="http://lattes.cnpq.br/2425672336077941">http://lattes.cnpq.br/2425672336077941</a> )	P6	Recebimento das amostras, limpeza de frascos, lavagem de materiais, preparo de soluções, calibração de equipamentos, etiquetagem de frascos, preparo das amostras de água superficial e sedimento. Treinamento nos equipamentos de UHPLC-HRMS, UHPLC-2D-MS/MS e GC-MS/MS, análise das amostras para determinação quantitativa e/ou varredura	20



Nome	Categoria da Bolsa	Atividades	Carga Horária Semanal (h)
Bel. Júlia Célia Lima Gomes ( <a href="http://lattes.cnpq.br/6093575709375190">http://lattes.cnpq.br/6093575709375190</a> )		dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.	



## 7. ORÇAMENTOS

A equipe de professores desse projeto é composta por especialistas nas diferentes técnicas instrumentais (cromatografias líquida e gasosa, além de espectrometria de massas), técnicas de preparo de amostras (extração em fase sólida, microextração em fase sólida e extração sólido-líquido) e validação e tratamento estatístico de dados. Esse conhecimento faz com que esse grupo de professores consiga estimar com bastante confiança a demanda de trabalho e de recursos que despenderá esse projeto. Além de todos os professores-doutores, uma maior, e ainda mais qualificada equipe técnica, precisará atuar para atender à grande demanda, equipe essa que garantirá a qualidade e confiabilidade das análises. A equipe de execução da presente proposta é composta por:

- ✓ Uma doutora farmacêutica na área de cromatografia e preparo de amostras (Cyntia Cabral Ribeiro), com experiência profissional em laboratório acreditado na norma ISO 17.025 e que trabalhou como responsável técnico em uma rotina de análise com demanda superior a 1.500 amostras/dia;
- ✓ Uma mestre farmacêutica na área de qualidade (Juliana Almeida Baratta), com experiência profissional em garantia da qualidade em laboratórios certificados com ISO 17.025 e membro pertencente à Rede Metrológica de Minas Gerais;
- ✓ Três mestres em Química Analítica (Millena Christie Ferreira Avelar, José Messias Gomes e Marina Caneschi de Freitas) e dois bacharéis em Química Tecnológica (Júlia Célia Lima Gomes e Nathália de Oliveira Melo), todos com experiência acadêmica em preparo de amostras, cromatografia e espectrometria de massas. Essas duas últimas terão um papel fundamental, pois atuarão no apoio em todas as etapas das análises desenvolvidas no laboratório. O orçamento consolidado detalhado previsto para todos os compostos listados no Anexo 1 está descrito na Tabela 5.



**Tabela 3.** Despesas com recursos humanos.

<b>Integrante da equipe</b>	<b>Carga Horária Semanal (horas)</b>	<b>Quantidade de Meses</b>	<b>Valor da Bolsa Mensal (R\$)</b>	<b>Valor Total da Bolsa (R\$)</b>
Prof. Dr. Rodinei Augusti	4	13	4.933,39	64.134,07
Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando*	4	10,5	4.686,72	49.210,56
Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes	2	13	2.343,36	30.463,68
Profa. Dra. Mariana Ramos de Almeida*	4	11,5	4.686,72	53.897,28
Profa. Dra. Adriana Nori de Macedo	4	13	4.686,72	60.927,36
Dra. Cyntia Cabral Ribeiro	35	13	8.201,75	106.622,75
MSc. Millena Christie Ferreira Avelar	20	13	3.946,71	51.307,23
MSc. Juliana Almeida Baratta	35	13	6.906,74	89.787,65
MSc. Marina Caneschi de Freitas	8	7	1.578,68	11.050,76
MSc. José Messias Gomes	10	13	1.973,35	25.653,62
BSc. Nathália de Oliveira Melo	20	13	3.700,04	48.100,52
BSc. Júlia Célia Lima Gomes	20	13	3.700,04	48.100,52
<b>Total</b>				<b>639.256,00</b>

Pesquisadores que compõem outras equipes e com cargas horárias que poderiam exceder o máximo de 8 horas semanais e, por esse motivo, tiveram o número de bolsas reduzido. Os demais participantes não apresentam problemas em relação à carga horária máxima permitida.



