

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INVESTIGAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DA  
TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO ENVOLVENDO  
NAFTALENO, ANTRACENO E CRISENO EM XAD-2,  
EPU E SÍLICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Lisandro von Mühlen**

**Santa Maria, 2016**

**INVESTIGAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DA  
TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO ENVOLVENDO  
NAFTALENO, ANTRACENO E CRISENO EM XAD-2, EPU E  
SÍLICA**

**por**

**Lisandro von Mühlen**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado do  
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em  
Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS, Brasil

2016

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química

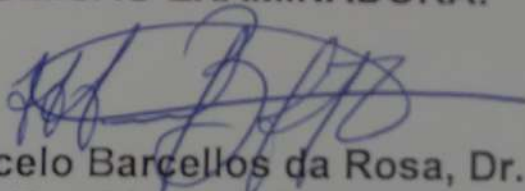
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

INVESTIGAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DA TRANSFERÊNCIA GÁS-  
SÓLIDO ENVOLVENDO NAFTALENO, ANTRACENO E CRISENO EM  
XAD-2, EPU E SÍLICA

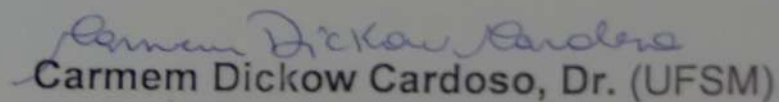
elaborada por  
Lisandro von Mühlen

como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Química

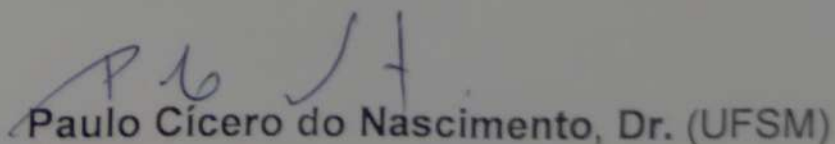
COMISSÃO EXAMINADORA:



Marcelo Barcellos da Rosa, Dr.  
(Presidente/Orientador)



Carmem Dickow Cardoso, Dr. (UFSM)



Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 04 de março de 2016.

Aos meu pais, Hécio e Eliane,  
e aos meus irmãos, Leandro e Lisiane.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a meus pais, Hércio e Eliane, por todo o amor e apoio que sempre me deram.

Aos meus irmãos, Leandro e Lisiane, que, as vezes mesmo longe, sempre estiveram comigo.

Ao Prof. Marcelo pela paciência e ensinamentos transmitidos durante estes anos de orientação.

Aos amigos e colegas de laboratório Henrique, Lucas e Marcella, os quais me acompanham desde o início da graduação e sempre colaboraram para meu crescimento, pessoal e acadêmico.

Aos demais colegas e professores do Lachem pela companhia diária, durante o trabalho ou em momentos de lazer.

Aos amigos Aline, Gabrielle, Greice, Pablo, Tiarles, Veronica e Wiliam, pelos momentos de descontração e conversas francas.

Aos amigos Carlos, Ezequiel, Frederico, Guilherme, Jonas, Lucas, Marcelo, Moisés e Rodolfo, pela amizade incondicional.

À Universidade Federal de Santa Maria pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo aporte financeiro.

*“Um: lembre-se de olhar para cima, para as estrelas, e não para baixo, para seus pés. Dois: nunca desista de trabalhar. Trabalho traz sentido e propósito à vida, e sem eles ela é vazia. Três: se você tiver sorte o suficiente de encontrar o amor lembre-se de que ele está lá e não o desperdice”*

- Stephen Hawking.

## **RESUMO**

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **INVESTIGAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DA TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO ENVOLVENDO NAFTALENO, ANTRACENO E CRISENO EM XAD-2, EPU E SÍLICA**

AUTOR: Lisandro von Mühlen

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, março de 2016

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são uma importante classe de poluentes e são ubíquos no ambiente, sendo espalhados de sua fonte a diferentes partes do globo, como a Amazônia e a Atártica, e já foram relacionados a diferentes problemas de saúde, tais como câncer, distúrbios de comportamento em crianças e abortos de mulheres grávidas. A principal fonte de produção destes compostos é durante a queima ou porólise de combustíveis e durante a aplicação de asfalto. Processos de adsorção tem sido utilizados em amostradores de ar, sensores e para a remediação de sistemas poluídos, sendo XAD-2 e EPU normalmente utilizados para tais fins. Estudos recentes em meio líquido mostraram a sílica como bom adsorvente para HPA. Para se obter melhores resultados nos processos de retenção de HPA informações cinéticas são necessárias. No presente estudo foi desenvolvido um sistema, composto de um tubo de vidro, um trap de 50 mL e uma bomba de sucção, para monitorar a transferência de massa gás → sólido. Utilizou-se três compostos no estudo, sendo eles naftaleno, antraceno e criseno, representando compostos de dois, três e quatro anéis, respectivamente. A adsorção foi estudada em XAD-2, sílica e espuma de poliuretano (EPU), como adsorventes individuais (usando 10 mg, 20 mg e 30 mg) e como misturas de XAD-2 e sílica (no somatório total de 30 mg de adsorvente). O melhor resultado em termos de massa total de HPA retida e em análises preliminares de cinética foram obtidos na mistura de XAD-2/sílica em proporção 2:1, sendo porém indicado o uso desta mistura em proporção 1:1 por apresentar maior custo/benefício. Melhoramentos no controle de temperatura do sistema devem ser feitos para realizar estudos com compostos com mais de dois anéis. Deve-se ainda aperfeiçoar o sistema para possibilitar análises com maiores massas de EPU, a qual se mostra promissora para a retenção de HPA. Em futuros estudos, a influência da umidade relativa do ar nos processos de adsorção também deve ser avaliada.

**Palavras-Chave:** HPA. Adsorção. Espectrometria. Poluentes.

## **ABSTRACT**

Master's thesis  
Graduation in Chemistry's Program  
Federal University of Santa Maria

### **SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF THE GAS-SOLID MASS TRANSFER OF NAPHTHALENE, ANTHRACENE AND CHRYSENE ON XAD-2, PUF AND SILICA**

AUTHOR: Lisandro von Mühlen  
ADVISOR: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa  
Santa Maria, March 2016

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are an important class of pollutants ubiquitous in the environment, being spread from its source to different parts of the world, like Amazonia and Antarctica, and has already been related to many health issues, such as cancer, behavior disorders in children and miscarriage. Its major font of production are on the burning or pyrolysis of fuels and during asphalt applications. Adsorption processes has been used on air samplers, sensors and poluted media remediation, being XAD-2, polyurethane foam (PUF) and silica commonly used for those purposes. Recent studies on liquid systems showed that silica may be used as good PAH adsorbent. Kinetik information is necessary for better results on PAH uptake processes. In this study, spectrometric studies were conducted and a system, composed by a glass tube, a 50 mL trap and a succion pump, was developed to monitor the gas → solid mass transfer. Naphthalene, anthracene and chrysene were the compounds used on the studies, being representants of two-, three- and four-ring compounds, respectively. The adsorption was studied on XAD-2, PUF as separated adsorbents (using 10 mg, 20 mg and 30 mg) and as mixtures of XAD-2/Silica (on a adsorbent's total mass of 30 mg). A mixture of XAD-2/Silica a proportion of 2:1 gave the best results in therms of mass uptake of PAH and preliminar process kinetics, but it is recommended to use it in a proportion of 1:1, as it give a better cost/benefit result. Improvements on the system's temperature control are necessary for experiments with PAH with more than two rings. It is also necessary to improve the system to conduct experiments with higher mass of PUF, wich is promising for PAH uptake. Further studies have also to evaluate the influence of the air relative humidity on the adsorption's processes.

**Keywords:** PAH. Adsorption. Spectrometry. Pollutants.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas dos 16 HPA prioritários (US EPA) .....	15
Figura 2 – Processos de difusão mássica, representados pela taxa de difusão ( $D_{ef}$ ) versus diâmetro de partícula (Å). (Adaptado de Cremasco, 2002).....	30
Figura 3 – Exemplo de <i>trap</i> utilizado nos experimentos e a tampa com linha de entrada e saída. ....	36
Figura 4 – Esquema geral do funcionamento dos sistemas de transferência de massa.....	38
Figura 5 – Primeiro sistema testado com <i>traps</i> em linha. ....	39
Figura 6 – Segundo sistema testado com <i>traps</i> em linha. ....	40
Figura 7 – Terceiro sistema testado com apenas um <i>trap</i> . ....	40
Figura 8 – Terceiro sistema testado com apenas um <i>trap</i> . ....	41
Figura 9 – Compilação de espectros obtidos das medidas da ACN coletora durante o experimento .....	44
Figura 10 – Compilação dos primeiros espectros com aquele obtido após o <i>spike</i> . ....	45
Figura 11 – Compilação dos primeiros espectros com aquele obtido após o <i>spike</i> e aqueles obtidos após mais 75 minutos de experimento.....	46
Figura 12 – Variação da razão $C/C_0$ versus Tempo (s) para o teste com naftaleno no primeiro sistema composto por um <i>trap</i> , corringindo-se o volume de ACN perdido (n=3).....	49
Figura 13 – Variação da razão $C/C_0$ versus Tempo (s) para o teste com naftaleno no segundo sistema composto por um <i>trap</i> (n=3). ....	50
Figura 15 – espectros de fluorescência para soluções de naftaleno em concentrações de (a) $7,80 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , (b) $3,90 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ , (c) $7,80 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ , (d) $1,17 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ . ....	51
Figura 16 – Compilação de espectros do naftaleno em $1,95 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ , $3,90 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ , $7,80 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,17 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ . O aumento na intensidade do sinal acompanha o aumento de concentração.....	52

Figura 17 – Espectro de fluorescência gerado a partir da medida da solução contendo concentração de $5,05 \times 10^{-4}$ mmol de antraceno, $7,02 \times 10^{-4}$ mmol de naftaleno e $3,94 \times 10^{-4}$ mmol de criseno. ....	54
Figura 18 – Massa de naftaleno retida em XAD-2 versus tempo (n=3) .....	59
Figura 19 – Massa de naftaleno retida na sílica versus tempo (n=3).....	60
Figura 20 – Massa de naftaleno retida na mistura de adsorventes versus tempo (n=3).....	61
Figura 21 – Representação da plotagem de $\ln$ mj/m15 versus tempo para os testes com XAD-2 (n=3).....	63
Figura 22 – Representação da plotagem de $\ln$ mj/m15 versus tempo para os testes com sílica (n=3).....	64
Figura 23 – Representação da plotagem de $\ln$ mj/m15 versus tempo para os testes com mistura de adsorventes (n=3). ....	65
Figura 24 – Representação da plotagem de $\ln$ mj/m15 versus tempo para o teste com 10 mg de EPU como adsorvente (n=3).....	68
Figura 25 – Espectros de naftaleno, antraceno e criseno.....	78
Figura 26 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do naftaleno.....	79
Figura 27 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do antraceno. ....	79
Figura 28 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do criseno.....	80
Figura 29 – Espectro de absorção molecular em $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ e curva analítica do naftaleno.....	80
Figura 30 – Espectro de absorção molecular em $0,900 \text{ mg L}^{-1}$ e curva analítica do antraceno. ....	81
Figura 31 – Espectro de absorção molecular em $875 \text{ mg L}^{-1}$ e curva analítica do criseno.....	81
Figura 32 – Bomba de lapela utilizada para gerar o fluxo de ar no sistema. ..	82
Figura 33 – Configuração do tubo de vidro contendo (a) XAD-2, (b) EPU e (c) sílica. Em todas as configurações (A) representa a fonte de HPA e (B) o adsorvente. ....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físicos, químicos e físico-químicos, a 25 °C, dos principais HPA listados pela US EPA (Adaptado de .Finlayson-Pitts e James N. Pitts (2000b)).....	17
Tabela 2 – Compilação da concentração de HPA encontrados em diversos meios.....	19
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas dos 16 HPA listados pela US EPA e seus respectivos TEFs. ....	22
Tabela 4 – Comparação entre as características de algumas isotermas e suas respectivas equações.....	33
Tabela 5 – Tabela com os tempos de funcionamento da bomba em que foram feitas as medidas e as absorvâncias medidas em 252 nm durante o teste inicial do sistema com apenas um <i>trap</i> . ....	44
Tabela 6 – Dados de massa de ACN perdida após cada medida e valores de média de massa perdida e desvio padrão relativo para cada experimento.....	47
Tabela 7 – Avaliação do incremento de concentração de naftaleno, no primeiro sistema composto por um <i>trap</i> , corrigindo-se o volume de ACN perdido (n=3). ....	48
Tabela 8 – Avaliação do incremento de concentração de naftaleno no segundo sistema composto por um <i>trap</i> (n=3).....	50
Tabela 9 – Intensidade de sinal e conjunto $\lambda_{exc}$ e $\lambda_{em}$ para as soluções analisadas. ....	52
Tabela 10 – Comprimento de onda de máxima excitação de cada composto e seus devidos comprimentos de onda de máxima emissão de fluorescência. ....	53
Tabela 11 – Valores de intensidade de fluorescência nos comprimentos de onda de cada composto quando medidos em mistura e quando em soluções puras. ....	54

Tabela 12 – $\lambda_{em}$ monitorado, faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação para os compostos medidos em Espectrometria de Fluorescência.....	55
Tabela 13 – Faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação para os compostos medidos em Espectrometria de Absorção Molecular no UV-VIS .....	56
Tabela 14 – Massa de naftaleno retida no XAD-2 a cada medida (n=3). .....	58
Tabela 15 – Massa de naftaleno retida na sílica a cada medida (n=3).....	59
Tabela 16 – Massa de naftaleno retida em cada mistura de adsorventes (n=3). .....	61
Tabela 17 – Valores do logaritmo natural da razão $m_j/m_{15}$ para os experimentos com XAD-2 (n=3).....	62
Tabela 18 – Valores do logaritmo natural da razão $m_j/m_{15}$ para os experimentos com sílica (n=3). .....	63
Tabela 19 – Valores do logaritmo natural da razão $m_j/m_{15}$ para os experimentos com mistura dos adsorventes (n=3).....	64
Tabela 20 – Coeficiente de primeira-ordem a 20 °C e tempo necessário para adsorver metade da massa total de naftaleno adsorvida ( $k^*$ ), para os experimentos com XAD-2 e sílica (n=3).....	66
Tabela 21 – Coeficiente de primeira ordem a 20 °C e tempo necessário para adsorver metade da massa total de naftaleno adsorvida ( $k^*$ ), para os experimentos com misturas de XAD-2 e sílica (n=3).....	66
Tabela 22 – Massa de HPA retida sobre o adsorvente e valor do logaritmo natural da razão $m_j/m_{15}$ para os experimentos com 10 mg de EPU (n=3).....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%RSD – desvio padrão relativo porcentual.

$\Delta_{\text{des}}H^{\circ}$  – variação de entalpia padrão de dessorção.

$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$  – variação de entalpia padrão de adsorção.

1-MeNap – 1-metilnaftaleno.

1-MePhe – 1-metilfenantreno.

1-MePyr – 1-metilpireno.

2-MeFlt – 2-metilfluoranteno.

2-MeNap – 2-metilnaftaleno.

2-MePhe – 2-metilfenantreno.

A – absorvância.

Ace – acenafteno.

ACN – acetonitrila.

Ant – antraceno.

ATSDR – Agência para registro de substâncias tóxicas e doenças.

BaA – benzo[*a*]antraceno.

BaP – benzo[*a*]pireno.

BbA – benzo[*a*]antraceno.

BbF – benzo[*b*]fluoranteno.

BbkF – benzo[*b,k*]fluoranteno.

BcPhe – benzo[*c*]fenantreno.

BeP – benzo[*e*]pireno.

BET – brunauer, emmett teller.

BghiPe – benzo[*g,h,i*]perileno.

BjF – benzo[*j*]fluoranteno.

BkF – benzo[*k*]fluoranteno.

BP – bifenil.

$c$  – concentração da espécie em solução.

$C$  – concentração medida após transcorrido o tempo de funcionamento da bomba de lapela.

$C$  – constante termodinâmica.

$C_0$  – concentração inicial.

$C_A$  – concentração da espécie A.

Chr – criseno.

cm – centímetro.

Cor – coroneno.

D – difusão.

DBA – dibenzo[*a,h*]antraceno.

EM – espectrometria molecular.

EO – espectroscopia óptica.

EPU – espuma de poliuretano.

$\varepsilon$  – absorvidade molar.

Flt – fluoranteno.

Flu – fluoreno.

FLV – filtro de lã de vidro.

$H_{ads}$  – entalpia de adsorção.

HPA – hidrocarboneto policíclico aromático.

HPLC – cromatografia líquida de alta performance.

IDP – indeno[1,2,3-*cd*]pireno.

$J_{A,z}$  – fluxo difusivo de A na direção z.

$k_{p1}$  – constante de adsorção de pseudo-primeira-ordem.

$k_{p2}$  – constante de adsorção de pseudo-segunda-ordem.

LV – lã de vidro.

Nap – naftaleno.

