

## 1. Introdução

Devido à natureza onipresente da ampla gama de PFAS e aos baixos valores de referência de partes por trilhão, os protocolos de amostragem e análise exigem um nível elevado de rigor para evitar contaminação cruzada e alcançar níveis de exatidão e precisão necessários para fundamentar e justificar tomadas de decisões relacionadas a um projeto.

Esta ficha informativa resume informações sobre as ferramentas apropriadas de amostragem e métodos analíticos, ajudando a desenvolver um programa amostral e analítico específico por área de estudo para satisfazer os objetivos de qualidade de dados do projeto (DQOs – *Data Quality Objects*). Dados precisos e representativos são fundamentais para o desenvolvimento de um Modelo Conceitual de Área (MCA) válido e da remediação ambiental apropriada. Informações adicionais estão disponíveis no Documento de Orientação.

## 2 Amostragem

A amostragem realizada para determinar as concentrações de PFAS na água, solo, sedimento, ar, biota e outros meios é semelhante à de outros compostos químicos, mas com considerações e protocolos específicos adicionais. A amostragem de PFAS é diferente de outras amostragens, uma vez que:

- Os padrões de referência / limites regulatórios são incomumente baixos;
- Existe um potencial maior para contaminação cruzada da amostra;
- Equipamentos e materiais de amostragem normalmente usados para a coleta contêm ou podem conter PFAS.

Para lidar adequadamente com essas diferenças, devem ser empregados protocolos de amostragem específicos para PFAS. A orientação e os procedimentos de amostragem padronizados servem como base para esses protocolos. Equipamentos e suprimentos, seleção de frascos, preservação de amostras, transporte, armazenamento e prazos de validade, procedimentos de descontaminação e precauções durante a amostragem são algumas das áreas em que é necessária orientação específica referente às PFAS. Muitos programas já desenvolveram essas orientações e procedimentos, como por exemplo, USEPA (2015b), *Transport Canada* (2017) e MA DEP (2018b).

Algumas considerações específicas de cada matriz incluem:

- Amostragem de água subterrânea - deverá ser usado, sempre que possível, o material mais inerte possível na construção de poços (por exemplo, aço inoxidável e PEAD). Equipamentos específicos, instalados em poços existentes antes da amostragem (bombas, level-loggers, entre outros) devem ser cuidadosamente verificados para garantir que os mesmos estejam livres de PFAS;
- Amostragem de água superficial - visando evitar que essa matriz esteja sujeita à contaminação cruzada oriunda dos materiais de amostragem, a parte externa de todos os recipientes de amostra tampados deve ser enxaguada várias vezes com a água superficial que está sendo amostrada antes de encher os recipientes. Quando as condições *da área* exigirem, devem ser usadas técnicas de amostragem passivo (amostradores passivos, amostradores automáticos, entre outras);
- Amostragem de água intersticial (de poros) / amostragem simples - bombas peristálticas com tubos de silicone e PEAD são normalmente usadas, juntamente com amostradores do tipo *Push-Point*, dispositivos de observação de água intersticial ou piezômetros do tipo *Direct Push* (ex. Modelo Screen point);
- Amostragem de solo – assegurar que os materiais que entrarão em contato com amostras não tenham revestimentos que contenham PFAS. A homogeneização deve ser realizada no laboratório, não em campo, para diminuir o potencial de contaminação;

O ITRC desenvolveu uma série de fichas informativas que resumem a ciência recente e tecnologias emergentes referentes às PFAS. As informações apresentadas nesta ficha informativa e em outras sobre PFAS encontram-se descritas em maiores detalhes no ***PFAS Technical and Regulatory Guidance Document*** do ITRC (***Documento de Orientação***) (<https://pfas-1.itrcweb.org/>).

Essa ficha informativa descreve os métodos usados para avaliar as substâncias PFAS no meio ambiente, incluindo:

- precauções na amostragem
- métodos analíticos laboratoriais
- avaliação de dados

# Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

- Amostragem de peixes - estudos mostram que a maioria das PFAS em peixes é armazenada nos órgãos, não em tecido muscular (Martin et al. 2004; Yamada et al. 2014). A comunicação dos objetivos do projeto ao laboratório é importante antes de iniciar os trabalhos de campo, a fim de determinar a quantidade e a qualidade necessária do tecido, os requisitos de manuseio de peixes, a preparação de amostras de laboratório (incluindo amostras de peixes individuais ou compostas e preparação de peixes inteiros ou de filés) e requisitos de embalagem e transporte.