**Tabela 4.** Materiais de consumo e despesas com serviços de terceiros para o desenvolvimento experimental do projeto.

Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Seringas de 3 mL	10 caixas com 100 unidades cada	40,00	400,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Seringas de 1 mL	10 caixas com 100 unidades cada	40,00	400,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Filtros de 0,45 µm	600 unidades	5,00	3.000,00	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Luvras nitrílicas	20 caixas	35,90	718,00	Manipulação de frascos e soluções em laboratório
Reagentes auxiliares: ácido fórmico, hidróxido de amônio, ácido acético	1 L de cada	500,00	1.500,00	Preservante para as amostras, solventes e reagentes para preparo de fase móvel para UHPLC
Micropipetas de volumes variados <sup>a</sup>	6	500,00	3.000,00	Preparação das soluções dos padrões
Ponteiras para micropipetas	10 pacotes com 1000 unidades cada	50,00	500,00	Preparação das soluções dos padrões



Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Padrões analíticos dos compostos das listas das Resoluções CONAMA 357 e 454 (Anexo 1) que serão quantificados por cromatografia a líquido	10	700,00	7.000,00	Análise dos compostos listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 por cromatografia líquida
Padrões analíticos dos compostos das listas das Resoluções CONAMA 357 e 454 (Anexo 1) que serão quantificados por cromatografia a gás	30	400,00	12.000,00	Análise dos compostos listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454 por cromatografia gasosa
Contratação de laboratórios externos acreditados para realizar análises comprobatórias <sup>b</sup>	60 amostras	750,00	45.000,00	Realização de análises por laboratórios acreditados para verificar a consistência das análises realizadas no CRA
Serviços de calibração	2	1.000,00	2.000,00	Realização de calibração de pipetas e balança analítica por laboratórios credenciados pela RBC
Participação em ensaios de proficiência	3	1.000,00	3.000,00	Avaliação do desempenho do laboratório nas análises realizadas
Materiais de referência para sedimentos	2	1.000,00	2.000,00	Avaliação do desempenho do laboratório nas análises realizadas e manutenção da rastreabilidade



Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
				metrológica
Colunas de cromatografia gasosa	3	4.825,00	14.475,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Colunas de SPE online para análise por UPLC-2D-MS/MS	3	5.000,00	15.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Cartuchos de extração em fase sólida para análises por GC-MS/MS	30 caixas com 30 unidades cada	494,07	14.822,10	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Filtro de seringa de PVDF (0,22 µm)	8 pacotes com 100 unidades cada	424,79	3.398,32	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Filtro de seringa de PTFE (0,22 µm)	10 pacotes com 100 unidades cada	285,85	2.858,5	Filtração das amostras de água superficial e sedimento
Acetonitrila grau LC	15 frascos de 4 L	356,00	5.340,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Metanol grau LC	3 frascos de 20 L	3.192,00	9.576,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento



Item	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Descrição
Acetona grau LC	1 frasco de 6 L	1.700,00	1.700,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Tetrahidrofurano grau LC	1 frasco de 2,5 L	891,00	891,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Acetato de etila grau LC	2 frascos de 4 L	2.000,00	4.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Cloreto de metileno grau LC	1 frasco de 6 L	1.639,00	1.639,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Gás Hélio 5.0	10 cilindros	1.800,00	18.000,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
Gás Nitrogênio	2 cilindros	1.200,00	2.400,00	Análise das amostras de água superficial e sedimento
<b>TOTAL</b>			<b>174.617,92</b>	

<sup>a</sup> Itens duráveis que serão utilizados em outros projetos associados aos equipamentos e laboratórios; <sup>b</sup> Previsão de um adicional de 10% no número de testes a serem realizados, o qual poderá ser utilizado para reanálise das amostras.



**Tabela 5.** Orçamento consolidado do projeto considerando as taxas administrativas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto de Ciências Exatas (ICEx), e Departamento de Química (DQ).

<b>Descrição</b>	<b>Valor (R\$)</b>
Material de consumo	<b>174.617,92</b>
Bolsas/ recursos humanos	<b>639.256,00</b>
<b>Sub-total 1</b>	<b>813.873,92</b>
Taxa UFMG (2%)	18.497,13
Taxa ICEX (2%)	18.497,13
Taxa DQ (8%)	73.988,54
<b>Sub-total 2</b>	<b>110.982,81</b>
<b>CUSTO TOTAL (Sub-total 1 + 2)</b>	<b>922.811,27</b>



## 8. PLANO DE TRABALHO DOS BOLSISTAS

**Nome:** Rodinei Augusti

**Nível da Bolsa:** P1 (Professor Pesquisador/ Extensionista Sênior)

### 1. Introdução

O trabalho do bolsista será em jornada de 4 (quatro) horas semanais de atividades de acordo com cronograma, tendo a função de coordenar a proposta.