P – potência de luz que chega ao detector do espectrofotômetro.

$P$  – pressão em que ocorre a adsorção.

$P^*$  – pressão de vapor sobre a camada de adsorvato.

$P_0$  – potência de luz proveniente da fonte de luz do espectrofotômetro.

Per – perileno.

Phe – fenantreno.

Pyr – pireno.

$R^2$  – coeficiente de determinação.

RMN – ressonância magnética nuclear.

$S_0$  – estado fundamental singleto.

$S_1$  – estado excitado singleto.

T – transmitância.

$T_1$  – estado excitado tripleto.

TEF – fator de equivalência toxicológica.

TIGF – filtro de fibra de lã-de-vidro impregnada com Teflon.

Trip – tripticeno.

US EPA – agência de proteção ambiental dos Estados Unidos.

UV-VIS – Ultravioleta e visível.

$V_{\text{mon}}$  – volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato.

$V_0$  – taxa inicial de adsorção.

$\lambda$  – comprimento de onda.

$\lambda_{\text{em}}$  – comprimento de onda de emissão de fluorescência.

$\lambda_{\text{exc}}$  – comprimento de onda de excitação da espécie química.

$\Theta$  – recobrimento da superfície do adsorvente.

$\pi$  – orbital molecular  $\pi$  ligante.

$\pi^*$  – orbital molecular  $\pi$  anti-ligante.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	12
2 Objetivos .....	14
2.1 Objetivo geral .....	14
2.2 Objetivos específicos .....	14
3 Revisão bibliográfica .....	15
3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	15
3.1.1 Carcinogenicidade de HPA .....	21
3.1.2 Adsorção de HPA .....	23
3.2 Absorção molecular dos HPA.....	24
3.2.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e de Fluorescência Molecular.....	25
3.3 Transferência de massa .....	27
3.3.1 Processo difusivo .....	28
3.3.2 Convecção mássica .....	31
3.4 O fenômeno da adsorção .....	31
3.4.1 Cinética de adsorção.....	34
3.4.1.1 Modelos de reações adsortivas.....	34
4 Materiais e métodos .....	36
4.1 Materiais.....	36
4.2 Equipamentos .....	36
4.3 Reagentes e soluções.....	37
4.4 Procedimento experimental.....	38
4.4.1 Caracterização espectrométrica dos compostos e determinação das faixas de trabalho .....	38



4.4.2 Definição do sistema de adsorção a ser utilizado .....	38
4.4.2.1 Primeiro sistema de adsorção composto por dois <i>traps</i> .....	41
4.4.2.2 Segundo sistema de adsorção composto por dois <i>traps</i> .....	42
4.4.2.3 Primeiro sistema de adsorção composto por um <i>trap</i> .....	43
4.4.2.3.1 Avaliação da evaporação do solvente coletor .....	46
4.4.2.4 Segundo sistema de adsorção composto por um <i>trap</i> .....	49
5 Resultados e discussão .....	51
5.1 Espectrometria de Luminescência .....	51
5.1.1 Avaliação da influência da concentração no espectro de emissão de fluorescência .....	51
5.1.2 Avaliação da fluorescência dos compostos quando em mistura .....	53
5.1.3 Faixa linear de trabalho dos compostos .....	55
5.2 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível .....	55
5.3 Determinação da técnica analítica a ser empregada nos estudos .....	56
5.4 Avaliação da transferência de massa dos HPA.....	57
5.4.1 Avaliação da transferência de massa de naftaleno frente XAD-2 e sílica .....	57
5.4.1.1 Avaliação da cinética da transferência de massa de naftaleno frente XAD-2 e sílica .....	61
5.4.2 Avaliação da transferência de massa de naftaleno frente EPU.....	66
5.4.3 Avaliação da transferência de massa de antraceno e criseno .....	68
6 Conclusões.....	69
7 Propostas para trabalhos futuros .....	70
8 Referencias .....	71

## 1 INTRODUÇÃO

Moléculas orgânicas compostas por dois ou mais anéis aromáticos fundidos são denominadas Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), as quais provém principalmente da queima de combustíveis fósseis. De acordo com Motta (2011), há a presença destes compostos em fumos de asfalto, porém suas emissões dependem de diversos fatores. Os HPA são moléculas estáveis, de difícil degradação, cujos compostos de dois e três anéis benzênicos são considerados voláteis e tendem a se acumularem em diferentes meios. Compostos de três e quatro anéis são considerados semi-voláteis e a cima de quatro anéis são considerados não voláteis. (Netto *et al.*, 2000; Cotta *et al.*, 2009; Cabrerizo *et al.*, 2014; Vecchiato *et al.*, 2015; Yang, Z. Z. *et al.*, 2015).

Os HPA e seus derivados são tóxicos, têm potenciais mutagênico e carcinogênico ao homem e outros seres vivos, havendo evidencias de modificações na expressão gênica de células (Butler *et al.*, 2000; Libalova *et al.*, 2014; Yang, W. *et al.*, 2015). Estudos sugerem que tal classe de compostos desempenha papel no desenvolvimento de crianças, contribuindo para o aparecimento de problemas comportamentais (Perera *et al.*, 2014).

Tais substâncias apresentam grande risco de contaminação, visto que possuem caráter lipofílico, podendo ocorrer rápida distribuição pelo organismo vivo. Do ponto de vista ocupacional, trabalhadores envolvidos na preparação e aplicação do asfalto correm maior risco de exposição direta às emissões asfálticas de HPA, podendo contaminarem-se a partir da presença destes compostos nos fumos liberados durante a aplicação (Netto *et al.*, 2000). Técnicas para a remoção de poluentes de meios contaminados são normalmente baseadas em reações de adsorção, bem como amostradores atmosféricos utilizam desta técnica para amostrar HPA presentes no ar (Srogi, 2007; Tang *et al.*, 2010; Pandey *et al.*, 2011; Masala *et al.*, 2014; Vilhena, 2014; Lin *et al.*, 2015).

A amostragem de HPA para a sua quantificação se torna relevante visto que, além da partição entre as fases mencionada anteriormente, também é importante o entendimento quanto a maneira que ocorre a interação entre o HPA e a espécie utilizada para fazer sua coleta. Ao se utilizar do fenômeno de adsorção deve-se ter o conhecimento de aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos para se ter maiores

detalhes sobre a performance e o mecanismo do fenômeno. A performance cinética é de grande importância para a aplicação de um dado adsorvente, sendo que da análise da cinética é possível definir a taxa de adsorção. Diversos formalismos matemáticos têm sido desenvolvidos e empregados para descrever os processos cinéticos de adsorção, tais como: pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich, equação de segunda-ordem. (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Qiu *et al.*, 2009)

Este trabalho tem o objetivo de estudar a transferência de massa gás-sólido, de três hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, naftaleno, antraceno e criseno, frente a três adsorventes, a partir de convecção mássica forçada. Estes compostos foram escolhidos visto que representam compostos de 2, 3 e 4 anéis benzênicos condensados. Busca-se gerar o HPA gasoso em um sistema de bancada, forçar sua passagem pelos adsorventes, coletar o HPA que não se adsorve em um trap contendo solvente orgânico e realizar a quantificação da solução resultante via espectrometria de absorção molecular e de fluorescência. A identificação da cinética se dará por estudo de comparação entre a taxa de aumento de concentração da solução na presença e na ausência do adsorvente. Como adsorventes, foram escolhidos XAD-2, EPU e sílica, dada a sua utilização em diversos sistemas de amostragem atmosférica e os resultados obtidos por Colin, A. N (2014) e Vieira, F. (2013).

Como principal fim, tem-se por objetivo identificar se é possível a utilização dos três adsorventes estudados em um dispositivo de monitoramento de lapela, a ser utilizado por trabalhadores que lidam com a aplicação de asfalto, bem como identificar qual a melhor proporção e mistura de tais compostos a serem utilizadas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a transferência de massa gás-sólido dos compostos naftaleno, antraceno e criseno frente XAD-2, EPU e sílica, utilizando técnica espectrométrica para fazer o monitoramento.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estudar espectrometricamente naftaleno, antraceno e criseno, utilizando-se as técnicas de Absorção Molecular no UV-VIS e Espectrometria de Fluorescência.
- Desenvolver um sistema que permita monitorar o processo de transferência gás-sólido dos HPA para os adsorventes.
- Estudar o processo de transferência de massa do HPA, em estado gasoso, para o adsorvente, em estado sólido.
- Realizar o estudo preliminar da cinética de adsorção dos compostos estudados frente aos adsorventes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPA são uma classe de compostos caracterizada por possuir anéis aromáticos condensados. Constituem uma importante classe de poluentes, levando a importantes problemas ambientais. Estas substâncias, assim como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de complexas misturas no meio ambiente. Os HPA se originam da combustão incompleta ou pirólise de materiais orgânicos, sendo liberados no meio ambiente, de maneira ubíqua, como misturas complexas (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) lista 16 HPA baseados em sua classificação toxicológica.

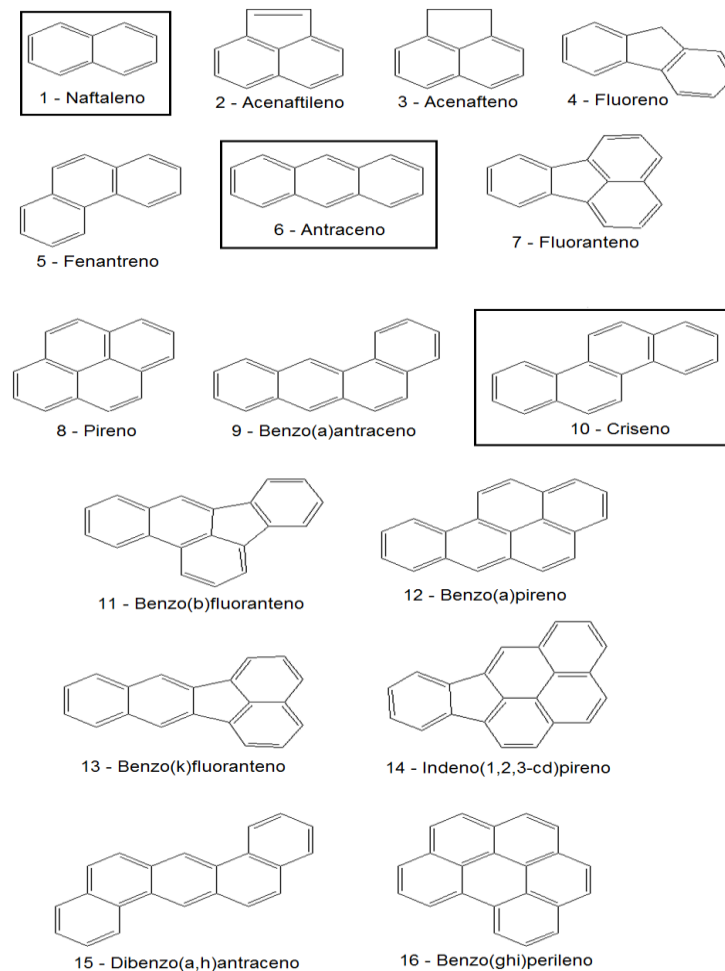


Figura 1 – Estruturas dos 16 HPA prioritários (US EPA)

A sua presença é difundida por diversos locais pela emissão de diferentes fontes de combustão, como combustíveis automotivos (diesel e gasolina), queima de biomassa, queima de madeira, e sistemas de aquecimento residencial (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas de 22 HPA de importância para estudos ambientais.

Os HPA possuem baixa solubilidade em água, o que é esperado devido ao seu caráter apolar. Compostos com dois anéis são os mais solúveis, sendo que a solubilidade reduz com o aumento do número de anéis. Porém, a partir de reações dos HPA podem ser formados compostos mais solúveis como nitro-HPA, cetonas, quinonas, lactonas e ácidos dicarboxílicos. Devido ao caráter lipofílico e sua grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por essas substâncias, juntamente com seus derivados, é grande, a qual ocorre pela absorção desses através da pele, por ingestão e inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo. Há evidências de que a presença de HPA em solos leva ao aumento da biotoxicidade desses, causando redução no número de micro-organismos presentes, reduz a fertilidade do solo e leva à possível contaminação de alimentos que naquele local são cultivados (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Netto *et al.*, 2000; Harris *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015).

Tabela 1 – Parâmetros físicos, químicos e físico-químicos, a 25 °C, dos principais HPA listados pela US EPA (Adaptado de .Finlayson-Pitts e James N. Pitts (2000b)).

HPA	Pressão de vapor				Solubilidade		Log $K_{ow}$	Constante de Henry ( $H$ ) (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	log $K_{OA}$
	$p$		$p_L$		S (mg L <sup>-1</sup> )	C <sup>S</sup> (mmol m <sup>-3</sup> )			
	Pa	Torr	Pa	Torr					
Nap	10,4	7,8 x 10 <sup>-2</sup>	36,8	2,76 x 10 <sup>-1</sup>	31	241	3,37	43	5,13
1-MeNap	8,84	6,63 x 10 <sup>-2</sup>	8,8	6,6 x 10 <sup>-2</sup>	28	197	3,87	45	5,61
2-MeNap	9	7 x 10 <sup>-2</sup>	11,2	8,4 x 10 <sup>-2</sup>	25	176	3,86	51	–
BP	1,3	9,8 x 10 <sup>-3</sup>	3,7	2,8 x 10 <sup>-2</sup>	7	45	3,90	29	–
Ace	3 x 10 <sup>-1</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup>	1,5	1,1 x 10 <sup>-3</sup>	3,80	24,6	4,00	12,17	6,23
Act	9 x 10 <sup>-1</sup>	6,8 x 10 <sup>-3</sup>	4,1	3,1 x 10 <sup>-2</sup>	16,1	107	4,00	8,4	–
Flu	9 x 10 <sup>-2</sup>	7 x 10 <sup>-4</sup>	7,2 x 10 <sup>-1</sup>	5,4 x 10 <sup>-3</sup>	1,90	11,4	4,18	7,87	6,68
Phe	2 x 10 <sup>-1</sup>	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	1,1 x 10 <sup>-1</sup>	8 x 10 <sup>-4</sup>	1,10	6,17	4,57	3,24	7,45
Ant	1 x 10 <sup>-3</sup>	8 x 10 <sup>-6</sup>	7,78 x 10 <sup>-2</sup>	5,84 x 10 <sup>-4</sup>	0,045	0,253	4,54	3,96	7,34
Pyr	6 x 10 <sup>-4</sup>	4,5 x 10 <sup>-6</sup>	1,19 x 10 <sup>-2</sup>	8,93 x 10 <sup>-5</sup>	0,132	0,652	5,18	0,62	8,43
Flt	1,23 x 10 <sup>-3</sup>	9,2 x 10 <sup>-6</sup>	8,72 x 10 <sup>-3</sup>	6,55 x 10 <sup>-5</sup>	0,26	1,19	5,22	1,04	8,60
Chr	5,7 x 10 <sup>-7</sup>	4,3 x 10 <sup>-6</sup>	1,07 x 10 <sup>-4</sup>	8,03 x 10 <sup>-7</sup>	0,002	–	5,75	0,0122	10,44
Trif	2,3 x 10 <sup>-6</sup>	1,7 x 10 <sup>-8</sup>	1,21 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-7</sup>	0,043	0,188	5,49	0,012	–
BaA	2,80 x 10 <sup>-5</sup>	2,1 x 10 <sup>-7</sup>	6,06 x 10 <sup>-4</sup>	4,55 x 10 <sup>-6</sup>	0,011	0,048	5,91	0,581	10,80
BaP	7,0 x 10 <sup>-7</sup>	5,3 x 10 <sup>-9</sup>	2,13 x 10 <sup>-5</sup>	1,60 x 10 <sup>-7</sup>	0,0038	0,0151	6,04	0,046	10,71
BeP	7,4 x 10 <sup>-7</sup>	5,6 x 10 <sup>-9</sup>	2,41 x 10 <sup>-5</sup>	1,81 x 10 <sup>-7</sup>	0,004	0,016	–	0,020	11,13
Per	1,4 x 10 <sup>-8</sup>	1,1 x 10 <sup>-10</sup>	–	–	0,0004	0,0016	6,25	0,003	11,70
BbF	–	–	–	–	0,0015	0,0060	5,80	–	–
BkF	5,2 x 10 <sup>-8</sup>	3,9 x 10 <sup>-10</sup>	4,12 x 10 <sup>-6</sup>	3,09 x 10 <sup>-8</sup>	0,0008	0,0032	6,00	0,016	11,19
BghiPe	–	–	2,25 x 10 <sup>-5</sup>	1,69 x 10 <sup>-7</sup>	0,00026	0,00097	6,50	0,075	–
DBA	3,7 x 10 <sup>-10</sup>	2,8 x 10 <sup>-12</sup>	9,2 x 10 <sup>-8</sup>	6,9 x 10 <sup>-10</sup>	0,0006	0,0022	6,75	0,00017	13,91
Cor	2,0 x 10 <sup>-10</sup>	1,5 x 10 <sup>-12</sup>	–	–	0,00014	0,00047	–	6,75	–

A ocorrência de HPA na atmosfera se dá na forma de gases, sólidos adsorvidos, ou absorvidos, na superfície de aerossóis e pela distribuição entre as fases gasosa e particular de compostos semivoláteis de 3 e 4 anéis. A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, do inglês *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) encontrou nos Estados Unidos valores basais de alguns HPA representativos, cujas concentrações no ar variaram de 0,02 – 1,2 ng/m<sup>3</sup>, em áreas rurais, e de 0,15 – 19,3 ng/m<sup>3</sup> em áreas urbanas. No Brasil, estudos sobre as concentrações de HPA e/ou do B[a]P, demonstraram concentrações na ordem de 0,28 ng/m<sup>3</sup> na área urbana de São Paulo (Atsdr, 1995; Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Vasconcellos *et al.*, 2003).