## Equipamentos e Suprimentos

Muitos materiais (por exemplo, *bailers*, tubos, fitas adesivas, etiquetas, luvas) usados durante um estudo ambiental podem conter PFAS. Há pouca pesquisa ou guias publicados sobre como determinados materiais utilizados por equipes de campo podem afetar resultados (Denly et al. 2019; Rodowa et al. 2020). Existem duas subcategorias de materiais usados em uma área sob investigação; aqueles que entram em contato direto com a amostra e os materiais que não entram em contato. Recomenda-se, quando possível, excluir materiais conhecidos por conter PFAS, como por exemplo, os que contêm politetrafluoretileno (PTFE); porém, apenas os materiais que dentro da categoria que entram em contato têm potencial de causar contaminação da amostra. As fichas de informações de segurança de produtos químicos (FISPQs) dos materiais devem ser revisadas antes da escolha dos materiais que serão usados. Aida que a FISPQ não liste nenhuma substância PFAS, as mesmas ainda podem estar presentes, pois as PFAS podem ter sido usadas, não como componente do material em si, mas no processo de fabricação. Quando equipamentos e suprimentos contendo PFAS não puderem ser eliminados, os brancos de equipamento serão usados para verificar e quantificar a contribuição de contaminantes em equipamentos nas amostras. Nessas situações, um programa completo de QA/QC (*Quality Assurance/Quality Control*) torna-se ainda mais importante. A coleta e análise de amostras de controle de qualidade (QC), como brancos de campo, brancos de equipamento e duplicatas de campo, são importantes para avaliação de PFAS devido aos limites de detecção serem muito baixos e ao amplo uso comercial (histórico e atual) de produtos contendo PFAS.

## Seleção de Frascos, Preservação de Amostras, Envio, Armazenamento e Prazos de Validade

Os requisitos referentes a frascos, preservação, transporte, armazenamento e prazos de validade para amostras de água potável estão incluídos nos Métodos USEPA 537.1 (Shoemaker e Tettenhorst 2020) e 533 (USEPA 2019f). Até o momento, a USEPA não disponibilizou nenhum método analítico para outras matrizes ambientais além de água potável. Dependendo do método analítico usado ou programa (por exemplo, estadual, municipal ou de outra regulamentação), os requisitos para matrizes ambientais, além de água potável, podem variar. Por exemplo, garrafas de polipropileno ou polietileno de alta densidade (PEAD) com tampas plásticas sem revestimento interno são normalmente usadas para todas as outras matrizes ambientais (USDOD EDQW 2017). Até que informações adicionais sejam disponibilizadas, os requisitos quanto à preservação térmica, transporte, armazenamento e prazos de validade estabelecidos nos métodos da USEPA para água potável devem ser considerados para todas as outras matrizes ambientais, com exceção de amostras de biota. No caso de amostras biológicas (por exemplo, vegetação, peixes), elas devem ser congeladas para limitar o crescimento microbiano até que a preparação da amostra seja realizada em laboratório.

## Procedimentos de Descontaminação

Quando possível, recomenda-se a utilização de equipamentos de amostragem de campo dedicados ou de uso único. Quando são usados equipamentos não dedicados em vários locais de amostragem, incluindo equipamentos auxiliares, (ex.: medidores de interface óleo/água) como indicadores de nível de água, é necessário realizar uma limpeza completa entre cada uso. Estes suprimentos associados ao processo devem ser analisados para conteúdo de PFAS. As FISPQs de detergentes ou sabões usados em procedimentos de descontaminação devem ser revisadas para garantir que os fluorosurfactantes não sejam listados como ingredientes. Durante a descontaminação dos equipamentos de amostragem deve ser usado, para o enxágue final da amostra, água livre de PFAS fornecida pelo laboratório que realizará a análise. O termo “Livre de PFAS” é um nível de concentração definido pelo método ou projeto (por exemplo, menos da metade do limite de quantificação para o composto específico de interesse). Os procedimentos de descontaminação associados à amostragem de PFAS são normalmente mais extensos do que aqueles usados na amostragem de outros contaminantes devido aos níveis extremamente baixos dos padrões de referência e limites regulatórios determinados para PFAS, a alta possibilidade de PFAS estarem presentes em concentrações na amostra acima desses níveis, assim como a alta afinidade de PFAS para superfícies. O Modelo Conceitual da Área (MCA) ou amostras coletadas previamente podem indicar áreas de altas concentrações de PFAS para as quais são recomendados equipamentos descartáveis de uso único. Se não for possível o uso único, deve-se tomar precauções adicionais, como implementar uma frequência maior de brancos de equipamento (descontaminação) e não reutilizar os equipamentos para a coleta de amostras com concentrações de PFAS potencialmente baixas. Amostras de alta concentração, como no caso de AFFF (*Aqueous Forming Film Foam* - espuma formadora de película aquosa), devem ser segregadas durante o transporte para o laboratório e claramente identificadas na respectiva Cadeia de Custódia.

# Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

## 3 Análise Quantitativa

Na medida em que há uma necessidade maior de testagem dessas substâncias em relação à lista de PFAS de interesse e às diversas matrizes ambientais para avaliação, aumenta a necessidade de métodos analíticos adicionais. Atualmente, existem poucos métodos usados para determinação de PFAS que foram finalizados, validados por vários laboratórios e publicados (Tabela Externa 11-2 e Tabela Externa 11-3 do Documento de Orientação). Esses métodos variam em suas técnicas de preparação de amostra e quantificação empregadas, limites alcançáveis de detecção e quantificação, requisitos referentes à amostragem, preservação e ao prazo de validade, assim como matrizes e analitos relacionados (Tabela Externa 11-4 do Documento de Orientação). Além disso, outros métodos foram publicados na sua forma *draft* (Tabela Externa 11-5 do Documento de Orientação). Os métodos de preparação e análise de amostras de PFAS desenvolvidos por laboratórios para matrizes ambientais ainda não contempladas nos métodos publicados, geralmente, fazem referência ao Método 537 ou 537.1 da USEPA, devido ao fato de que o Método 537 foi o primeiro método da USEPA publicado para preparação e análise de PFAS. Esses métodos laboratoriais diferem em escopo, limites de detecção e quantificação e listas de analitos. Eles também incluem modificações que podem resultar em variações de dados, precisão e exatidão. O *Environmental Data Quality Workgroup* (EDQW) do Departamento de Defesa (DOD) dos EUA buscou padronizar muitas dessas modificações através de requisitos apresentados no documento intitulado *DOD Quality Systems Manual for Environmental Laboratories* (DOD QSM), Versão 5.3, Apêndice B, Tabela B-15 (USD 2019) do *USDOD Environmental Laboratory Accreditation Program* (USDOD ELAP).

### Preparação de Amostras

O procedimento de preparação de amostras deve ser especificado no procedimento de análise das amostras e deve ser incluído como parte do plano de amostragem e análise (SAP – *Sampling and Analysis Plan*), ou plano de projeto de garantia de qualidade (QAPP – *Quality Assurance Project Program*). Este procedimento deve demonstrar que estão sendo tomados todos os cuidados necessários para evitar a contaminação da amostra durante a sua preparação e extração. Todos os suprimentos devem ser verificados e confirmados como livres de PFAS antes da preparação da amostra. Como não há método da USEPA para preparação de matrizes ambientais além de água potável, existem diferenças significativas entre os métodos desenvolvidos por laboratórios que precisam ser consideradas ao selecionar um método, como por exemplo:

- Quantidade de amostra preparada (amostra inteira, amostra inteira mais o solvente de enxágue do recipiente ou alíquota da amostra coletada);
- Extração em fase sólida ou diluição em solvente; e
- Inclusão de processos de limpeza e tipos de processos de limpeza utilizados.