### 2. Objetivos

- ✓ Coordenar os trabalhos de toda equipe técnica, sendo responsável pelos resultados oriundos das análises;
- ✓ Ser responsável pela elaboração dos relatórios técnicos;
- ✓ Organizar reuniões entre os membros da equipe visando o bom andamento dos trabalhos.
- ✓ Produzir informações sobre o projeto que serão publicadas no site da Plataforma Brumadinho e receber demandas externas.

### 3. Metodologia Resumida

A coordenação da presente proposta será conduzida de modo através de um acompanhamento diário das atividades do laboratório, bem como de reuniões semanais, quando os resultados obtidos e as dificuldades enfrentadas serão expostos e discutidos.

### 4. Cronograma de Atividades

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Coordenação dos trabalhos da equipe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Validação dos ensaios			x	x	x								
Discussões com os membros da equipe técnica		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Ricardo Mathias Orlando

**Nível da Bolsa:** P2 (Professor Pesquisador/ Extensionista Doutor)

### **1. Introdução**

O Professor Pesquisador terá participação em todas as etapas técnicas e científicas do subprojeto incluindo: a elaboração do plano de otimização dos parâmetros instrumentais de análise; plano de otimização das técnicas de preparo de amostras em especial a extração em fase sólida e ultrassom. Também irá trabalhar na supervisão e coordenação dos trabalhos dos bolsistas, interpretação dos resultados obtidos de otimização, validação e análise das amostras além da elaboração dos relatórios.

### **2. Objetivos**

- ✓ Orientar os trabalhos da equipe técnica desde o preparo das soluções de padrões, preparo de amostras fortificadas, validação dos métodos analíticos, coleta, recebimento, armazenamento e análise das amostras coletadas;
- ✓ Contribuir na elaboração dos relatórios técnicos solicitados pelo comitê técnico científico;
- ✓ Contribuir no gerenciamento dos recursos disponíveis (humanos, técnicos e financeiros) buscando manter a segurança do laboratório, o rigor analítico e a agilidade no cumprimento das etapas do projeto;
- ✓ Participar, quando solicitado, das reuniões e audiências para dar quaisquer esclarecimentos adicionais;
- ✓ Realizar avaliações e discussões científicas semanais com a equipe técnica do subprojeto visando contribuir com o mais profundo e atualizado conhecimento analítico disponível.

### **3. Metodologia Resumida**

As metodologias para extração dos analitos serão três: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), emprego da extração em fase sólida (SPE) *on-line* (segunda dimensão) (analitos *target*) com o modo UPLC-2D-MS/MS, além da *SPE-off-line* com cartuchos descartáveis tanto para as técnicas de GC-MS/MS (analitos *target*) como para a LC-HRMS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida como: volume de amostra, tipo de sorvente, pH, solvente de



elução, etc serão avaliados e otimizados para maximizar a resposta analítica e eliminar interferentes. Parâmetros para a extração dos analitos das amostras de sedimento como: tempo, potencial e solventes serão otimizados para o ultrassom ou para o sistema de extração acelerada serão otimizados. Parâmetros dos equipamentos como: fase móvel, gradiente, modo positivo, negativo, ESI versus APCI, voltagem do capilar, voltagem do cone, etc também serão otimizados. As análises dos compostos orgânicos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-Exactive Orbitrap (Thermo Scientific). Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.

#### 4. Cronograma de Atividades

O trabalho do Professor Pesquisador será em jornada de 4 (quatro) horas semanais de acordo com cronograma a seguir.

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Orientação da equipe técnica nas etapas básicas do projeto (preparo de soluções, elaboração e aplicação de cartas controle, etc)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Orientação da equipe técnica e avaliação dos resultados da otimização das condições de SPE <i>off-line</i> , SPE <i>on-line</i> , injeção	x	x	x	x	x								



Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
direta, e extração por ultrassom e acelerada por solvente													
Orientação da equipe técnica e avaliação dos resultados da otimização das condições instrumentais (LC-MS/MS e GC-MS/MS)			x	x	x								
Orientação da equipe técnica e avaliação dos resultados de validação dos métodos segundo os parâmetros do Guia da Validação do INMETRO					x	x	x						
Orientação da equipe técnica na etapa de recebimento de amostras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Orientação da equipe técnica na etapa de análise das amostras					x	x	x	x	x	x	x	x	
Tratamentos estatísticos e incertezas									x	x	x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Helvécio Costa Menezes

**Nível da Bolsa:** P2 (Professor Pesquisador/Extensionista Doutor)

### **1. Introdução**

O trabalho do bolsista será em jornada de 2 (duas) horas semanais de atividades de acordo com cronograma.