Os HPA e seus derivados estão presentes não apenas na atmosfera, mas também em poeira de ruas, solos e ambientes aquosos, além de em organismos vivos (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Stanković *et al.*, 2014; Verma *et al.*, 2015; Yang, Z. Z. *et al.*, 2015). Há estudos voltados para o entendimento do transporte e da transformação dos HPA em diversos meios, como o atmosférico e aquático (Manzetti, 2013; Bai *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2015). Percebe-se que a geração desses compostos por atividades antropogênicas não influencia apenas a região local, mas eles se dispersam por todo o globo, ocorrendo sua deposição em regiões remotas como a Antártica e a floresta Amazônica (Olu-Owolabi *et al.*, 2015; Vecchiato *et al.*, 2015). Em tais estudos, os autores identificaram quais os compostos e em qual extensão eles são carregados pelo meioambiente, e identificaram o risco carcinogênico de cada um, bem como o risco ambiental que provém de sua presença (Yang, W. *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta uma compilação de estudos realizados para a identificação e quantificação de diversos HPA em diferentes meios.



Tabela 2 – Compilação da concentração de HPA encontrados em diversos meios.

Meio estudado	HPA encontrado*	Faixa de concentração	Referência
Atmosfera	1-MePhe <sup>b</sup> , 1-MePyr <sup>m</sup> , 2-MeFlt <sup>b</sup> , 2-MePhe <sup>b</sup> , Ace <sup>b,c</sup> , Ant <sup>b,c,e</sup> , BaA <sup>a,b,c,d,e</sup> , BaP <sup>a,b,c,d,e</sup> , BbA <sup>a,b</sup> , BbF <sup>a,b,c,d,e</sup> , BcPhe <sup>b</sup> , BeP <sup>b,e</sup> , BghiPe <sup>a,b,d</sup> , BjF <sup>b</sup> , BkF <sup>a,b,c,d,e</sup> , BP <sup>b</sup> , BPE <sup>b</sup> , Chr <sup>a,b,c,d,e</sup> , Cor <sup>b</sup> , DBA <sup>a,c,e</sup> , Flu <sup>a,b,c,e</sup> , Flt <sup>b,c,d</sup> , IDP <sup>a,b,c,d,e</sup> , Nap <sup>a</sup> , Per <sup>b</sup> , Phe <sup>e</sup> , Pyr <sup>a,b,c,d,e</sup>	0,25 – 9,54 pmol m <sup>-3</sup> 0,01 – 28,7 ng m <sup>-3</sup> 0,03 – 37,5 ng m <sup>-3</sup> 5,41 – 67,5 pmol m <sup>-3</sup> 0,001 – 4,582 ng m <sup>-3</sup>	<sup>a</sup> Thuy <i>et al.</i> , 2012 <sup>b</sup> Lin <i>et al.</i> , 2015 <sup>c</sup> Fang <i>et al.</i> , 2010 <sup>d</sup> Tang <i>et al.</i> , 2011 <sup>e</sup> Cabrerizo <i>et al.</i> , 2014
Atmosfera e poeira residencial	Ace <sup>b</sup> , Ant <sup>a,b</sup> , BaA <sup>a,b</sup> , BaP <sup>a,b</sup> , BbF <sup>a,b</sup> , BeP <sup>b</sup> , BghiPe <sup>a,b</sup> , BkF <sup>a,b</sup> , Chr <sup>a,b</sup> , Cor <sup>a</sup> , DBA <sup>a,b</sup> , Flt <sup>a,b</sup> , Flu <sup>b</sup> , IDP <sup>a,b</sup> , Nap <sup>b</sup> , Phe <sup>a,b</sup> , Pyr <sup>a,b</sup>	2x10 <sup>-4</sup> – 20 µg m <sup>-3</sup> 0,007 – 5,551 µg g <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Verma <i>et al.</i> , 2015 <sup>b</sup> Yang, Z. Z. <i>et al.</i> , 2015
Água	Ace <sup>a,b</sup> , Ant <sup>a,b</sup> , BaA <sup>a,b</sup> , BaP <sup>a,b</sup> , BbF <sup>a</sup> , BbF <sup>b</sup> , BghiPe <sup>a,b</sup> , BkF <sup>a</sup> , DBA <sup>a,b</sup> , Flt <sup>a,b</sup> , Flu <sup>a,b</sup> , IDP <sup>a,b</sup> , Nap <sup>a,b</sup> , Phe <sup>a,b</sup> , Pyr <sup>a,b</sup>	0,90 – 615,0 ng L <sup>-1</sup> 0,005 – 2,212 mg dm <sup>-3</sup>	<sup>a</sup> Bai <i>et al.</i> , 2014 <sup>b</sup> Glowacki e Ciesielczuk, 2014
Sedimentos	1-MeNap <sup>d</sup> , 2-MeNap <sup>d</sup> , 2-MePhe <sup>d</sup> , Ace <sup>a,b,d,e</sup> , Ant <sup>a,b,c,d,e</sup> , BaA <sup>a,b,d,e</sup> , BaP <sup>a,b,c,d,e</sup> , BaF <sup>c</sup> , BbF <sup>a,b,d</sup> , BbF <sup>e</sup> , BeF <sup>d</sup> , BghiPe <sup>a,d,e</sup> , BkF <sup>a,b,d</sup> , BP <sup>d</sup> , Chr <sup>b,c,d,e</sup> , DBA <sup>a,b,d,e</sup> , Flt <sup>a,b,c,d,e</sup> , Flu <sup>a,b,d,e</sup> , IDP <sup>a,b,d,e</sup> , Nap <sup>a,b,d,e</sup> , Per <sup>c,d,e</sup> , Phe <sup>a,b,c,d,e</sup> , Pyr <sup>a,b,c,d,e</sup>	0,13 – 60057,50 ng L <sup>-1</sup> 1,7 – 1175,6 µg kg <sup>-1</sup> 0,29 – 7,32 µg kg <sup>-1</sup> 0,03 – 119,82 µg kg <sup>-1</sup> 0,5 – 992,0 µg kg <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Bai <i>et al.</i> , 2014 <sup>b</sup> Egubbe <i>et al.</i> , 2014 <sup>c</sup> Onozato <i>et al.</i> , 2008 <sup>d</sup> Sojiniu <i>et al.</i> , 2013 <sup>e</sup> Hsieh <i>et al.</i> , 2010

Meio estudado	HPA encontrado*	Faixa de concentração	Referência	
Alimentos e bebidas	1-MeNap <sup>e</sup> , 2-MeNap <sup>e</sup> , Ace <sup>a,b,c,e,f,g,h,i</sup> , Ant <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> , BaA <sup>a,b,d,e,f,g,h,i</sup> , BaP <sup>b,c,d,e,f,g,h,i</sup> , BbF <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i</sup> , BbkF <sup>a</sup> , BghiPe <sup>b,d,e,f,g,h,i</sup> , BjF <sup>a</sup> , BkF <sup>a,b,d,f,g,h,i</sup> , Chr <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> , DBA <sup>a,d,e,f,g,h,i</sup> , Flt <sup>a,d,e,f,g,h</sup> , Flu <sup>c,e,f,g,h,i</sup> , IDP <sup>a,d,e,f,g,h</sup> , Nap <sup>a,e,f,g,h,i</sup> , Phe <sup>a,c,e,f,g,h,i</sup> , Pyr <sup>a,b,c,e,f,g,h</sup>	0,04 – 1177,90 µg kg <sup>-1</sup> 3,14 – 23,98 µg kg <sup>-1</sup> 11,9 – 46,9 µg kg <sup>-1</sup> 0,01 – 48,1 µg kg <sup>-1</sup> 0,3 – 561,4 µg kg <sup>-1</sup> 6,6 – 845,7 µg kg <sup>-1</sup> 0,24 – 120,0 µg kg <sup>-1</sup> 5,2 – 890,8 µg kg <sup>-1</sup> 0,01 – 8,40 µg kg <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Ciemniak <i>et al.</i> , 2013 <sup>b</sup> Zhu <i>et al.</i> , 2015 <sup>c</sup> Ahmed <i>et al.</i> , 2014 <sup>d</sup> Garcia Londono <i>et al.</i> , 2013 <sup>e</sup> Jimenez <i>et al.</i> , 2014 <sup>f</sup> Iwegbue <i>et al.</i> , 2014 <sup>g</sup> Krajian e Odeh 2014 <sup>h</sup> Iwegbue <i>et al.</i> , 2014 <sup>i</sup> Battisti <i>et al.</i> , 2015	
	Solo próximo a cidades, estradas e de florestas	Ace <sup>b,c,d,e</sup> , Ant <sup>b,c,d,e</sup> , BaA <sup>a,b,c,d,e</sup> , BaP <sup>a,b,c,d,e</sup> , BbF <sup>a,b,c,d</sup> , BbkF <sup>a,e</sup> , BghiPe <sup>b,c,d</sup> , BkF <sup>b,c,d</sup> , Chr <sup>a,b,c,d,e</sup> , DBA <sup>a,b,c,d</sup> , Flt <sup>a,c,d,e</sup> , Flu <sup>b,c,d,e</sup> , IDP <sup>a,b,c,d</sup> , Nap <sup>b,c,d,e</sup> , Phe <sup>a,b,d,e</sup> , Pyr <sup>a,b,c,d,e</sup>	5,0 – 65,0 µg kg <sup>-1</sup> 1 – 824 µg kg <sup>-1</sup> 0,1 – 1661,0 µg kg <sup>-1</sup> 0,9 – 4421,8 µg kg <sup>-1</sup> 0,02 – 3221,72 µg kg <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Stankivić <i>et al.</i> , 2014 <sup>b</sup> Wang <i>et al.</i> , 2010 <sup>c</sup> Wang <i>et al.</i> , 2012 <sup>d</sup> Zeng <i>et al.</i> , 2012 <sup>e</sup> Soltani <i>et al.</i> , 2015
	Petróleo, diesel e biodiesel	1-MeNap <sup>c</sup> , 2-MeNap <sup>c</sup> , Ace <sup>b</sup> , Ant <sup>a,b,c</sup> , BaA <sup>a,b</sup> , BaP <sup>a,b</sup> , BbF <sup>a,b</sup> , BeF <sup>a,b</sup> , BghiPe <sup>a,b</sup> , BkF <sup>a,b</sup> , BP <sup>c</sup> , Chr <sup>a,b</sup> , CYC <sup>b</sup> , DBA <sup>b</sup> , Flu <sup>c</sup> , Flt <sup>a,b</sup> , IDP <sup>a,b</sup> , Nap <sup>b,c</sup> , Per <sup>b</sup> , Phe <sup>a,b,c</sup> , Pyr <sup>a,b</sup> , Trip <sup>a</sup>	0,07 – 143,34 µg g <sup>-1</sup> 0,228 – 6740 µg m <sup>-3</sup> 0,5 – 28,0 µg ml <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Valle-Hernández <i>et al.</i> , 2013 <sup>b</sup> Lin <i>et al.</i> , 2006 <sup>c</sup> Moustafa e Andersson, 2013
	Plantas medicinais	Ace, Ant, BaA, BaP, BbF, BghiPe, BkF, Chr, DBA, Flt, Flu, IDP, Nap, Phe, Pyr	0,02 – 389,58 µg kg <sup>-1</sup>	Krajian e Odeh, 2013
	Leite materno	BaA, BaP, Chr, Pyr	0,1 – 0,9 µmol mL <sup>-1</sup>	Hunter <i>et al.</i> , 2010
	Plasma materno e de cordão umbilical	Ant, BaP	3,6 – 8,7 nmol L <sup>-1</sup>	Radmacher <i>et al.</i> , 2010

\* 1-metilnaftaleno (1-MeNap), 1-metilfenantreno (1-MePhe), 1-metilpireno (1-MePyr), 2-metilfluoranteno (2-MeFlt), 2-metilnaftaleno (2-MeNap), 2-metilfenantreno (2-MePhe), acenafteno (Ace), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP), benzo[a]antraceno (BbA), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[b,k]fluoranteno (BbkF), benzo[c]fenantreno (BcPhe), benzo[e]pireno (BeP), benzo[g,h,i]perileno (BghiPe), benzo[j]fluoranteno (BjF), benzo[k]fluoranteno (BkF), bifenil (BP), criseno (Chr), coroneno (Cor), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), fluoranteno (Flt), fluoreno (Flu), indeno[1,2,3-cd]pireno (IDP), naftaleno (Nap), perileno (Per), fenantreno (Phe), pireno (Pyr), triptíceno (Trip).

### 3.1.1 Carcinogenicidade de HPA

Ao final do século XIX diversos trabalhadores de indústrias de refino de parafina, óleo de xisto e carvão de alcatrão começaram a apresentar indícios de câncer de pele. A causa possível foi apontada anos depois por pesquisadores japoneses que identificaram a produção de tumores malignos em orelhas de coelhos e ratos, após elas serem pintadas com extratos de carvão de alcatrão. Após sistemáticos estudos, que passaram pela síntese do primeiro composto químico puro a demonstrar carcinogenicidade, o dibenzo[*a,h*]antraceno, e pela destilação e fracionamento de toneladas de piche, chegou-se à confirmação de que HPA apresentam risco de desenvolvimento de tumor em seres vivos (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000).

A US EPA busca separar e classificar os HPA em dois grupos, carcinogênicos e não-carcinogênicos, de acordo com a avaliação do risco de carcinogenicidade dos compostos. Esse risco expressa a probabilidade de se desenvolver câncer a partir da exposição a determinado composto químico, sendo que, por já ter sido caracterizado toxicologicamente, o B[*a*]P é utilizado como parâmetro para a classificação dos demais compostos, gerando assim o Fator de Equivalência Tóxica (TEF, do inglês *Toxic Equivalency Factor*) (Nisbet e Lagoy, 1992)

O risco de carcinogenicidade é influenciado também pela quantidade de composto à qual se está exposto. Ou seja, longos períodos de exposição a um composto considerado pouco carcinogênico é tão prejudicial quanto curtos períodos de contato com um composto mais carcinogênico, tendo também a influência da via de contato no risco de desenvolvimento de câncer. A entrada de HPA no organismo animal pode ocorrer por diversas formas, principalmente por via alimentar, fumo (de forma ativa ou passiva), ingestão de bebidas contaminadas e a inalação de ar contaminado, as quais causam o aumento da concentração de tais substâncias em organismos vivos. Os HPA podem se dispersar por todo o sistema biológico. A Tabela 3 traz propriedades físicas e químicas dos 16 HPA prioritários listados pela US EPA e seus respectivos TEF. (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Schroeder, 2011; Yang, W. *et al.*, 2015).

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas dos 16 HPA listados pela US EPA e seus respectivos TEFs.

HPA	Nº de anéis aromáticos	Peso molecular	PE (°C)	*Carcinogenicidade IARC/US EPA
Naftaleno	2	128,17	217,9	2B
Acenaftileno	2	152,20		NC
Acenafteno	2	154,21	279	3
Fluoreno	2	166,22	295	3
Antraceno	3	178,23	342	3
Fenantreno	3	178,23	340	3
Fluoranteno	3	202,26	375	3
Pireno	4	202,26	393	3
Benzo[a]antraceno	4	228,29	400	2B
Criseno	4	228,29	448	2B
Benzo[b]fluoranteno	4	252,31		2B
Benzo[k]fluoranteno	4	252,32	480	2B
Benzo[a]pireno	5	252,32	496	1
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278,35	524	2A
Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	276,34	536	2B
Benzo[ghi]perileno	6	276,34	545	3

\*Carcinogenicidade para humanos: 1 = carcinogênico para humanos e animais; 2A = provável carcinogênico para humanos – limitada em humanos e suficiente em animais; 2B = possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = não é classificado como carcinogênico em humanos; NC = não consta.

A exposição de mulheres durante o período de gestação aos HPA é de especial importância, visto que dessa forma expõe-se o feto a tais compostos (Niwa *et al.*, 2011). O processo de desenvolvimento do cérebro durante a gestação é extremamente vulnerável e tal exposição prematura e pode resultar em danos cerebrais (Schroeder, 2011). A toxicidade dos HPA presentes no organismo da gestante também é relacionada com casos de aborto. A exposição pré-natal, ou mesmo durante os primeiros anos de vida da criança, a esses compostos também é relacionada a casos de déficit de crescimento e ao desenvolvimento de problemas comportamentais, como o Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH) (Perera *et al.*, 2014; Jedrychowski *et al.*, 2015).