A filtração de amostras não é recomendada para amostras com alto teor de materiais particulados, uma vez que pode ocorrer a retenção de PFAS nos filtros. A centrifugação é frequentemente usada para reduzir o teor de particulados na amostra. No caso de amostras aquosas, toda a amostra coletada e o solvente usado para enxágue do recipiente da amostra recebida no laboratório, devem ser extraídos pelo processo de extração em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*) para recuperar qualquer PFAS que tenha aderido ao recipiente de amostra. Devido às limitações na capacidade do cartucho SPE, maior probabilidade de contaminação cruzada durante o processo de extração e limitações de quantificação, amostras contendo altas concentrações de PFAS (por exemplo, formulações AFFF) podem ser preparadas usando apenas uma alíquota da amostra coletada. Recomenda-se para amostras sólidas, que toda a amostra coletada seja homogeneizada em laboratório antes da subamostragem. Procedimentos de limpeza (por exemplo, carbono grafitizado) devem ser usados em extratos de amostras, assim como em todas as amostras de controle de qualidade (QC) associadas a cada lote (por exemplo, brancos de método e amostras de controle de laboratório) nos casos em que possam ocorrer interferências relacionadas à matriz (por exemplo, sais biliares e componentes orgânicos da faixa de gasolina). O procedimento analítico deve descrever quais amostras de controle de qualidade (QC) de cada lote são preparadas para cada tipo de matriz amostral. As amostras QC de cada lote podem incluir i) branco de método (MB); ii) amostra de controle do laboratório (LCS); iii) duplicata de amostra de controle do laboratório (LCSD); iv) duplicata de amostra (SD); v) *matrix spike* (adição padrão) (MS); e vii) *matrix spike duplicate* (duplicata de adição padrão) (MSD).

### Análise de Amostras

Atualmente, o método analítico de detecção de escolha para análise de PFAS é cromatografia líquida-espectrometria de massa/espectrometria de massa (LC/MS/MS), que é especialmente adequado para análise de compostos iônicos, como os PFASs e PFCA. Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS) também pode ser usada para análise de

## Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

PFAS; no entanto, enquanto a análise LC/MS/MS de PFAS está amplamente disponível, a análise GC/MS tem disponibilidade comercial limitada para PFAS. Embora a maioria dos métodos analíticos usados para PFAS utilize LC-MS/MS, como no caso de preparação de amostras, existem maneiras significativas em que os métodos diferem, que precisam ser consideradas ao selecionar um método, como por exemplo:

- O tipo de padrões analíticos usados para quantificação (pureza, perfil isomérico);
- Esquema de identificação de analito usado (transições de íons de confirmação, razão de transição de íons e relação sinal-ruído);
- Esquema de quantificação usado (externa, padrão interno, diluição isotópica); e
- Esquema de verificação de instrumentos usados (verificações de limpeza dos instrumentos (brancos de instrumento), verificações de calibração e verificações do limite de quantificação).

Os padrões analíticos certificados para PFAS variam no seu índice de pureza (porcentagem conhecida de impurezas) ou perfis isoméricos (somente isômero linear, isômeros lineares e ramificados), o que pode comprometer a exatidão, precisão e reprodutibilidade dos dados gerados. Atualmente, os padrões de pureza necessários para a quantificação, contendo os isômeros ramificados e lineares do analito, estão comercialmente disponíveis apenas para ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), ácido perfluorohexano sulfônico (PFHxS), ácido 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamido) acético (N-MeFOSAA) e ácido 2-(N-etilperfluorooctanosulfonamido) acético (N-EtFOSAA).

Além do tempo de retenção, outros parâmetros, como por exemplo, transições de íons de confirmação e razões de transição de íons, podem ser usados para distinguir os analitos de interferências relativas à matriz da amostra. No caso de matrizes complexas (matrizes que não sejam água potável), recomenda-se que duas transições iônicas sejam monitoradas para cada analito, quando possível. As razões de transição de íons na amostra devem ser comparadas com as dos padrões laboratoriais, para detectar possíveis vieses nos resultados das amostras.

A quantificação pelo método LC-MS/MS pode ser realizada utilizando esquemas de padrão interno, padrão externo ou de diluição isotópica. O esquema de quantificação usado determina se o viés associado à preparação das amostras, instrumentação e interferências relativas à matriz é considerado no resultado obtido para a amostra. A diluição de isótopos deve ser usada para quantificação, pois é o único esquema de quantificação dos três mencionados acima que leva em consideração vieses resultantes da etapa de preparação da amostra e avalia a interferência relacionada à instrumentação e à matriz mais precisamente.