### **2. Objetivos**

- ✓ Supervisionar compras;
- ✓ Acompanhar instalação e operação do equipamento GC-MS/MS;
- ✓ Orientar as etapas de otimização das condições para extração e análise dos compostos orgânicos (*target*) por SPE e HS;
- ✓ Supervisionar a validação dos métodos GC-MS/MS para os compostos orgânicos contemplados nas Resoluções CONAMA 357e 454;
- ✓ Supervisionar as análises das amostras para os compostos orgânicos contemplados nas Resoluções CONAMA 357e 454;
- ✓ Orientar no tratamento dos dados;
- ✓ Supervisionar a elaboração dos relatórios parciais e final.

### **3. Metodologia Resumida**

As orientações e supervisões serão feitas mediante reuniões periódicas ou de acordo com eventuais necessidades. Os horários das reuniões periódicas serão predefinidos com a equipe. Os métodos GC-MS/MS que serão implementados para análise dos compostos orgânicos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454, serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.



#### 4. Cronograma de Atividades

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Instalação e treinamentos nos equipamentos	x	x	x	x									
Compras			x	x	x	x	x	x					
Otimização das condições da extração SPE		x	x										
Otimização as condições do GC-MS/MS		x	x	x	x								
Validação do método SPE-GC-MS/MS e HS-GC-MS/MS			x	x	x	x							
Análise das amostras							x	x	x	x	x	x	
Tratamento dos dados									x	x	x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Mariana Ramos de Almeida

**Nível da Bolsa:** P2 (Professor Pesquisador/Extensionista Doutor)

## 1. Introdução

A bolsista estará envolvida na coordenação de compras, treinamento no equipamento GC-MS/MS, no preparo e análise das amostras de água superficial e sedimentos para determinação quantitativa dos compostos contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454; no planejamento e otimização das condições de preparo de amostra dos sedimentos; na validação dos métodos; no tratamento dos dados obtidos pelas análises *target* e *untarget*, aplicação das ferramentas quimiométricas. e elaboração dos relatórios parciais e de validação.

## 2. Objetivos

- ✓ Aquisição de materiais consumíveis para a realização das análises;
- ✓ Elaborar Instruções de Trabalho (IT);
- ✓ Conduzir planejamentos experimentais para otimizar as condições de preparo de amostras das águas superficiais e dos sedimentos;
- ✓ Criar planilha de validação para os métodos (*target*) GC-MS/MS e LC-2D-MS/MS para determinação quantitativa dos compostos contemplados na Resolução CONAMA 357 e 454 segundo os parâmetros do guia de validação do INMETRO;
- ✓ Analisar as amostras de água superficial e de sedimento para determinação quantitativa dos compostos contemplados neste projeto para a Resolução CONAMA 357 e 454 empregando GC-MS/MS;
- ✓ Realizar os tratamentos estatísticos e cálculos para propagação de incertezas para os analitos *target*;
- ✓ Fazer o tratamento dos dados das análises *untarget* empregando estratégias quimiométricas para identificação dos compostos orgânicos contemplados na Resolução CONAMA 357 e 454 e outros nas amostras de água superficial e de sedimento.
- ✓ Elaborar relatórios de validação;
- ✓ Elaborar relatórios parciais com os resultados obtidos.



### 3. Metodologia Resumida

As análises dos compostos orgânicos contemplados na Resolução CONAMA 357 e 454 e presentes nas amostras de água superficial e de sedimentos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-Exactive Orbitrap (Thermo Scientific).

Para a extração dos analitos das águas superficiais serão abordadas as extrações por SPE (*Solid Phase Extraction*) e SPME (*Solid Phase Microextraction*). A otimização dos parâmetros de extração, como volume de amostra, tipo e volume do solvente de eluição, pH da amostra e adição de sais será feita empregando métodos estatísticos de planejamento de experimentos do tipo fatorial completo e fracionário. A aplicação do planejamento experimental permitirá obter as melhores condições de extração para os analitos a serem analisados.

Para o preparo das amostras dos sedimentos duas técnicas serão avaliadas, a extração com ultrassom e a extração acelerada por solvente, será realizado um teste preliminar de adição e recuperação para verificar qual técnica apresenta melhor desempenho. Após a escolha da técnica, métodos de planejamento de experimentos serão empregados para otimizar as condições de extração.

Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado no guia de validação do INMETRO. Para as análises *untarget*, a grande quantidade de dados gerados requer a implementação de tratamento dos dados pós-aquisição, antes da etapa de identificação. Nessa etapa, os dados serão processados usando o *software* do equipamento (Xcalibur), e posteriormente serão realizadas análises quimiométricas (análises multivariadas).