No ocidente o câncer do cólon (parte maior do intestino grosso) é muito comum, influenciado principalmente por fatores ambientais, sem que seja notada participação importante do histórico familiar ou de dano genético esporádico. A dieta é um dos principais fatores que levam à susceptibilidade ao câncer gastrointestinal, devido principalmente à contaminantes químicos presentes nos alimentos. Por se

acumularem facilmente em solos, a contaminação de alimentos por HPA ocorre em praticamente qualquer meio de cultivo, sendo que a presença destes no trato intestinal propicia o desenvolvimento de tumores. A ingestão de HPA, seja por qual via que for, pode também influenciar na modulação de proteínas transportadores de drogas, em proteínas plasmáticas, na ação de enzimas responsáveis pela metabolização de drogas e causar dano hepático. Dessa forma, a exposição a HPA acaba por influenciar na resposta do organismo a medicamentos, interferindo no combate de doenças (Diggs *et al.*, 2011; Elsherbiny e Brocks, 2011).

### 3.1.2 Adsorção de HPA

Os HPA possuem pressão de vapor (Tabela 1) de grandeza que permite que eles possam existir em um regime intermediário entre a fase gasosa e associado com partículas. O entendimento deste comportamento é importante, pois influencia na utilização de amostradores utilizados para realizar estudos de campo. A adsorção destes compostos em partículas sólidas presentes na atmosfera é esperada, levando à partição entre a fase gasosa e fase condensada. A distribuição entre estas fases varia de composto a composto e também com outros parâmetros, como a temperatura. A concentração de HPA de 2 a 3 anéis tende a ser maior na fase gasosa, sendo estes considerados compostos voláteis, em contraste com compostos de 3 a 4 anéis que são tidos como semi-voláteis ou não-voláteis, sendo os compostos de 5 a 6 anéis normalmente encontrados em fase particulada (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000).

Compostos de 2 anéis, altamente voláteis, como o naftaleno, normalmente são amostrados utilizando Tenax-GC ou Tenax-TA. Outro amostrador comumente utilizado é baseado em uma mistura de filtro de lã-de-vidro impregnada com Teflon (TIGF, do inglês *Teflon-impregnated glass fiber filter*) com espuma de poliuretano (EPU). Compostos semi-voláteis de 3 a 4 anéis são normalmente amostrados utilizando sistemas a base de filtros de lã-de-vidro (FLV) e EPU. Polímeros sintéticos, como o XAD-2, são amplamente utilizados para a amostragem de HPA, principalmente em meio gasoso. Técnicas para a remoção de poluentes de meios contaminados são, também, normalmente baseadas em reações de adsorção (Finlayson-Pitts e James N. Pitts, 2000; Srogi, 2007; Tang *et al.*, 2010; Pandey *et al.*, 2011; Masala *et al.*, 2014; Vilhena, 2014).

Estudos para avaliar a adsorção de determinados HPA já vem sendo realizados nos quais o HPA de interesse é vaporizado com a utilização de um reator aquecido, pelo qual passa uma corrente de gás hélio. Esta corrente, leva os compostos à câmara de adsorção e o controle da concentração de HPA na corrente é feita com a utilização de um detector em fluxo após a câmara de adsorção. Em um estudo mais recente, utilizou-se da mesma configuração para realizar o estudo adsorptivo de hidrocarbonetos clorados em aluminossilicatos (Mastral, Ana M. *et al.*, 2003; Mastral, A. M. *et al.*, 2003; Czech e Slomkiewicz, 2013).

Vieira, F. (2013) estudou a adsorção de HPA em diferentes adsorventes, utilizando sistema líquido/sólido para promover a interação entre as espécies. A espuma de Poliuretano (EPU) é apresentada como melhor adsorvente de HPA, tendo comportamento diferenciado apenas para o criseno, o qual foi melhor adsorvido em sílica. Colin, A. N. (2014), de forma análoga, apresentou um estudo utilizando HPA nitrados e oxigenados. Nesse identificou-se que além da EPU, o carvão ativado também se mostrou propício para a adsorção das espécies estudadas. Em ambos os casos foi utilizada a resina Amberlite XAD-2 como controle. A espuma de poliuretano é amplamente empregada em amostradores de ar para estudos de concentrações de HPA na atmosfera.

### 3.2 Absorção molecular dos HPA

Os HPA apresentam absorção na região ultravioleta do espectro eletromagnético. Tais compostos possuem intensas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , desse modo apresentando altos valores de absorvidade molar ( $\epsilon$ ,  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e característicos espectros de emissão de fluorescência. Tendo em vista tais características, e necessitando-se de um método de análise rápido, não invasivo e sem grandes restrições quanto ao preparo da amostra, o presente estudo se voltará à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e à Espectrometria de Fluorescência (Schmidt, 2005).

### 3.2.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e de Fluorescência Molecular

A razão da potencia de um feixe de luz atenuado após passar por uma solução (P) pela potência do feixe de luz que incide sobre a solução (P<sub>0</sub>) é o valor da transmitância (T). Para efeitos práticos, será tomado o valor de absorvância (A) para tratar das medidas de absorção molecular, a qual é definida pela Equação 1, definida pela Lei de Lambert-Beer. *b* é dado em centímetros, *c* é dado em mol·L<sup>-1</sup> e  $\epsilon$  é dado em L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, dessa forma A se torna uma grandeza adimensional (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

$$A = \log \frac{P}{P_0} = \epsilon bc \quad (\text{Equação 1})$$

Pode-se observar certas limitações da técnica, as quais podem ser vista como desvios reais ou desvios aparentes da lei de Lambert-Beer. Ela descreve o comportamento da absorção de um meio que contém concentrações relativamente baixas de um analito, sendo que em altas concentrações (> 0,01 mol·L<sup>-1</sup>) ocorrem interações mais intensas do tipo soluto-soluto, soluto-solvente ou ligações de hidrogênio, afetando o ambiente do analito e dessa forma sua absorvância, ocorrendo então um desvio real da lei. Efeito semelhante pode ocorrer se houver baixas concentrações de absorvente e altas concentrações de outras espécies (especialmente eletrólitos). Também são observados desvios se as variações de concentração alterarem significativamente o índice de refração (*n*) do meio, visto que a absorvância depende deste índice (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

Se um analito se associa, dissocia ou reage com algum solvente formando um produto com espectro de absorção diferente daquele do analito, tem-se então um desvio aparente da lei de Lambert-Beer. A presença de radiação policromática ou luz espúria (radiação do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda nominal escolhida) também causa desvio aparente, visto que a radiação que incide sobre a cubeta apenas será atenuada (absorvida) se o analito absorver naquele comprimento de onda. Se houver um comprimento de onda não absorvível na radiação incidente a potência medida no detector após a célula não será atenuada, indicando uma concentração de analito inferior à real. Ocorre também desvio aparente

se forem utilizadas cubetas desiguais. Se a célula do analito e do branco não possuírem o mesmo caminho e características ópticas equivalentes ocorrerá uma interpretação errônea, para mais ou para menos, da concentração do analito (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

Na prática, o valor da absorvância deve estar abaixo de 2,000, sendo que para fins quantitativos deve estar entre 0,100 e 1,500. Se o valor for menor que 0,100, a ocorrência de erros de medida se torna muito grande, tendo em vista uma variação considerável do valor medido pelo detector para uma mesma concentração. De modo ideal, espera-se que a concentração do analito na solução corresponda a um valor máximo de absorvância entre 0,900 e 1,000 (Wolfgang Gottwald, 1998).

A fluorescência e a fosforescência diferem basicamente da natureza eletrônica do estado excitado de qual é emitida a luz. Dá-se o nome de estado singleto ( $S_0$ ) para o estado eletrônico molecular no qual todos os spins eletrônicos estão emparelhados. A excitação de um par de elétrons a um nível energético mais alto é chamado estado excitado singleto ( $S_1$ ) quando o elétron promovido ainda encontra-se com o spin emparelhado (antiparalelos) com o do elétron no estado fundamental. No estado excitado tripleto ( $T_1$ ) os spins dos dois elétrons tornam-se desemparelhados (paralelos) (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

Quando a molécula absorve energia radiante ocorre a excitação de um elétron do estado  $S_0$  para um estado  $S_1$ , e o elétron pode perder energia de maneira não radiante por processos de relaxação vibracional. Ao voltar do estado excitado para o estado fundamental, o elétron emite o restante da energia que absorveu em forma de fótons, causando o fenômeno da fluorescência. Quando o elétron é excitado do estado  $S_0$  para o estado  $S_1$  ele pode sofrer o fenômeno de cruzamento intersistema, ou seja, o elétron no estado  $S_1$  passa para o estado  $T_1$ . Da mesma forma que no estado  $S_1$ , o elétron perde parte da energia absorvida de maneira não radiante por processos de relaxação vibracional. Ao emitir o restante da energia absorvida em forma de fóton, tem-se a fosforescência. Como ocorre a perda de energia de forma não radiativa, o comprimento de onda emitido ( $\lambda_{em}$ ) durante a fotoluminescência será sempre maior do que o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

Para a maioria dos compostos fluorescentes, a emissão da fluorescência ocorre das transições  $\pi^* \rightarrow \pi$  e  $\pi^* \rightarrow n$ , sendo que a fluorescência é mais comumente encontrada em compostos nos quais a excitação ocorre da transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Desse modo, a fluorescência mais intensa e mais útil é encontrada em compostos



aromáticos que contém tais transições, sendo que a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em solução e geralmente observa-se um aumento na intensidade de emissão de fluorescência com o aumento do número de anéis e seu grau de condensação (Holler *et al.*, 2009).

Compostos de estrutura rígida apresentam maior fluorescência, visto que a falta de rigidez em uma molécula causa um aumento na facilidade de desativação não-radioativa, a partir da perda de energia por vibrações de baixa frequência. O aumento da temperatura do solvente reduz a fluorescência, pelo fato de promover o aumento de colisões e, assim, a molécula perde a energia que absorveu de maneira não radiante (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

De maneira geral, a linearidade da fluorescência se mantém para soluções diluídas. A potência da emissão de fluorescência ( $F$ ) é proporcional à potência radiante do feixe de excitação que é absorvido pelo sistema e calculada a partir de uma simplificação da Lei de Lambert-Beer (Equação 2). Se a concentração da espécie em solução for tal que corresponda a uma absorvância de 0,050, tem-se um erro de 0,13% associado à medida, causado pela aplicação simplificada da lei de Lambert-Beer à fluorescência. Porém, se a concentração da espécie for tal que a absorvância supere 0,050 o erro associado devido à simplificação da aplicação da lei de Lambert-Beer se torna maior e ocorre a perda da linearidade da medida. Esta absorção excessiva é conhecida como absorção primária (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

$$F = K'P_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (\text{Equação 2})$$

Outro fator de desvio da linearidade em altas concentrações é a absorção secundária, a qual ocorre quando o comprimento de onda da emissão superpõe uma banda de absorção. Desse modo a fluorescência diminui à medida que a emissão atravessa a solução e é reabsorvida por outras moléculas na solução. A absorção secundária pode ocorrer pela absorção de radiação pelo próprio analito ou por outras espécies em solução (Holler *et al.*, 2009).

### 3.3 Transferência de massa

A segunda lei da termodinâmica traz que haverá fluxo de matéria, sendo expressa em forma de moles ou de massa, de uma região de maior a outra de menor

concentração de uma determinada espécie química. Esta espécie química recebe o nome de *soluto*, o qual pode estar em um meio que pode conter um número maior de uma ou mais espécies químicas, as quais são denominadas *solvente*. Se o conjunto soluto-solvente se der em estado gasoso, ele receberá o nome de mistura, e se chamará solução se o conjunto se der em estado líquido (Cremasco, 2002; Atkins e Jones, 2012).

Dada a diferença de concentração de soluto, tem-se o fenômeno de transferência de massa, sendo a diferença de concentração a força motriz necessária à dispersão do soluto. Porém, o movimento da matéria se dá associado à resistência proveniente ou apenas da interação soluto-meio, ou da combinação da interação soluto-meio com alguma ação externa (Cremasco, 2002).

O fenômeno de transporte recebe o nome de *difusão* quando o transporte ocorre em nível molecular, com movimento aleatório das moléculas, sendo o gradiente de concentração do soluto a força motriz associada. Neste caso a resistência ao transporte se dará pela interação soluto-meio. Ocorrendo a transferência de massa em nível macroscópico, tendo como força motriz a diferença de concentração do soluto no meio e a resistência ao transporte é dada pela interação soluto-meio associada a uma ação externa, nomeia-se o fenômeno de *convecção mássica*. A ação externa que fornece resistência relaciona-se com características dinâmicas do meio e a geometria do lugar em que se encontra (Cremasco, 2002).

Desse modo, salientam-se dois tipos de contribuição ao fenômeno de transferência de massa:

- Contribuição difusiva: o transporte de matéria é devido à ocorrência de interações moleculares.
- Contribuição convectiva: o movimento do meio causa auxílio à ocorrência do transporte de matéria.

### 3.3.1 Processo difusivo

Ao analisar a difusão em gases, de uma maneira mais simples, assume-se que as moléculas gasosas, de mesma espécie química, são esféricas, de baixa densidade e monoatômicas, sendo a energia cinética associada a elas proveniente do seu movimento de translação. Estas moléculas, confinadas em um recipiente, sofrerão choque inicial e, supondo que seja um choque elástico, elas tomarão rumos aleatórios,

desencadeando novos e sucessivos choques à população molecular (Cremasco, 2002).

As moléculas em movimento se deslocarão aleatoriamente em qualquer sentido e direção, porém tenderão a ocupar novos espaços em que sua população seja reduzida. Desse modo se desencadeia o fluxo de matéria. A primeira lei de Fick (Equação 3) demonstra a importância do coeficiente de difusão ( $D$ ) para o fluxo difusivo ( $J_{A,z}$ ) da espécie química  $A$  na direção  $z$ , partindo-se de uma concentração  $C_A$  (Cremasco, 2002).

$$J_{A,z} = -D \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{Equação 3})$$

O sinal negativo na equação indica o decréscimo da concentração da espécie  $A$  com o sentido do fluxo. A influência da interação soluto-meio na difusão em gases está caracterizada na velocidade média molecular e no caminho livre médio. O coeficiente de difusão pode ser definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto-meio (Cremasco, 2002).

Juntamente com o surgimento do gradiente de concentração causado pelo fluxo de matéria, surge também um gradiente de temperatura. Esta, que é um parâmetro intensivo, está vinculada com a energia cinética da agitação molecular. Desse modo, regiões com concentrações moleculares maiores terão maior temperatura, e regiões com concentrações moleculares menores terão menor temperatura. O gradiente de concentração é responsável pelo fluxo de matéria, o qual origina um gradiente de temperatura, que contribui para o fluxo. O aparecimento do gradiente de temperatura é denominado efeito Soret, porém pode ser desprezado para cálculos comuns (Cremasco, 2002).

Diversos processos (reações catalíticas, por exemplo) dependem da difusão intraparticular em sólidos porosos, ou seja, o soluto, gasoso ou líquido, difunde por uma matriz cuja configuração geométrica é determinante para o fenômeno difusivo. Sólidos porosos apresentam caminhos tortuosos de diversas larguras, constituindo obstáculos internos que o soluto terá de enfrentar para mover-se. Quanto mais longo for esse caminho, e menor a largura dos poros do sólido, maior será a dificuldade dele movimentar-se. A difusão em sólidos porosos pode ser classificada de três maneiras, cuja compilação é representada na Figura 2 (Cremasco, 2002):

- Difusão de Fick ou difusão ordinária.
- Difusão de Knudsen.
- Difusão configuracional.

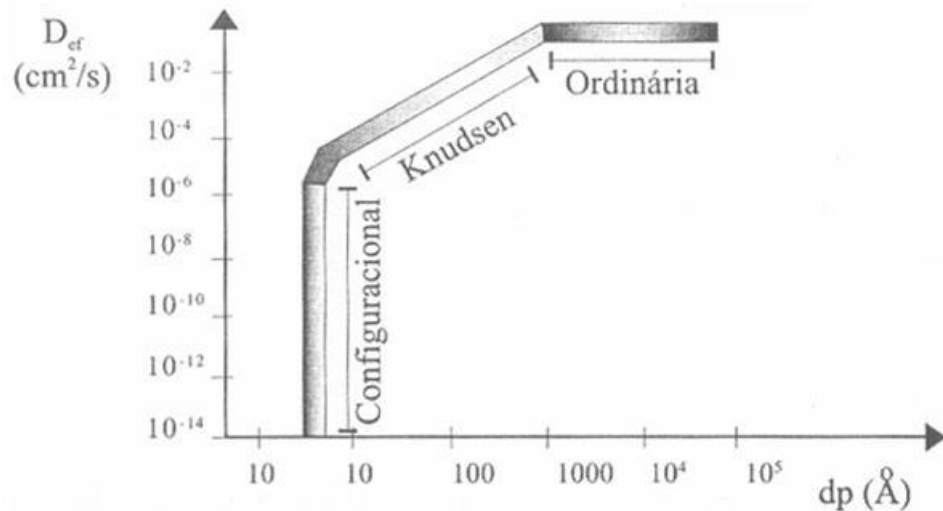


Figura 2 – Processos de difusão mássica, representados pela taxa de difusão ( $D_{ef}$ ) versus diâmetro de partícula ( $\text{Å}$ ). (Adaptado de Cremasco, 2002).