É necessário um esquema robusto de verificação de instrumentos para garantir que os dados sejam adequados ao uso pretendido. Os brancos de instrumento, curvas de calibração e requisitos de verificação de calibração inicial e contínua devem ser coerentes com os publicados para outros métodos LC-MS/MS, como por exemplo, os métodos USEPA 537.1 e 533. Atualmente, o manual QSM do DOD, Versão 5.3, Apêndice B, Tabela B- 15 (USDOD 2019) contém o conjunto mais abrangente de padrões de qualidade para análise de PFAS em matrizes que não sejam água potável.

### 4 Técnicas Qualitativas

Um conjunto limitado de PFAS pode ser determinado usando métodos quantitativos. Além desses métodos, algumas técnicas qualitativas foram desenvolvidas para ajudar fornecer uma avaliação mais abrangente do alcance da contaminação por PFAS em uma área e auxiliar nos esforços de remediação. Essas técnicas são métodos ainda não validados ou promulgados por laboratórios. Dependendo da técnica, eles podem dar informações sobre a presença de PFAS diferentes daquelas identificadas por métodos quantitativos. Quatro técnicas primárias foram desenvolvidas para caracterizar essas PFAS desconhecidas em uma amostra, conforme listado abaixo:

- O ensaio de precursor oxidável total (TOP Assay – *Total Oxidizable Precursor*) mede precursores de ácidos perfluoroalquilados (PFAAs) ou compostos polifluorados que podem ser convertidos em PFAAs;
- A espectroscopia de emissões de raios gama induzida por partículas (PIGE) mede o flúor elementar isolado em uma superfície fina;
- O flúor orgânico absorvível (AOF) emparelhado com a cromatografia de íons gerados por combustão (CIC) mede o teor de compostos organofluorados queimados de uma amostra como fluoreto em um cromatógrafo de íons;
- Técnicas de espectrometria de massa de alta resolução, como quádruplo *time-of-flight* (qTOF) MS/MS, podem identificar provisoriamente estruturas de PFAS por meio de correspondência de acervo ou análise de dados detalhada.

### 5 Avaliação de Dados

## Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

O objetivo mais importante da validação de dados é avaliar os PFAS gerados em relação às necessidades específicas estabelecidas, através de avaliação da qualidade dos resultados em comparação com os objetivos de qualidade de dados (DQO) do projeto, identificando quaisquer limitações no uso das informações devido a potenciais incertezas ou vieses. O relatório de validação de dados resultante, em conjunto com o QAPP, é usado pela equipe do projeto para determinar a usabilidade geral dos dados.

A USEPA (2018c) possui orientações para auxiliar na avaliação de dados referentes a PFAS na água potável gerados de acordo com a USEPA 537, bem como um boletim técnico para auxiliar na revisão de dados PFAS gerados para todas as demais matrizes amostrais (USEPA 2020a). O EDQW do USDOD publicou as Diretrizes de Validação de Dados PFAS, para avaliação de dados PFAS gerados de acordo com o *Manual do Sistema de Qualidade para Laboratórios Ambientais, Versão 5.3* publicado pelo DOD/DOE (USDOD 2020).

### 6 Referências e Acrônimos

As referências citadas nesta ficha informativa e outras referências podem ser encontradas em <https://pfas-1.itrcweb.org/references/>.

Os acrônimos utilizados nesta ficha informativa e no Documento de Orientação podem ser encontrados em <https://pfas-1.itrcweb.org/acronyms/>.

### Traduzido para o português por:

Associação Brasileira das Empresas de Consultoria e Engenharia Ambiental (AESAS)  
Fabio Iwashita – New York DEC [Fabio.Iwashita@dec.ny.gov](mailto:Fabio.Iwashita@dec.ny.gov)  
Angus McGrath – Stantec [angus.mcgrath@stantec.com](mailto:angus.mcgrath@stantec.com)



### Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) - Contatos

**Sandra Goodrow** • New Jersey Department of Environmental Protection  
609-940-4164 • [Sandra.Goodrow@dep.nj.gov](mailto:Sandra.Goodrow@dep.nj.gov)

**Kate Emma Schlosser** • New Hampshire Department of Environmental Services  
603-271-2910 • [KateEmma.Schlosser@des.nh.gov](mailto:KateEmma.Schlosser@des.nh.gov)

Agosto de 2020



**ITRC**  
1250 H St. NW, Suite 850  
Washington, DC 20005  
[itrcweb.org](http://itrcweb.org)