#### 4. Cronograma de Atividades

Atividades	Meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Aquisição de materiais consumíveis para a realização das análises	x	x											
Elaboração de Instruções de Trabalho (ITs)	x	x											
Planejamento e otimização das condições de preparo de amostras das águas superficiais e dos sedimentos		x	x										
Validação dos métodos segundo os parâmetros do Guia da Validação do INMETRO		x	x										
Análise das amostras de água superficial e de sedimentos por GC-MS/MS				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tratamentos estatísticos das análises <i>target</i> e <i>untarget</i>										x	x	x	x
Elaboração de relatórios de validação			x	x									
Elaboração de relatórios parciais						x	x						
Supervisão dos bolsistas P6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Adriana Nori de Macedo

**Nível da Bolsa:** P2 (Professor Pesquisador/ Extensionista Doutor).

## 1. Introdução

A bolsista terá participação em todas as etapas do processo analítico de determinação dos compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454 previsto neste projeto. As etapas do processo que a bolsista será envolvida incluem: treinamento nos equipamentos e elaboração de Instruções de Trabalho (ITs), ajuste das condições de preparo de amostras e dos parâmetros analíticos instrumentais, validação dos métodos, preparo e análise das amostras, tratamento estatístico e elaboração de relatórios.

## 2. Objetivos

- ✓ Realizar treinamento no LC-HRMS e elaborar Instruções de Trabalho (ITs) para utilização, calibração e manutenção desse equipamento;
- ✓ Planejar e supervisionar o desenvolvimento dos métodos *untarget* para detecção de compostos não contemplados nas Resoluções CONAMA 357 e 454;
- ✓ Acompanhar o preparo de amostras e as análises *untarget* por LC-HRMS das amostras envolvidas no estudo;
- ✓ Supervisionar o processamento dos dados adquiridos nessas análises e seu tratamento estatístico;
- ✓ Elaborar relatórios parciais e finais com os resultados obtidos.

## 3. Metodologia Resumida

As metodologias para extração dos analitos serão três: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), extração em fase sólida (SPE) *on-line* (analitos *target*) por UPLC-2D-MS/MS e SPE-*off-line* com cartuchos descartáveis para as técnicas de GC-MS (analitos *target*) e LC-HRMS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida serão avaliados e ajustados para maximizar a resposta analítica e evitar interferentes. O preparo das amostras de sedimento será avaliado utilizando extração por ultrassom e o sistema de extração acelerada, sendo os parâmetros da extração também otimizados para obter a melhor resposta analítica e evitar interferentes. Parâmetros dos instrumentais dos equipamentos de GC-MS, LC-



MS/MS e LC-HRMS também serão otimizados. Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO. Os resultados obtidos nas análises *target* serão submetidos a tratamento estatístico e cálculos para propagação de incerteza, enquanto dados das análises *untarget* serão processados para avaliar a possível presença de compostos não listados nas Resoluções CONAMA 357 e 454.

#### 4. Cronograma de Atividades

O trabalho da bolsista será em jornada de 4 (quatro) horas semanais de atividades presenciais de acordo com cronograma a seguir.

Atividades	Meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Treinamento no LC-HRMS e elaboração de Instruções de Trabalho para operação,	x	x	x	x									
Planejamento e supervisão do desenvolvimento dos métodos <i>untarget</i>	x	x	x	x									
Acompanhamento do preparo de amostras e das análises <i>untarget</i> por LC-HRMS das amostras envolvidas no estudo		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
Supervisão do processamento dos dados adquiridos nas análises <i>untarget</i> e tratamento estatístico		x	x	x	x	x	x	x	x				
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Cyntia Cabral Ribeiro

**Nível da Bolsa:** P2 (Professor Pesquisador/ Extensionista Doutor)

## 1. Introdução

O bolsista terá participação em todas as etapas do processo analítico de determinação dos compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454 previsto neste projeto. As etapas do processo que o bolsista será envolvido são: otimização das condições instrumentais de análise e de preparo de amostra, validação dos métodos, análise das amostras, tratamento estatístico.