A primeira lei de Fick descreve a difusão de um gás denso que escoia através de um sólido poroso, que apresenta poros maiores do que o caminho livre médio das espécies difundentes (um caminho relativamente grande). O coeficiente de difusão dependerá de variáveis como temperatura e pressão e da matriz porosa (Cremasco, 2002).

A difusão de Knudsen se aplica quando se tratar da difusão de gases leves a baixa pressão ou na presença de um sólido poroso cujos poros tenham o diâmetro aproximado do caminho livre médio do difundente. Neste caso, o soluto irá colidir preferencialmente com as paredes dos poros em vez de fazê-lo com outras moléculas, sendo possível desprezar o efeito na difusão causado pelas colisões entre as moléculas de soluto (Cremasco, 2002).

Há sólidos, natural ou artificialmente porosos, que apresentam diâmetro de poro da mesma ordem de grandeza daquele associado ao difundente, como no caso das zeólitas. Para representar o processo de difusão nestes sólidos utiliza-se o mecanismo de difusão configuracional. Espera-se que o valor do coeficiente de difusão nestes sólidos seja menor do que nos modelos anteriores, visto que a difusão no seu interior é governada pelo diâmetro das moléculas difundente (Cremasco, 2002).

### 3.3.2 Convecção mássica

A convecção mássica corresponde ao mecanismo de transferência de massa que ocorre pelo transporte de pacotes de matéria por perturbações na mistura em que estão contidos. A partir de tais perturbações origina-se a movimentação do meio e o soluto é transferido tanto devido ao seu gradiente de concentração quanto em virtude do movimento do meio (Cremasco, 2002).

Se a movimentação do meio for causada por um agente externo (um ventilador, por exemplo) tem-se a convecção mássica forçada. Se for forçada a passagem de um solvente ao redor de um soluto sólido, a taxa de sublimação ou vaporização deste será decorrente do seu gradiente de concentração e, principalmente, devido à velocidade de escoamento do solvente (Cremasco, 2002).

Em meio turbulento há alto grau de mistura o que faz com que aumente a transferência de massa resultando, por exemplo, na diluição da concentração de um soluto em um determinado meio. Quanto maior a turbulência do meio maior será o fluxo de massa do soluto. (Cremasco, 2002).

### 3.4 O fenômeno da adsorção

Adsorção é o termo para denominar a ligação de partículas a uma superfície. À substância adsorvida dá-se o nome de adsorvato, e adsorvente é o material sobre o qual ocorre a reação de adsorção. O processo inverso recebe o nome de dessorção. É um fenômeno amplamente utilizado em processos industriais, como processos catalíticos, e também para a remoção de poluentes de meios contaminados (Atkins e De Paula, 2002; Qiu *et al.*, 2009).

Existem duas maneiras pelas quais átomos e moléculas podem se ligar à superfície do sólido. Quando a interação ocorre por ligações de van der Waals ocorre a chamada adsorção física, ou fisissorção. As interações de van der Waals são fracas e de longo alcance, sendo que não ocorre a formação de ligações químicas, mas sim interações dipolo-dipolo, por exemplo. A energia liberada para que ocorra a adsorção física é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação da espécie.

Valores de entalpia de adsorção ( $H_{ads}$ ) são tipicamente encontrados na faixa de 20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Atkins e De Paula, 2002).

O outro processo é o da adsorção química, também chamado de quimissorção. Neste processo, o adsorvato se une à superfície do adsorvente a partir de ligações químicas, normalmente covalentes, sendo que a acomodação do adsorvato ocorre de maneira a propiciar o número de coordenação máximo com o substrato. Pelo fato de ocorrer a formação de ligações químicas, a  $H_{ads}$  assume valores maiores em comparação àquela do processo de fisissorção, girando na faixa de 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Espécies quimicamente adsorvidas encontram-se mais próximas do adsorvente em relação às fisicamente adsorvidas. Também é importante ressaltar que moléculas quimicamente adsorvidas podem ser decompostas em virtude de forças de valência dos átomos da superfície (Atkins e De Paula, 2002).

O grau de recobrimento da superfície ( $\theta$ ) é a expressão da medida do recobrimento de uma superfície de adsorção (Equação 4). Quando é feita a representação da variação de  $\theta$  a uma temperatura constante, obtêm-se uma isoterma de adsorção. Diversos modelos matemáticos tentam descrever as isotermas de adsorção, cada um partindo de diferentes óticas, como o recobrimento em monocamada, múltiplas camadas, equivalência dos sítios de adsorção, e diferentes hipóteses para a variação, como linear ou logarítmica. Como modelos mais divulgados, têm-se as isotermas de Langmuir, BET (nomeada a Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller), Freundlich e Temkin (Tabela 4) (Atkins e De Paula, 2002)

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 4 – Comparação entre as características de algumas isotermas e suas respectivas equações.

Isoterma	Aproximações utilizadas no modelo	Equação
Langmuir	<p>Adsorção em monocamada; Superfície plana em escala microscópica; Todos sítios de adsorção são idênticos; Adsorção em um sítio independe da adsorção nos sítios vizinhos; Velocidade de modificação de <math>\theta</math> é proporcional à pressão parcial do adsorvato (<math>p</math>); <math>K</math> é dado pela razão entre a constante de adsorção pela constante de dessorção;</p>	$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$
BET	<p>Adsorção em múltiplas camadas; Monocamada inicial atua como substrato para a formação de nova camada; Aumento indefinido de adsorvato; Não ocorre a saturação do adsorvente em pressões elevadas; Pressão de vapor sobre a camada de adsorvato (<math>p^*</math>) corresponde a várias moléculas (se assemelha a uma película líquida); <math>V_{\text{mon}}</math> volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada inicial; Assume a importância das entalpias padrão de dessorção (<math>\Delta_{\text{des}}H^\ominus</math>) e padrão de vaporização do adsorvato líquido (<math>\Delta_{\text{vap}}H^\ominus</math>), representado por <math>^1c</math>; <math>z</math> é a razão entre a pressão que ocorre a adsorção (<math>p</math>) e <math>p^*</math>; <math>V</math> é o volume de adsorvato no sistema;</p>	
Temkin	<p>Há sítios de adsorção mais favoráveis do que outros; Adsorvato se adsorve primeiramente em sítios energeticamente mais favoráveis; Ocorre variação linear da <math>H_{\text{ads}}</math> com <math>p</math>; <math>H_{\text{ads}}</math> se torna cada vez menos negativa à medida que <math>\theta</math> aumenta; <math>c_1</math> e <math>c_2</math> são constantes;</p>	$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$
Freundlich	<p>Similar à de Temkin, assume a variação logarítmica de <math>\theta</math> com <math>p</math>;</p>	$\theta = c_1 p^{1/c_2}$

<sup>1</sup> $c$  = constante que leva em consideração as variações das entalpias padrão de dessorção ( $\Delta_{\text{des}}H^\ominus$ ) e padrão de vaporização do adsorvato líquido ( $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ ), a temperatura (em kelvin) em que ocorre o processo e a constante dos gases reais. Fonte: Atkins e De Paula, 2002.

### 3.4.1 Cinética de adsorção

Em se tratando dos fenômenos adsorptivos deve-se levar em conta aspectos termodinâmicos e cinéticos para se ter maiores detalhes quanto à performance e mecanismo do processo, sendo que a performance cinética para um dado adsorvente é muito importante para aplicações piloto. A partir da análise cinética, é possível determinar a taxa de adsorção, a qual determina o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção, e até mesmo pode-se determinar a escala de um equipamento de adsorção. De maneira geral, a cinética de adsorção é a base para determinar a performance de qualquer sistema, como um de leito fixo (Qiu *et al.*, 2009).

Modelos matemáticos têm sido propostos para tentar descrever os dados adsorptivos e a os processos cinéticos, sendo que podem ser classificados como modelos de reações adsorptivas e modelos de adsorção por difusão. Os modelos de adsorção por difusão levam em conta a difusão através de um filme líquido que envolve as partículas do adsorvente, a difusão em líquido contido nos poros e/ou através das paredes dos poros do adsorvente, e o equilíbrio de adsorção-dessorção do adsorvato nos sítios ativos. Por outro lado, os modelos de reações adsorptivas se originam da cinética de reações químicas e se baseiam no processo de adsorção como um todo, sem considerar os pontos mencionados nos modelos de adsorção por difusão (Qiu *et al.*, 2009).

#### 3.4.1.1 Modelos de reações adsorptivas

A equação de primeira-ordem, desenvolvida por Lagergren em 1898, é considerada como o primeiro modelo a trazer a taxa de adsorção baseada na capacidade adsorptiva. A Equação 5 traz a maneira mais usual da equação desenvolvida por Lagergren, sendo que  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) são, respectivamente, as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), e  $k_{p1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-primeira-ordem do modelo. Para distinguir equações cinéticas baseadas na capacidade de sorção daquelas baseadas na concentração da solução, a equação apresentada por Lagergren é chamada de equação de pseudo-primeira-ordem. Um exemplo de reação que segue a cinética de pseudo-primeira-ordem é a adsorção de azul de metileno em cascas de feijão largo, fato comprovado em estudo sobre a



aplicação de tal adsorvente para a remoção do corante de águas contaminadas (Hameed e El-Khaiary, 2008; Qiu *et al.*, 2009).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad (\text{Equação 5})$$

Em 1995 foi descrito o processo de adsorção de íons de metais divalentes em turfa. Assumiu-se que o processo se dava por cinética de segunda-ordem, tendo a quimissorção envolvendo a troca e compartilhamento de elétrons entre a turfa e os íons como o limitante para a taxa de adsorção. A Equação 6 representa a forma usual da equação de segunda-ordem, sendo que ela, similarmente à equação de primeira-ordem, é chamada de equação de pseudo-segunda-ordem para distinguir entre as equações baseadas na capacidade adsortiva e as baseadas na concentração da solução. A constante de pseudo-segunda-ordem ( $k_{p2}$ , em  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) está relacionada com o valor da taxa inicial de adsorção ( $V_0$ , em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) como mostrado na Equação 7. A equação de pseudo-segunda-ordem foi utilizada para explicar a adsorção de azul de metileno em carvão ativado de alta área superficial (Tan *et al.*, 2008; Qiu *et al.*, 2009).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 6})$$

$$V_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (\text{Equação 7})$$

A equação de Elovich apresenta-se sempre com boa aplicabilidade para explicar a adsorção química de gases em sólidos. A partir de determinadas simplificações, a equação de Elovich assume a forma linear apresentada na Equação 8, sendo  $q$  a quantidade de gás adsorvido no tempo  $t$ ,  $a_s$  é a constante de dessorção e  $\alpha$  a taxa inicial de adsorção.

$$q = \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log t_0 \quad (\text{Equação 8})$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para a realização do presente trabalho utilizou-se vidrarias de uso comum em laboratório, como béqueres, balões volumétricos de fundo plano e pipeta volumétrica. Utilizou-se também de micropipetas precisão com volumes variáveis (10 – 100  $\mu\text{L}$  e 100 – 1000  $\mu\text{L}$ ) (Brand), lâ-de-vidro (LV) e pérolas de vidro. Para a montagem do sistema de adsorção, utilizou-se *traps* de vidro (volume máximo de 50 mL) com tampa, a qual possui linha de vidro de entrada e saída (Figura 3).



Figura 3 – Exemplo de *trap* utilizado nos experimentos e a tampa com linha de entrada e saída.

### 4.2 Equipamentos

Para as medidas de emissão de fluorescência utilizou-se um espectrofotômetro Agilent Technologies Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Utilizou-se este equipamento para identificar os comprimentos de onda de máxima excitação ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) e de máxima emissão ( $\lambda_{\text{em}}$ ). Definidos estes comprimentos de onda, utilizou-se do equipamento para identificar a faixa linear de trabalho para cada composto.

Utilizou-se uma cubeta de quartzo, com as quatro faces transparentes para luz UV-VIS, de 3,5 cm de altura e caminho óptico de 1,0 cm.

Para as medidas de absorção molecular utilizou-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453. Utilizou-se o equipamento para identificar o comprimento de onda de máxima absorção molecular e, a partir da definição deste, identificar a faixa linear de trabalho para cada composto. Utilizou-se uma cubeta de quartzo, com duas faces transparentes para a luz UV-VIS paralelas, de 3,5 cm de altura e caminho óptico de 1,0 cm.

Utilizou-se também uma bomba de lapela para gerar o fluxo de ar nos sistemas de adsorção (Apêndice, Figura 31).

#### 4.3 Reagentes e soluções

Durante o projeto, utilizou-se de padrões sólidos de naftaleno e antraceno, adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha), e de padrão em solução 1000 mg mL<sup>-1</sup> em acetona de criseno, adquirido da Supelco (EUA). Previamente ao estudo envolvendo cada composto, preparou-se soluções estoque de cada um em acetonitrila (ACN).

Para o naftaleno e o antraceno, a solução estoque foi preparada a partir da pesagem de massa do padrão, utilizando uma balança analítica (Sartorius) com quatro casas decimais, seguida da dissolução do composto em ACN, obtendo-se a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> para cada um. Para a preparação da solução estoque do criseno, seguiu-se da diluição em ACN do 1 mL de solução do padrão em acetona, obtendo-se a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram acondicionadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração (-20 °C).

A ACN utilizada para preparar os padrões, e posteriormente para dar continuidade ao trabalho, foi adquirida de Tedia Company (USA) sendo de grau HPLC/UV-VIS.

Como adsorventes, utilizou-se três compostos: XAD-2, EPU e sílica. O polímero XAD-2 e a sílica foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil). O polímero EPU foi fornecido pela 3M (Brasil). Previamente a sua utilização, a sílica e a EPU foram lavadas com 50 mL de ACN e secadas em estufa a 40 °C por 6 horas. O XAD-2 foi utilizado sem prévio tratamento, visto que o polímero vem em cápsulas de vidro, não possuindo contato com o meio exterior até o momento da utilização.

#### 4.4 Procedimento experimental

##### 4.4.1 Caracterização espectrométrica dos compostos e determinação das faixas de trabalho

Utilizou-se as soluções estoque preparadas para obter diferentes concentrações do composto. As soluções preparadas variaram de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $10 \text{mg L}^{-1}$ . A partir da avaliação dos espectros destas soluções, deu-se o estudo espectrométrico proposto. Para avaliar a linearidade da faixa de trabalho, utilizou-se o método proposto por De Lima Ribeiro *et al* (2008).

##### 4.4.2 Definição do sistema de adsorção a ser utilizado

Para realizar os estudos de adsorção em fase gasosa é necessário colocar o adsorvato (HPA) gasoso em contato com o adsorvente. Deve-se também determinar a diferença entre a quantidade de adsorvato que passa no sistema em determinado espaço de tempo na presença e na ausência do adsorvente.

Buscou-se desenvolver um método em escala de bancada para fazer tais medidas. O HPA seria arrastado na fase gasosa a partir de uma fonte (I), passaria pelo local (II) em que o adsorvente seria acomodado e, finalmente, seria coletado em ACN (III). Nos itens a seguir serão apresentadas as tentativas de desenvolver tal sistema. Em todos os sistemas foi adaptada a utilização de uma bomba de lapela (Apêndice, Figura 31), a qual gera um fluxo de ar no sentido  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$ . A Figura 4 mostra o esquema geral do funcionamento dos sistemas.

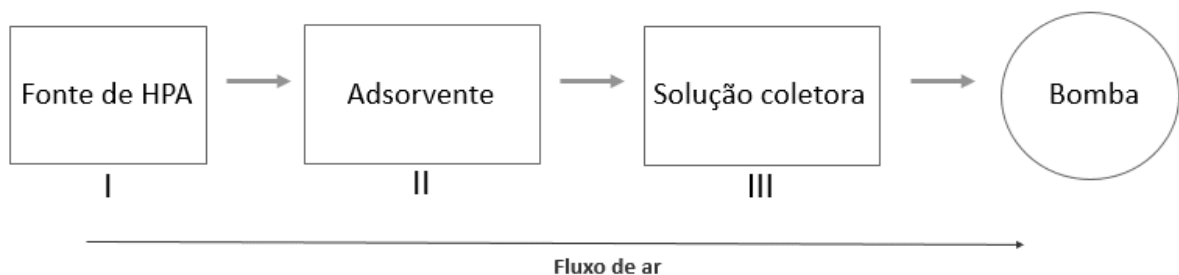


Figura 4 – Esquema geral do funcionamento dos sistemas de transferência de massa.