## 2. Objetivos

- ✓ Preparar soluções e amostras para as análises por GC-MS/MS, LC-MS/MS, LC-HR-MS/MS,;
- ✓ Otimizar as condições instrumentais de análise: condições cromatográficas, de ionização, fragmentação, *etc*;
- ✓ Otimizar as condições de preparo de amostras: para as amostras de águas superficiais otimizar os parâmetros de extração em fase sólida *off-line* com cartuchos descartáveis (volume de amostra, pH, adição de sais, solvente de eluição, *etc*); parâmetros de extração *on-line* para UPLC 2D (volume de amostra, solvente de limpeza, vazão, *etc*); para as amostras de sedimento otimizar as condições de extração por ultrassom e extração acelerada por solvente.
- ✓ Validar os métodos SPE-GC-MS/MS e LC-2D-MS/MS para os compostos orgânicos alvo (*target*) contemplados no projeto segundo os parâmetros do guia de validação do INMETRO;
- ✓ Analisar as amostras de água superficial e sedimento para os compostos contemplados no projeto;
- ✓ Aplicar as amostras de água subterrânea estratégias varredura (*untarget*) empregando a técnica de SPE-LC-HR-MS/MS e ferramentas quimiométricas;
- ✓ Fazer tratamentos estatísticos e cálculos para propagação de incertezas para os analitos *target*;
- ✓ Elaborar relatórios parciais com os resultados obtidos.



### 3. Metodologia Resumida

As metodologias para extração dos analitos serão três: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), emprego da extração em fase sólida (SPE) *on-line* (segunda dimensão) (analitos *target*) com o modo UPLC-2D-MS/MS, além da *SPE-off-line* com cartuchos descartáveis tanto para as técnicas de GC-MS/MS (analitos *target*) como para a LC-HR-MS/MS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida como: volume de amostra, tipo de sorvente, pH, solvente de eluição, *etc* serão avaliados e otimizados para maximizar a resposta analítica e eliminar interferentes. Parâmetros para a extração dos analitos das amostras de sedimento como: tempo, potencial e solventes serão otimizados para o ultrassom ou para o sistema de extração acelerada serão otimizados. Parâmetros dos equipamentos como: fase móvel, gradiente, modo positivo, negativo, ESI *versus* APCI, voltagem do capilar, voltagem do cone, *etc* também serão otimizados. As análises dos compostos orgânicos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-ExactiveOrbitrap (ThermoScientific). Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.



#### 4. Cronograma de Atividades

O trabalho do bolsista será em jornada de 35 (trinta e cinco) horas semanais de atividades presenciais de acordo com cronograma a seguir. Todas essas etapas serão supervisionadas pelos professores pesquisadores.

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Preparo de soluções, elaboração e aplicação de cartas controle	x	x	x	x	x	x							
Otimização das condições de SPE <i>off-line</i> , SPE <i>on-line</i> , injeção direta, e extração por ultrassom e acelerada por solvente	x	x	x	x									
Otimização das condições do LC-MS/MS e GC-MS/MS				x	x	x							
Validação dos métodos segundo os parâmetros do Guia da Validação do INMETRO				x	x								
Recebimento de amostras		x	x	x	x	x							
Análise das amostras				x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Tratamentos estatísticos e incertezas											x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Millena Christie Ferreira Avelar

**Nível da Bolsa:** P5 (Professor Pesquisador/ Extensionista ou Técnico Mestre).

## 1. Introdução

O bolsista terá participação em todas as etapas do processo analítico de determinação dos compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454 previsto neste projeto. As etapas do processo que o bolsista será envolvido são: otimização das condições instrumentais de análise e de preparo de amostra, validação dos métodos, análise das amostras, tratamento estatístico.

## 2. Objetivos

- ✓ Preparar soluções e amostras para as análises por GC-MS/MS, LC-MS/MS, LC-HR-MS/MS,;
- ✓ Otimizar as condições instrumentais de análise: condições cromatográficas, de ionização, fragmentação, *etc*;
- ✓ Otimizar as condições de preparo de amostras: para as amostras de águas superficiais otimizar os parâmetros de extração em fase sólida *off-line* com cartuchos descartáveis (volume de amostra, pH, adição de sais, solvente de eluição, *etc*); parâmetros de extração *on-line* para UPLC 2D (volume de amostra, solvente de limpeza, vazão, *etc*); para as amostras de sedimento otimizar as condições de extração por ultrassom e extração acelerada por solvente.
- ✓ Validar os métodos SPE-GC-MS/MS e LC-2D-MS/MS para os compostos orgânicos alvo (*target*) contemplados no projeto segundo os parâmetros do guia de validação do INMETRO;
- ✓ Analisar as amostras de água superficial e sedimentopara os compostos contemplados no projeto;
- ✓ Aplicar as amostras de água subterrânea estratégias varredura (*untarget*) empregando a técnica de SPE-LC-HR-MS/MS e ferramentas quimiométricas;
- ✓ Fazer tratamentos estatísticos e cálculos para propagação de incertezas para os analitos *target*;
- ✓ Elaborar relatórios parciais com os resultados obtidos.



### 3. Metodologia Resumida

As metodologias para extração dos analitos serão três: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), emprego da extração em fase sólida (SPE) *on-line* (segunda dimensão) (analitos *target*) com o modo UPLC-2D-MS/MS, além da *SPE-off-line* com cartuchos descartáveis tanto para as técnicas de GC-MS/MS (analitos *target*) como para a LC-HR-MS/MS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida como: volume de amostra, tipo de sorvente, pH, solvente de eluição, *etc* serão avaliados e otimizados para maximizar a resposta analítica e eliminar interferentes. Parâmetros para a extração dos analitos das amostras de sedimento como: tempo, potencial e solventes serão otimizados para o ultrassom ou para o sistema de extração acelerada serão otimizados. Parâmetros dos equipamentos como: fase móvel, gradiente, modo positivo, negativo, ESI *versus* APCI, voltagem do capilar, voltagem do cone, *etc* também serão otimizados. As análises dos compostos orgânicos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-Exactive Orbitrap (ThermoScientific). Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.



#### 4. Cronograma de Atividades

O trabalho do bolsista será em jornada de 20 (vinte) horas semanais de atividades presenciais de acordo com cronograma a seguir. Todas essas etapas serão supervisionadas pelos professores pesquisadores.

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Preparo de soluções, elaboração e aplicação de cartas controle	x	x	x	x	x	x							
Otimização das condições de SPE <i>off-line</i> , SPE <i>on-line</i> , injeção direta, e extração por ultrassom e acelerada por solvente.	x	x	x	x									
Otimização das condições do LC-MS/MS e GC-MS/MS				x	x	x							
Validação dos métodos segundo os parâmetros do Guia da Validação do INMETRO				x	x								
Recebimento de amostras		x	x	x	x	x							
Análise das amostras				x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Tratamentos estatísticos e incertezas											x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Juliana Almeida Baratta

**Nível da Bolsa:** P5 (Professor Pesquisador/ Extensionista ou Técnico Mestre).

## 1. Introdução

O bolsista terá participação em todas as etapas do processo analítico de determinação dos compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454 previsto neste projeto. As etapas do processo que o bolsista será especialmente envolvido são: documentação da otimização das condições instrumentais de análise e de preparo de amostra, validação dos métodos, análise das amostras, tratamento estatístico.

## 2. Objetivos

- ✓ Montar protocolos de rastreabilidade das amostras.
- ✓ Produzir informações e conteúdos sobre o subprojeto que serão publicadas no *site* da Plataforma Brumadinho.
- ✓ Tratamento, compilação dos dados e elaboração de relatórios.
- ✓ Realizar análise de amostras e dar apoio no desenvolvimento dos métodos analíticos especialmente na elaboração dos documentos de análise.
- ✓ Preparar soluções e amostras para as análises por GC-MS/MS, LC-MS/MS, LC-HR-MS/MS,;
- ✓ Otimizar as condições instrumentais de análise: condições cromatográficas, de ionização, fragmentação, *etc*;
- ✓ Otimizar as condições de preparo de amostras: para as amostras de águas superficiais otimizar os parâmetros de extração em fase sólida *off-line* com cartuchos descartáveis (volume de amostra, pH, adição de sais, solvente de eluição, *etc*); parâmetros de extração *on-line* para UPLC 2D (volume de amostra, solvente de limpeza, vazão, *etc*); para as amostras de sedimento otimizar as condições de extração por ultrassom e extração acelerada por solvente.
- ✓ Validar os métodos SPE-GC-MS/MS e LC-2D-MS/MS para os compostos orgânicos alvo (*target*) contemplados no projeto segundo os parâmetros do guia de validação do INMETRO;
- ✓ Analisar as amostras de água superficial e sedimento para os compostos contemplados no projeto;



### 3. Metodologia Resumida

As metodologias para extração dos analitos serão de três tipos: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), emprego da extração em fase sólida (SPE) *on-line* (segunda dimensão) (analitos *target*) com o modo UPLC-2D-MS/MS, além da *SPE-off-line* com cartuchos descartáveis tanto para as técnicas de GC-MS/MS (analitos *target*) como para a LC-HR-MS/MS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida como: volume de amostra, tipo de sorvente, pH, solvente de eluição, *etc* serão avaliados e otimizados para maximizar a resposta analítica e eliminar interferentes. Parâmetros para a extração dos analitos das amostras de sedimento como: tempo, potencial e solventes serão otimizados para o ultrassom ou para o sistema de extração acelerada serão otimizados. Parâmetros dos equipamentos como: fase móvel, gradiente, modo positivo, negativo, ESI *versus* APCI, voltagem do capilar, voltagem do cone, *etc* também serão otimizados. As análises dos compostos orgânicos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-ExactiveOrbitrap (ThermoScientific). Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.