Espera-se que seja possível realizar o transporte dos HPA via processo de convecção mássica forçada. A bomba possui fluxo regulável, o qual foi identificado a partir da utilização de um *bolhómetro*, obtido a partir da utilização de uma pipeta graduada de 10 mL. Realizou-se 20 medidas do fluxo em triplicata, a fim de reduzir-se o erro agregado por se tratar de um método rústico de medida. As replicatas foram realizadas com 1h de intervalo entre cada, com o intuito de avaliar a variação no fluxo devido ao uso ininterrupto da bomba. De tal análise, obteve-se a média de  $1,72 \pm 0,35$  mL s<sup>-1</sup>

Foi feito o arraste de naftaleno, antraceno e criseno da fonte do HPA pelo fluxo de ar atmosférico a  $20 \pm 1$  °C, gerado por uma bomba de lapela, para um *trap* coletor contendo ACN. A concentração do composto foi monitorada no solvente via a técnica espectrométrica definida previamente. Os dados de transferência de massa gás-sólido obtidos quando da presença do adsorvente no caminho do fluxo de ar foram comparados com aqueles obtidos sem a presença dele.

Foram montados e testados quatro sistemas para a avaliar a transferência de massa gás-sólido: Sistema com dois *traps*. No primeiro há solução com o HPA em estudo e no segundo, ACN para fazer a coleta do HPA que for arrastado do primeiro. O adsorvente fica em tubo de vidro que liga os dois *traps* (Figura 5).



Figura 5 – Primeiro sistema testado com *traps* em linha.

1. Sistema com dois *traps*. No primeiro há LV sobre a qual foi depositado o HPA em estudo e no segundo, ACN para fazer a coleta do HPA que for arrastado do primeiro. O adsorvente fica em tubo de vidro que liga os dois *traps* (Figura 6).



Figura 6 – Segundo sistema testado com *traps* em linha.

2. Sistema com um *trap*. A LV sobre a qual o HPA está depositado encontra-se em um tubo de vidro na via de entrada do *trap*, o qual contém ACN para fazer a coleta do HPA que for arrastado, sendo que o adsorvente fica no tubo de vidro entre a fonte de HPA e a entrada para o *trap* (Figura 7).



Figura 7 – Terceiro sistema testado com apenas um *trap*.

3. Sistema com um *trap*. O HPA encontra-se na forma sólida em um tubo de vidro na via de entrada do *trap*, o qual contém ACN para fazer a coleta do HPA que for arrastado, sendo que o adsorvente fica no tubo de vidro entre a fonte de HPA e a entrada para o *trap* (Figura 8).



Figura 8 – Terceiro sistema testado com apenas um *trap*.

#### 4.4.2.1 Primeiro sistema de adsorção composto por dois *traps*

Para a avaliação deste sistema utilizou-se o naftaleno. Vinte e cinco mililitros de solução em concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  encontram-se em um trap de 50 mL (I). Um segundo trap de 50 mL contendo ACN (III) é ligado ao primeiro com a utilização de um tubo de vidro de 7 cm (II) no qual seria colocado o adsorvente quando necessário. Tal tubo foi obtido a partir do corte de uma pipeta graduada, com volume interno total de 3,5 mL. As partes de vidro foram fixas utilizando-se um pedaço de 2 cm de mangueira de silicone. A bomba foi ligada à saída do segundo trap.

O sistema foi ligado, sem a presença de adsorvente, e a concentração de naftaleno na solução de coleta foi monitorada utilizando-se a espectrometria de absorção molecular no UV-VIS. Esperava-se que o naftaleno fosse carregado pela corrente de ar que passava pelo primeiro trap, visto que havia alta concentração do HPA na solução. Após 30 min de operação do sistema foi feita a medida da solução de coleta, porém não foi observado qualquer modificação no espectro de absorção. Assim, partiu-se para a avaliação de um segundo sistema.

#### 4.4.2.2 Segundo sistema de adsorção composto por dois *traps*

A segunda tentativa de desenvolver o sistema para estudos de cinética também envolveu a utilização de dois *traps*, porém o solvente (ACN) estava presente apenas no trap de coleta. Tinha-se o interesse de utilizar o HPA sólido, porém havia o inconveniente de que poderia ocorrer o arraste de partículas do composto pela corrente de ar gerada pela bomba. Dessa maneira adotou-se o procedimento de deposição da substância sobre LV. Para o teste de avaliação deste sistema, assim como para o anterior, foi utilizado o naftaleno.

Preparou-se uma solução estoque de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de naftaleno em ACN. Sobre uma massa de LV (20 mg) suficiente para encobrir a entrada de ar do tubo de vidro do primeiro *trap* (I) adicionou-se 1,000 mL, por três vezes, da solução estoque, totalizando 3 mL. A ACN evapora da LV, dada sua alta pressão de vapor, e dessa forma é obtida uma massa de naftaleno de aproximadamente 300  $\mu\text{g}$  sobre a ACN.

No primeiro *trap*, logo na entrada de ar, foi colocada a LV na qual foi depositado o HPA (I), no segundo *trap* foram adicionados 25,0 mL de ACN (III), e os dois *traps* foram conectados com um tubo de vidro (II). A bomba de lapela foi conectada à saída de ar do segundo *trap*, finalizando o sistema.

Antes de começar a operar o sistema, utilizou-se da ACN do trap de coleta para gerar o branco da medida e o sinal de absorção da mesma foi medido para comparações posteriores. Após 15 minutos de operação da bomba, a mesma foi desligada e foi retirada uma alíquota da ACN de coleta e seu espectro de absorção foi medido. A alíquota foi retornada ao *trap* e a bomba religada. Transcorridos outros 15 min repetiu-se o procedimento anterior e novamente o espectro de absorção da ACN de coleta foi medido.

Percebe-se o surgimento de um pico de absorção em 221,00 nm e, posteriormente, um rápido acréscimo no sinal de absorvância deste. Tal comprimento de onda é característico da absorção do naftaleno. Porém, visto que a intensidade do sinal encontra-se abaixo da faixa linear de trabalho da técnica (limite mínimo de sinal de absorvância de 0,100), decidiu-se testar uma nova configuração para o sistema, de forma a reduzir a distância de (I) para (III).



#### 4.4.2.3 Priemrio sistema de adsorção composto por um *trap*

Para a análise deste sistema de adsorção, o antraceno foi escolhido para ser utilizado em detrimento do naftaleno, visto que ele possui pressão de vapor intermediária aos outros dois compostos que seriam estudados (naftaleno e criseno). Ainda, a característica do naftaleno de fácil sublimação poderia levar a uma interpretação equivocada do sistema, podendo ser obtido este na corrente de ar, porém não os outros dois.

Neste sistema, o HPA de interesse seria depositado em 20 mg de LV, seguindo a maneira descrita no item 4.4.2.2. A LV é acomodada em uma extremidade do tubo de vidro utilizado nos outros dois sistemas estudados e este tubo é ligado ao *trap* que contém a ACN coletora (III). Quando for realizado o experimento na presença de adsorvente, este será acomodado no mesmo tubo de vidro, porém a 1,5 cm de distância da entrada de ar de III, na extremidade oposta a onde está localizada a LV com o HPA depositado. Ainda, no centro do tubo, entre a LV contendo o HPA e a região em que será acomodado o adsorvente, é colocado uma porção de LV (3 mg), a fim de reter partículas do HPA que possam ter sido arrastadas pela corrente de ar gerada. Na extremidade livre do tubo de vidro é prendido um pedaço de mangueira de silicone com lã, dessa forma montando um filtro para evitar que material particulado da atmosfera externa possa passar para o sistema. A bomba de lapela é ligada ao tubo de saída do *trap*.

Antes de começar a operar o sistema, utilizou-se da ACN do trap de coleta para gerar o branco da medida e o sinal de absorção da mesma foi medido para comparações posteriores. A bomba foi ligada e deixada em funcionamento por 15 minutos. Quando transcorrido este tempo, o sistema foi desligado e uma alíquota da ACN foi coletada para analisar seu espectro de absorção. Observou-se o aparecimento de um pico de absorção em 252,00 nm, característico da absorção do antraceno. Prosseguiu-se com o experimento, sendo que a ACN foi analisada nos tempos indicados na Tabela 5. A Figura 9 apresenta a compilação dos espectros de tais medidas.

Tabela 5 – Tabela com os tempos de funcionamento da bomba em que foram feitas as medidas e as absorvâncias medidas em 252 nm durante o teste inicial do sistema com apenas um *trap*.

Tempo (min)	Absorvância
0	0,0001
15	0,0036
30	0,0042
45	0,0084
60	0,0114
75	0,0142
115	0,0156

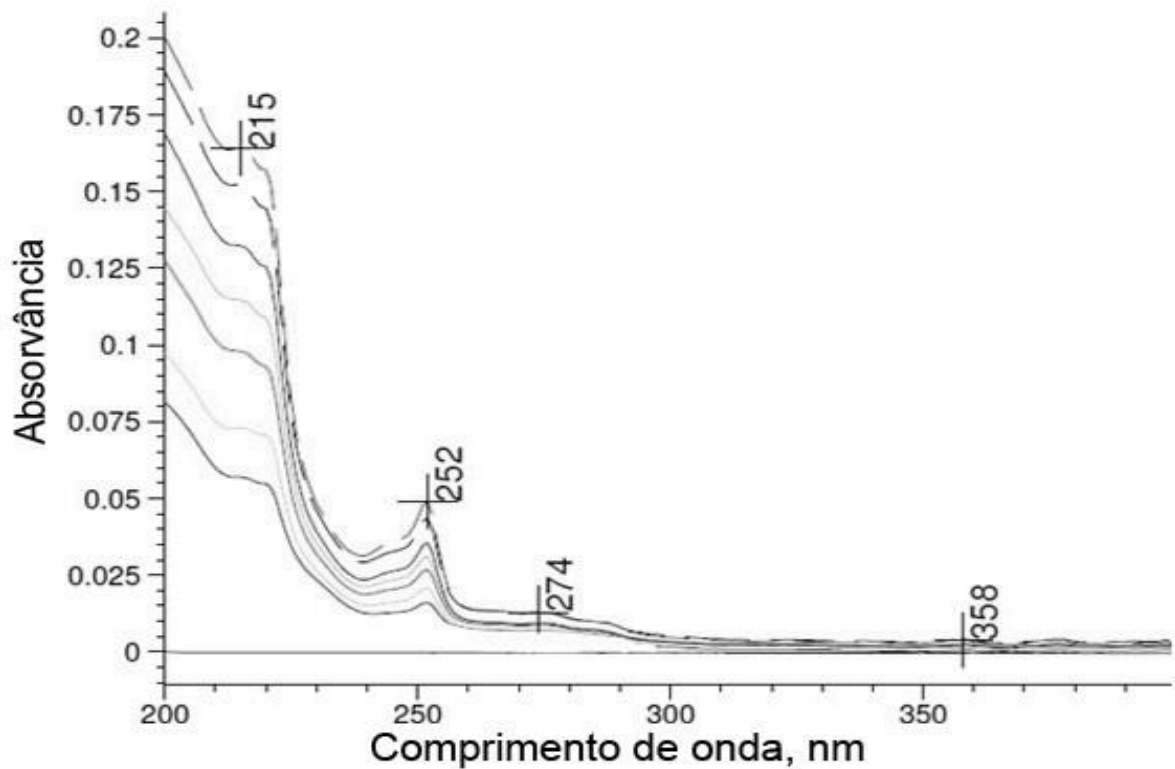


Figura 9 – Compilação de espectros obtidos das medidas da ACN coletora durante o experimento

Percebe-se que há a passagem do antraceno da fonte (I) para a solução coletora (III) e o sinal é mais intenso do que no segundo método testado. Porém o sinal obtido ainda está abaixo do limite inferior da região linear de trabalho da técnica (0,1000 a 1,0000). Fez-se então a adição (*spike*) de um volume conhecido da solução estoque de antraceno na ACN, de modo que a concentração obtida fosse de 0,200

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (desconsiderando-se o antraceno transferido para a solução pelo fluxo de ar). A Figura 10 traz a compilação dos espectros obtidos anteriormente com aquele obtido após feito o *spike*. Seguiu-se com mais 75 minutos de experimento, sendo feitas medidas da solução de coleta a cada 15 minutos. A Figura 11 traz a compilação destes espectros com os obtidos anteriormente e com o obtido após o *spike*. Estabeleceu-se então que seria este o sistema a ser utilizado, combinado com o prévio *spike* da ACN com a solução estoque do HPA a ser analisado.

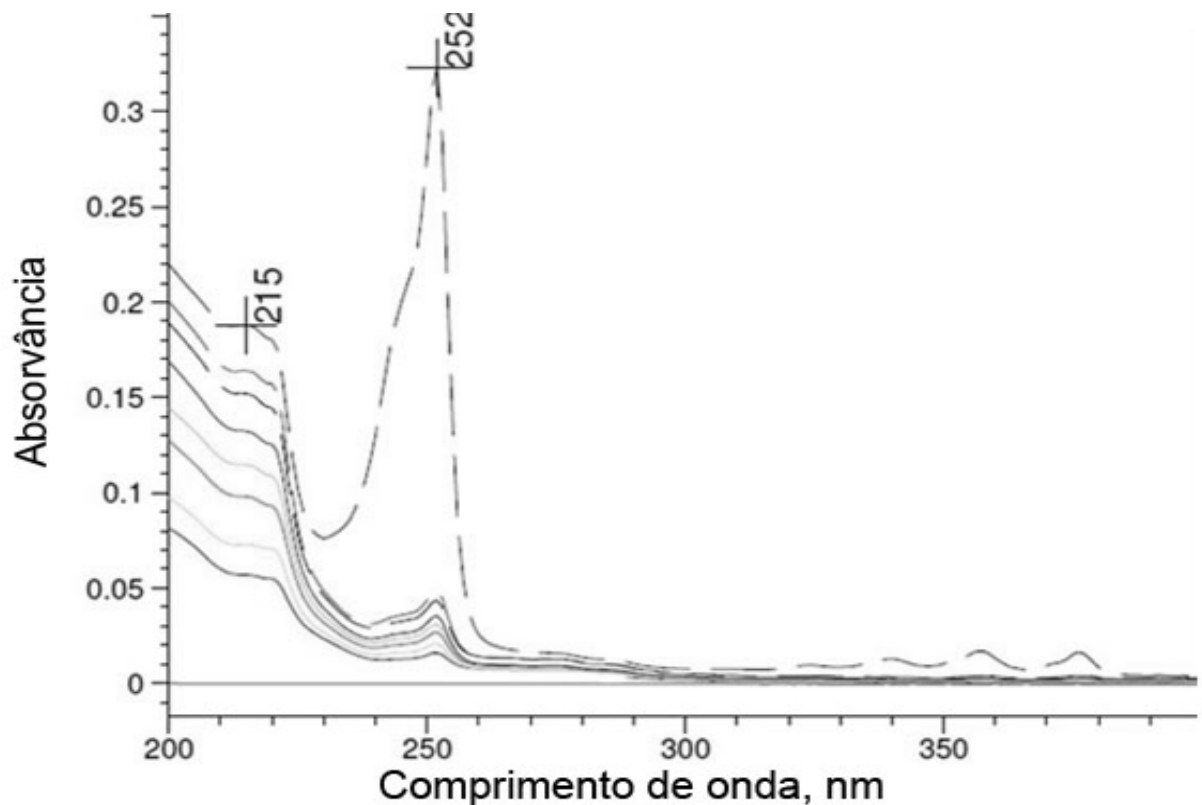


Figura 10 – Compilação dos primeiros espectros com aquele obtido após o *spike*.

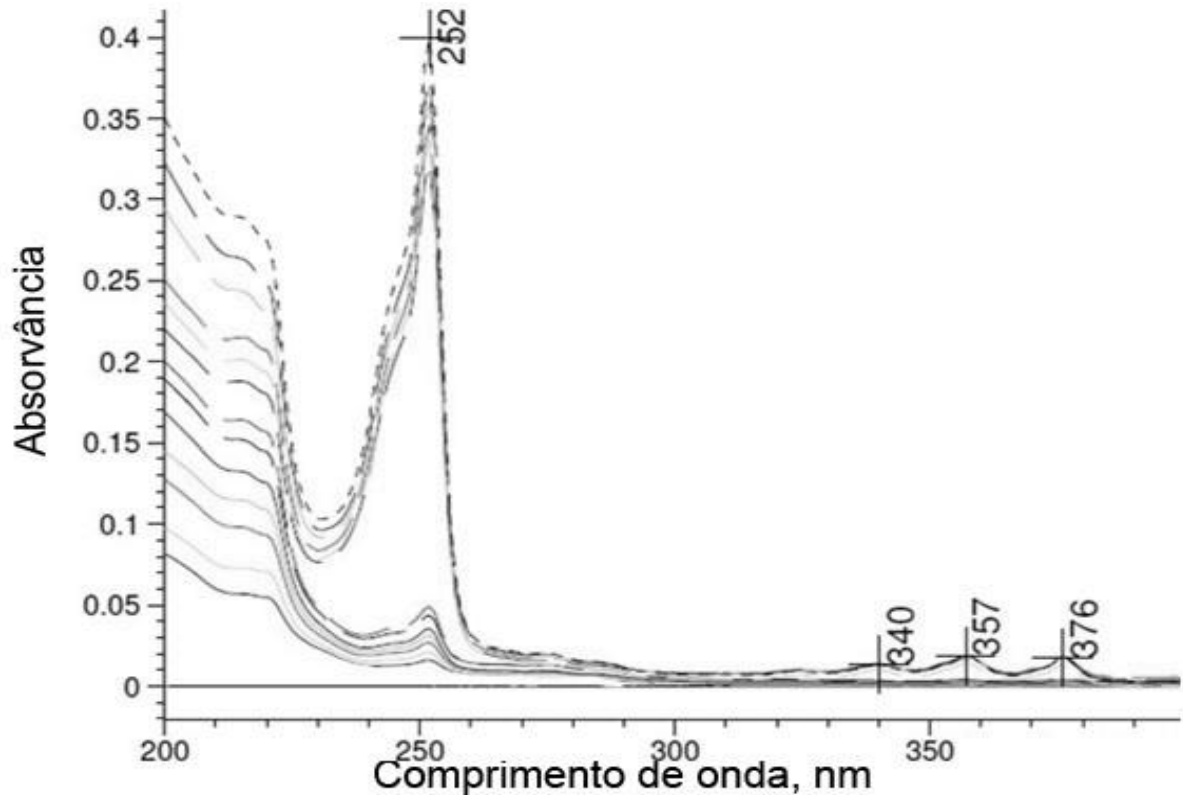


Figura 11 – Compilação dos primeiros espectros com aquele obtido após o *spike* e aqueles obtidos após mais 75 minutos de experimento.