#### 4. Cronograma de Atividades

O trabalho do bolsista será em jornada de 35 (trinta e cinco) horas semanais de atividades presenciais de acordo com cronograma a seguir. Todas essas etapas serão supervisionadas pelos professores pesquisadores.

Atividades	Mês												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Preparo de soluções, elaboração e aplicação de cartas controle	x	x	x	x	x	x							
Otimização das condições de SPE <i>off-line</i> , SPE <i>on-line</i> , injeção direta, e extração por ultrassom e acelerada por solvente. Elaboração do relatório da otimização.	x	x	x	x									
Otimização das condições do LC-MS/MS e GC-MS/MS				x	x	x							
Validação dos métodos segundo os parâmetros do Guia da Validação do INMETRO				x	x								
Recebimento de amostras		x	x	x	x	x							
Análise das amostras				x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Tratamentos estatísticos e incertezas											x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



**Nome:** Marina Caleschi de Freitas

**Nível da Bolsa:** P5 (Professor Pesquisador/ Extensionista ou Técnico Mestre).

## 1. Introdução

O bolsista terá participação em todas as etapas do processo analítico de determinação dos compostos orgânicos nas amostras de água superficial e sedimentos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 357 e 454 previsto neste projeto. As etapas do processo que o bolsista será envolvido são: otimização das condições instrumentais de análise e de preparo de amostra, validação dos métodos, análise das amostras, tratamento estatístico.

## 2. Objetivos

- ✓ Preparar soluções e amostras para as análises por GC-MS/MS, LC-MS/MS, LC-HR-MS/MS;
- ✓ Otimizar as condições instrumentais de análise: condições cromatográficas, de ionização, fragmentação, *etc*;
- ✓ Otimizar as condições de preparo de amostras: para as amostras de águas superficiais otimizar os parâmetros de extração em fase sólida *off-line* com cartuchos descartáveis (volume de amostra, pH, adição de sais, solvente de eluição, *etc*); parâmetros de extração *on-line* para UPLC 2D (volume de amostra, solvente de limpeza, vazão, *etc*); para as amostras de sedimento otimizar as condições de extração por ultrassom e extração acelerada por solvente.
- ✓ Validar os métodos SPE-GC-MS/MS e LC-2D-MS/MS para os compostos orgânicos alvo (*target*) contemplados no projeto segundo os parâmetros do guia de validação do INMETRO;
- ✓ Analisar as amostras de água superficial e sedimento para os compostos contemplados no projeto;
- ✓ Aplicar as amostras de água subterrânea estratégias varredura (*untarget*) empregando a técnica de SPE-LC-HR-MS/MS e ferramentas quimiométricas;
- ✓ Fazer tratamentos estatísticos e cálculos para propagação de incertezas para os analitos *target*;
- ✓ Elaborar relatórios parciais com os resultados obtidos.



### 3. Metodologia Resumida

As metodologias para extração dos analitos serão três: injeção direta no equipamento de UPLC-MS/MS (analitos *target*), emprego da extração em fase sólida (SPE) *on-line* (segunda dimensão) (analitos *target*) com o modo UPLC-2D-MS/MS, além da *SPE-off-line* com cartuchos descartáveis tanto para as técnicas de GC-MS/MS (analitos *target*) como para a LC-HR-MS/MS (varredura *untarget*). Diferentes parâmetros de extração em fase sólida como: volume de amostra, tipo de sorvente, pH, solvente de eluição, *etc* serão avaliados e otimizados para maximizar a resposta analítica e eliminar interferentes. Parâmetros para a extração dos analitos das amostras de sedimento como: tempo, potencial e solventes serão otimizados para o ultrassom ou para o sistema de extração acelerada serão otimizados. Parâmetros dos equipamentos como: fase móvel, gradiente, modo positivo, negativo, ESI *versus* APCI, voltagem do capilar, voltagem do cone, *etc* também serão otimizados. As análises dos compostos orgânicos serão realizadas nos seguintes equipamentos: cromatógrafo a gás (Agilent modelo Intuvo 9000) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo MS/MS (Agilent modelo 7010B); cromatógrafo a líquido UPLC ACQUITY UPLC I-Class FTN-I contendo o sistema *on-line* de extração em fase sólida BSM/BSM 2D PLUS acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo Xevo TQ-S micro (Waters); espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-Exactive Orbitrap (Thermo Scientific). Os métodos desenvolvidos serão validados de acordo com o que é preconizado pelo guia de validação do INMETRO.