#### 4.4.2.3.1 Avaliação da evaporação do solvente coletor

Durante os experimentos percebeu-se uma leve variação no volume da solução coletora, atribuída à possível evaporação do solvente. A presença do fluxo de ar pode acelerar o processo evaporativo do solvente e assim é necessário fazer a avaliação da evaporação da ACN da solução.

Com tal fim, preparou-se o sistema com o *spike* de naftaleno na solução coletora, porém sem depositar o HPA sobre LV. Com uma balança de quatro casas decimais, mediu-se a massa dos 25 mL de solução  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de antraceno presente no *trap*. Ligou-se a bomba por 20 min e mediu-se novamente a massa da solução no *trap*. Notou-se redução dessa massa, e assim seguiu-se com o experimento, tendo outras 5 medidas, finalizando em 120 min de funcionamento da bomba. Durante o experimento controlou-se a temperatura do laboratório, com esta em  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo o experimento.

Foi então feita a análise dos dados coletados. Calculou-se a diferença de massa entre uma medida e outra e, a partir destas, o valor médio de perda de massa a cada 20 minutos por experimento. Também foi calculado o desvio padrão relativo

porcentual (%RSD, do Inglês, Relative Standard Deviation Percentual) entre elas. Tais dados são encontrados na Tabela 6. A partir deles, calculou-se a média geral de massa perdida, encontrado-se que a cada 20 minutos de funcionamento da bomba, perde-se a massa de 0,4936 g (%RSD = 5,88% entre as quatro médias). Partindo-se de tal valor de massa, e levando em consideração que a densidade da ACN é de 0,781 g·mL<sup>-1</sup>, tem-se que para cada 20 minutos de funcionamento da bomba, perdem-se 0,6320 mL de ACN para a vizinhança, ou 3,7921 mL ao final do experimento.

Devido à perda de solvente para a vizinhança por evaporação, o sinal de absorvância sofreria aumentos mesmo sem a presença da fonte de HPA, visto que a massa de HPA na solução coletora seguiria a mesma, porém o volume de solução estaria reduzindo.

Tabela 6 – Dados de massa de ACN perdida após cada medida e valores de média de massa perdida e desvio padrão relativo para cada experimento

Tempo, min	Massa de ACN perdida, g			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4
0	0,5214	0,5189	0,4141	0,4731
20	0,5268	0,4473	0,4412	0,4668
40	0,5404	0,4966	0,4627	0,5168
60	0,5537	0,4803	0,4876	0,4688
80	0,5035	0,4927	0,4836	0,5125
100	0,5508	0,5120	0,4870	0,4875
120	0,5327	0,5034	0,4756	0,4952
<b>Média</b>	0,5328	0,4930	0,4645	0,4887
<b>%RSD</b>	3,29	4,83	5,97	4,19

Seguiu-se com a realização de um experimento para avaliar o comportamento da solução de naftaleno, tendo o volume de solução corrigido com base nos resultados

obtidos. Em tais experimentos as amostragens para medida da absorção da solução foram feitas a cada 20 minutos, sendo feita a correção de volume perdido (0,6320 mL) antes de ser feita a amostragem. Espera-se que o valor da concentração de HPA na acetonitrila após cada medida não deve modificar-se quando não há a fonte, ficando sempre em torno do valor inicial. Porém espera-se aumento na concentração quando houver a fonte de HPA, aumentando gradualmente com o passar do tempo de experimento.

Para melhor interpretação destes dados, avaliou-se a razão da concentração da solução no tempo da medida sobre a concentração de naftaleno no início do experimento ( $C/C_0$ ). Observou-se o resultado esperado, havendo contínuo aumento da razão  $C/C_0$  quando havia a presença da fonte de HPA, e porém a razão não variava quando não havia a fonte. A Tabela 7 e a Figura 12 trazem os dados obtidos neste experimento.

Tabela 7 – Avaliação do incremento de concentração de naftaleno, no primeiro sistema composto por um *trap*, corrigindo-se o volume de ACN perdido ( $n=3$ ).

Sem fonte de HPA				Com fonte de HPA			
Tempo (min)	Abs	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$C/C_0$	Tempo (min)	Abs	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$C/C_0$
0	0,1757	182,31	1,00	0	0,1703	176,99	1,00
20	0,1753	181,92	1,00	20	0,1743	181,43	1,02
40	0,1763	182,96	1,00	40	0,1791	185,72	1,05
60	0,1747	181,37	0,99	60	0,1802	187,32	1,06
80	0,1768	183,40	1,01	80	0,1846	191,27	1,08
100	0,1765	183,15	1,00	100	0,1878	193,78	1,09
120	0,1757	182,39	1,00	120	0,1907	197,32	1,11

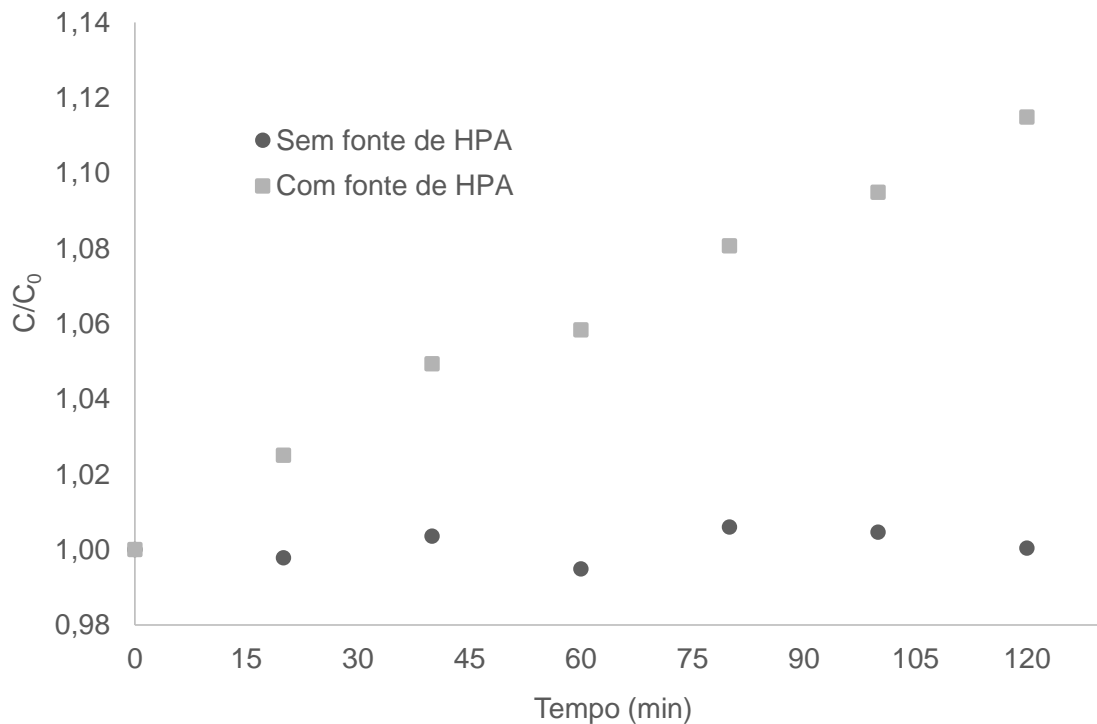


Figura 12 – Variação da razão  $C/C_0$  versus Tempo (s) para o teste com naftaleno no primeiro sistema composto por um *trap*, corrigindo-se o volume de ACN perdido ( $n=3$ ).

#### 4.4.2.4 Segundo sistema de adsorção composto por um *trap*

O tempo total de experimento utilizando o sistema composto por um *trap* é muito longo, desse modo buscou-se otimizar o experimento modificando a fonte de HPA. No segundo sistema composto por um *trap*, a fonte de HPA se trata de 5 mg de HPA sólido, imobilizado em 10 mg de LV. Dessa forma, tendo-se uma maior massa de HPA na fonte o processo de transferência de massa se torna mais rápido, reduzindo o tempo total do experimento para 2 minutos.

A Tabela 8 e a Figura 13 apresentam os resultados obtidos durante o experimento com este sistema utilizando naftaleno. Como pode ser visto, além do tempo total de experimento ser muito menor, a razão final  $C/C_0$  é muito maior, o que indica que mais massa de HPA foi arrastada pelo fluxo de ar gerado pela bomba.

Tabela 8 – Avaliação do incremento de concentração de naftaleno no segundo sistema composto por um *trap* (n=3).

Com fonte de HPA			
Tempo (s)	Abs	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	C/C <sub>0</sub>
0	0,1503	192,11	1,00
15	0,2382	302,40	1,57
30	0,3501	441,85	2,30
45	0,4475	562,94	2,93
60	0,5655	711,01	3,70
75	0,6672	838,03	4,36
90	0,7638	958,96	4,99
105	0,8628	1082,48	5,63
120	0,9576	1201,18	6,25

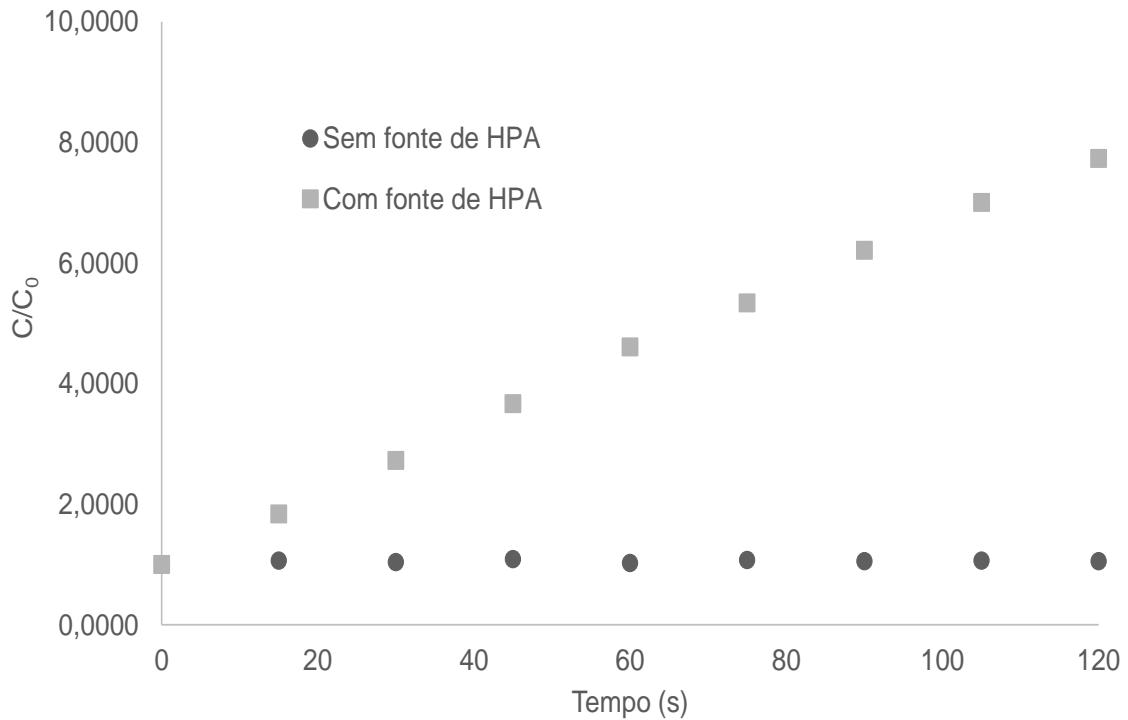


Figura 13 – Variação da razão C/C<sub>0</sub> versus Tempo (s) para o teste com naftaleno no segundo sistema composto por um *trap* (n=3).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espectrometria de Luminescência

#### 5.1.1 Avaliação da influência da concentração no espectro de emissão de fluorescência

O espectro de fluorescência do naftaleno, composto que apresenta dois anéis benzênicos condensados, foi o primeiro a ser estudado. Nos primeiros estudos buscou-se avaliar a influência da concentração na emissão de fluorescência deste composto. A Figura 14 traz os espectros em 3D obtidos para 4 soluções de concentrações distintas ( $7,80 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $3,90 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $7,80 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1,17 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ ), sendo que ACN foi o solvente utilizado.

Foi observado que a intensidade de fluorescência não se alterava de forma linear com a concentração, sendo que as soluções mais concentradas não apresentavam necessariamente o maior sinal de fluorescência, como visto na Tabela 9. Porém, como também visto na mesma tabela, em todos os espectros, o conjunto de comprimento de onda de melhor excitação da molécula ( $\lambda_{exc}$ ) e o comprimento de onda dos dois picos de emissão ( $\lambda_{em}$ ) foi o mesmo.

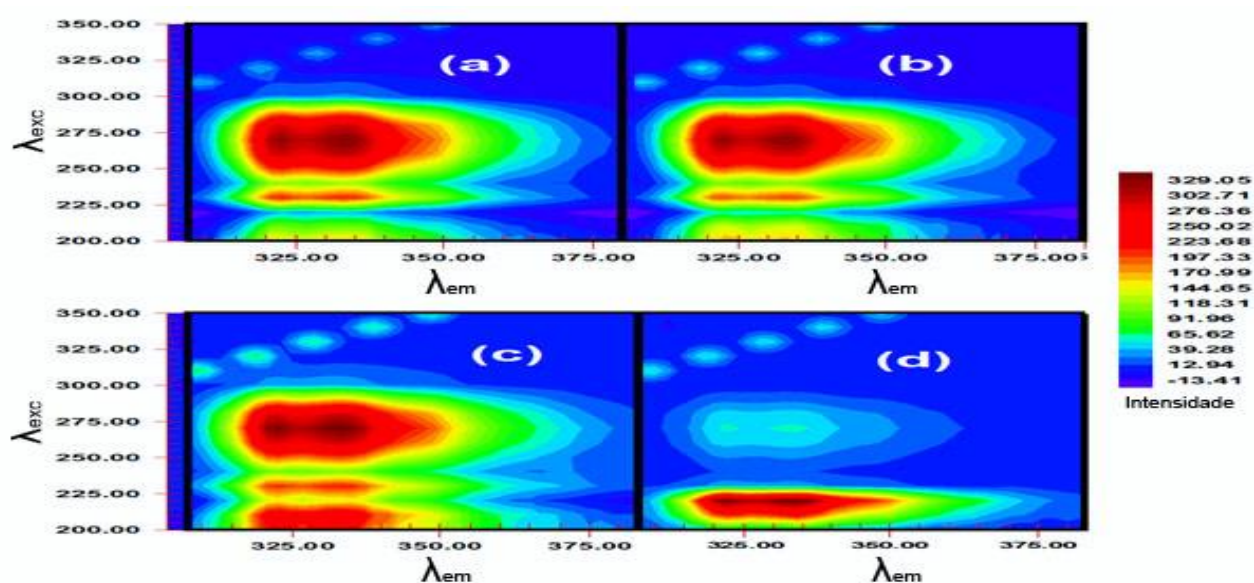


Figura 14 – espectros de fluorescência para soluções de naftaleno em concentrações de (a)  $7,80 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , (b)  $3,90 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ , (c)  $7,80 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ , (d)  $1,17 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ .

Tabela 9 – Intensidade de sinal e conjunto  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{em}$  para as soluções analisadas.

Espectro	Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	Intensidade de sinal	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em1}$ (nm)
a	1	329,05	220,00	333,87
b	5	259,99	220,00	333,87
c	10	315,01	220,00	333,87
d	15	364,48	220,00	333,87

A partir da análise de tais espectros, pode-se comprovar a influência que a concentração da solução possui sobre o espectro de fluorescência, indicando que se deveria adotar soluções menos concentradas, na faixa de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Como visto na Figura 15, o sinal de emissão de fluorescência do naftaleno aparenta ser linear quando em concentrações em torno de  $0,78 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  (correspondente a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Observou-se que também para o antraceno e o criseno, em tal região de concentração, a intensidade do sinal de fluorescência mostrou-se linear.

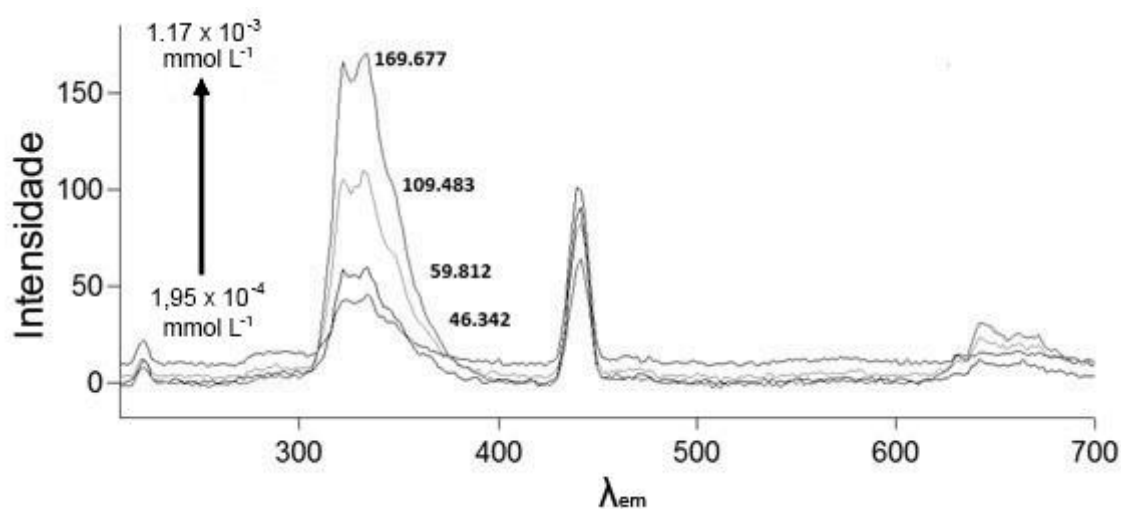


Figura 15 – Compilação de espectros do naftaleno em  $1,95 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $3,90 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $7,80 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,17 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ . O aumento na intensidade do sinal acompanha o aumento de concentração.

O espectro do naftaleno apresenta dois picos de emissão de fluorescência. O antraceno e o criseno apresentam quatro picos cada. A Tabela 10 traz o comprimento de onda de máxima excitação e o comprimento de onda dos picos de emissão de fluorescência dos compostos, sendo que seus espectros de fluorescência, em concentrações correspondentes a  $90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  do composto em ACN, podem ser vistos no Apêndice Figura 24.

Se deu início ao estudo da faixa linear de trabalho para os compostos em concentrações próximas a esta, sendo que a intensidade do sinal de emissão de fluorescência seria acompanhada no comprimento de onda correspondente ao pico de máxima emissão para cada um dos compostos. Porém, como observado na Tabela 10, três dos quatro picos de emissão de fluorescência do antraceno e do criseno são muito próximos. Aliado a isso, está o fato de que o comprimento de onda de máxima excitação de ambos difere 15 nm, podendo ocorrer interferências se for realizada a análise de ambos os compostos em uma mesma solução. Sendo assim, deve ser feita a avaliação do comportamento dos espectros de fluorescência dos três compostos em uma mistura.

Tabela 10 – Comprimento de onda de máxima excitação de cada composto e seus devidos comprimentos de onda de máxima emissão de fluorescência.

<b>Composto</b>	<b><math>\lambda_{exc}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{em1}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{em2}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{em3}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{em4}</math> (nm)</b>
Naftaleno	220,00	333,87	322,02	–	–
Antraceno	252,00	399,73	378,96	422,33	448,14
Criseno	267,00	380,10	361,30	400,81	424,86

### 5.1.2 Avaliação da fluorescência dos compostos quando em mistura

Para a análise do espectro de fluorescência da mistura dos três compostos, preparou-se uma solução em ACN com os três compostos em concentrações correspondentes a  $90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  cada um. A Figura 16 traz a imagem do espectro gerado quando mediu-se a fluorescência utilizando-se os comprimentos de onda de máxima excitação de cada um dos compostos. A intensidade de sinal dos compostos em mistura foi comparada com a intensidade de sinal gerada a partir das soluções individuais de cada um dos compostos em concentrações de  $90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Tabela 11 traz o valor de intensidade de fluorescência observado em cada um dos picos de cada um dos compostos.

Percebe-se que a intensidade de sinal acrescida aos picos  $\lambda_{em1}$ ,  $\lambda_{em2}$  e  $\lambda_{em3}$  do antraceno, quando em mistura, é exatamente o mesmo valor de intensidade de sinal dos picos  $\lambda_{em1}$ ,  $\lambda_{em3}$ , e  $\lambda_{em4}$  do criseno puro em solução. Porém, os picos  $\lambda_{em2}$  do criseno e  $\lambda_{em4}$  do antraceno não sofreram qualquer modificação por estarem em

mistura. Observou-se também que a intensidade de sinal dos dois picos do naftaleno apresenta-se a mesma, tanto em mistura quanto quando puro em solução.

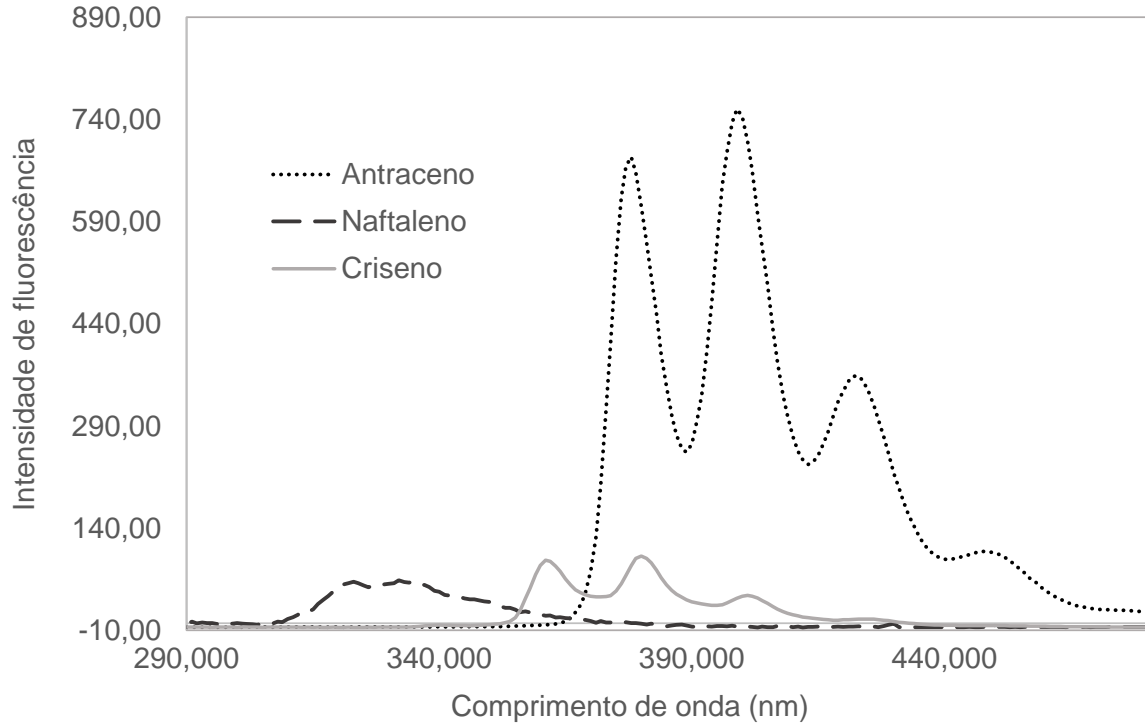


Figura 16 – Espectro de fluorescência gerado a partir da medida da solução contendo concentração de  $5,05 \times 10^{-4}$  mmol de antraceno,  $7,02 \times 10^{-4}$  mmol de naftaleno e  $3,94 \times 10^{-4}$  mmol de criseno.

Tabela 11 – Valores de intensidade de fluorescência nos comprimentos de onda de cada composto quando medidos em mistura e quando em soluções puras.

Composto	Intensidade do sinal							
	Medida da mistura				Composto em solução pura			
	$\lambda_{em1}$ , nm	$\lambda_{em2}$ , nm	$\lambda_{em3}$ , nm	$\lambda_{em4}$ , nm	$\lambda_{em1}$ , nm	$\lambda_{em2}$ , nm	$\lambda_{em3}$ , nm	$\lambda_{em4}$ , nm
Naftaleno	84,58	77,34	–	–	84,58	77,34	–	–
Antraceno	792,99	798,21	383,30	113,55	756,31	697,07	372,22	113,55
Criseno	95,92	89,78	41,89	11,08	95,92	89,78	41,89	11,08

### 5.1.3 Faixa linear de trabalho dos compostos

Tal determinação se deu a partir de um estudo sistemático da intensidade de fluorescência de soluções em diversas concentrações para cada um dos compostos. Como  $\lambda_{exc}$  foi utilizado aquele apresentado na Tabela 10. O  $\lambda_{em}$  em que foi monitorada a fluorescência, bem como a faixa linear de trabalho de cada composto e as equações de reta e seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) estão presentes na Tabela 12. No Apêndice, da Figura 25 à Figura 27, são mostrados a compilação dos espectros utilizados na obtenção das faixas lineares de trabalho bem como a curva analítica para os compostos.

Tabela 12 –  $\lambda_{em}$  monitorado, faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação para os compostos medidos em Espectrometria de Fluorescência.

<b>Composto</b>	<b><math>\lambda_{em}</math> (nm)</b>	<b>Faixa linear de trabalho</b>	<b>Equação da reta</b>	<b><math>R^2</math></b>
Naftaleno	333,87	25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – 250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$y = 0,7148x + 14,78$	0,9928
Antraceno	448,14	30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$y = 1,0401x + 27,02$	0,9893
Criseno	361,30	10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – 275 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$y = 0,9310x + 6,71$	0,9941

É esperado que monitorando-se a fluorescência do antraceno em 299,73 nm fosse obtida uma faixa de trabalho linear mais baixa, porém o comprimento de onda a ser monitorado foi escolhido de modo a evitar a utilização de um comprimento de onda que pudesse sofrer interferência do criseno quando em mistura. Também para evitar interferências em mistura, não foi monitorada a fluorescência do criseno no pico em 380,10 nm. Porém, diferentemente do que para o antraceno, não espera-se que a faixa linear de trabalho seja muito menor do que a obtida.

### 5.2 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível

Iniciou-se com a avaliação espectral do naftaleno, seguido do antraceno e criseno. As informações obtidas de tais estudos, bem como as faixas lineares de trabalho para cada composto são apresentados na Tabela 13. No Apêndice, da Figura

28 à Figura 30, são mostrados os espectros da máxima concentração da faixa linear de trabalho para cada composto.

Foi preparada uma solução estoque de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do HPA em ACN, e a partir desta foram preparadas diluições também em ACN. A absorvância dos compostos deveria ficar entre 0,100 e 1,000, a fim de respeitar a faixa analítica da técnica de Absorção Molecular UV-VIS. Após obtidos os pontos para as curvas de calibração, a linearidade dos compostos foi avaliada como proposto por De Lima Ribeiro, F. A. *et al* (2008).

Tabela 13 – Faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação para os compostos medidos em Espectrometria de Absorção Molecular no UV-VIS

Composto	$\lambda$ (nm)	Faixa linear de trabalho	Equação da reta	$R^2$
Naftaleno	220,00	$225 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} - 1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$Y = 0,5897x + 0,0035$	0,9991
Antraceno	252,00	$125 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} - 900 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$Y = 0,9537x + 0,0098$	0,9996
Criseno	267,00	$100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} - 900 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$Y = 0,884x + 0,0031$	0,9999

### 5.3 Determinação da técnica analítica a ser empregada nos estudos

Ao comparar duas curvas analítica, para um mesmo composto, utilizando técnicas diferentes, a maior sensibilidade será daquela cuja curva tiver o maior coeficiente angular. Ou seja, será mais sensível a técnica cuja curva de calibração apresentar o maior ângulo com o eixo x. As curvas analíticas na técnica de fluorescência, para os compostos naftaleno, antraceno e criseno, apresentam ângulos de  $35,56^\circ$ ,  $46,13^\circ$  e  $42,95^\circ$ , respectivamente. Já as curvas de calibração na técnica de absorção no UV-VIS apresentam ângulos de  $30,53^\circ$ ,  $43,64^\circ$  e  $41,48^\circ$ , para naftaleno, antraceno e criseno respectivamente. Por outro lado, as curvas analíticas obtidas na técnica de absorção molecular apresentaram melhores coeficientes de determinação.

Como esperado, a técnica de fluorescência se apresentou mais sensível às medidas dos compostos, porém as faixas de concentração variaram de  $25 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $300 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo que para a técnica de absorção no UV-VIS variaram de  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Espera-se que a variação de concentração do composto na solução absorvedora ocorra em uma faixa extensa, sendo desse modo mais indicado a

utilização da técnica de absorção UV-VIS para fazer tal acompanhamento, pois ela apresenta uma faixa linear de trabalho maior. Se necessário, esta técnica também pode ser aplicada para análise de misturas empregando-se os métodos de derivada primeira e segunda dos espectros (Schmidt, 2005; Holler *et al.*, 2009).

#### 5.4 Avaliação da transferência de massa dos HPA

Adotou-se o segundo sistema composto por apenas um trap para realizar os experimentos de transferência de massa. O aumento da concentração de HPA na ACN, quando há a presença do adsorvente no tubo de vidro, é comparada com o aumento de concentração quando da ausência de adsorvente no tubo (branco). Uma taxa de incremento de concentração menor é esperada quando há o adsorvente por ocorrer o fenômeno da adsorção.

Ao utilizar massas maiores do que 30,0 mg de adsorvente observou-se redução no fluxo de ar gerado pela bomba, assim as massas de adsorvente utilizadas foram de 10,0 mg, 20,0 mg e 30,0 mg. Também foram realizados experimentos utilizando misturas dos adsorventes, sendo a massa total de adsorvente igual a 30,0 mg. Todos os experimentos foram conduzidos a  $20 \pm 1$  °C.

##### 5.4.1 Avaliação da transferência de massa de naftaleno frente XAD-2 e sílica

O adsorvente XAD-2 é um polímero em forma de pequenas esferas. Para poder aloca-lo no tubo de vidro foi feita uma “compressa” com LV. Cinco mg de LV foram colocados no tubo, a seguir foram adicionados 20 mg do adsorvente e novamente 5 miligramas de LV. Dessa forma o XAD-2 está imobilizada e ocupa toda a secção transversal do tubo. A Figura 32(a), no Apêndice, traz a imagem do tubo contendo a compressa do adsorvente.

O adsorvente sílica é um composto inorgânico na forma de pó branco. Para poder aloca-lo no tubo de vidro foi feita uma espécie de envelope com LV. Vinte miligramas de sílica foram colocados sobre 15 mg de LV e então a LV foi dobrada em volta da sílica. Dessa forma a sílica está imobilizado e ocupa toda a secção transversal do tubo. Para evitar que qualquer partícula da sílica que pudesse transpassar o envelope de LV chegasse à solução, adicionou-se um disco de papel filtro de 30  $\mu$ m de poro na extremidade do tubo de vidro que se conecta com a linha de entrada para

o *trap*. A Figura 32(b), no Apêndice, traz a imagem do tubo contendo o “envelope” do adsorvente.

Os dados adquiridos nos experimentos com naftaleno são mostrados na Tabela 14 (para os testes com XAD-2) e na Tabela 15 (para os testes com sílica) e são representados na Figura 17 e Figura 18. Perspectivamente, adsorção de naftaleno sempre foi maior quando utilizados XAD-2 e Sílica separadamente, quando comparados os experimentos que utilizaram as mesmas massas de adsorvente. Quando a massa utilizada foi de 10 mg, a massa total de naftaleno retida em Sílica foi 26% menor do que a massa retida em XAD-2, 18 % menor quando utilizados 20 mg de adsorvente e 22% menor quando utilizados 30 mg. Este fato pode ser explicado pela maior polaridade da sílica devido à presença de grupos silanois em sua superfície. Assim, mesmo que o naftaleno tenha um leve caráter polar por ser um ciclo aromático, ele ainda é mais apolar do que polar e por isso suas interações serão maiores com adsorventes com menor polaridade, sendo neste caso o XAD-2.

Tabela 14 – Massa de naftaleno retida no XAD-2 a cada medida (n=3).

t (s)	Massa de adsorvente		
	10 mg	20 mg	30 mg
	Massa de HPA no adsorvente (µg)	Massa de HPA no adsorvente (µg)	Massa de HPA no adsorvente (µg)
15	3,14	3,53	4,17
30	6,06	6,94	8,26
45	8,72	10,32	12,36
60	11,37	13,72	16,40
75	14,17	16,77	20,52
90	16,97	19,97	24,78
105	19,82	23,30	28,97
120	22,46	26,37	33,19



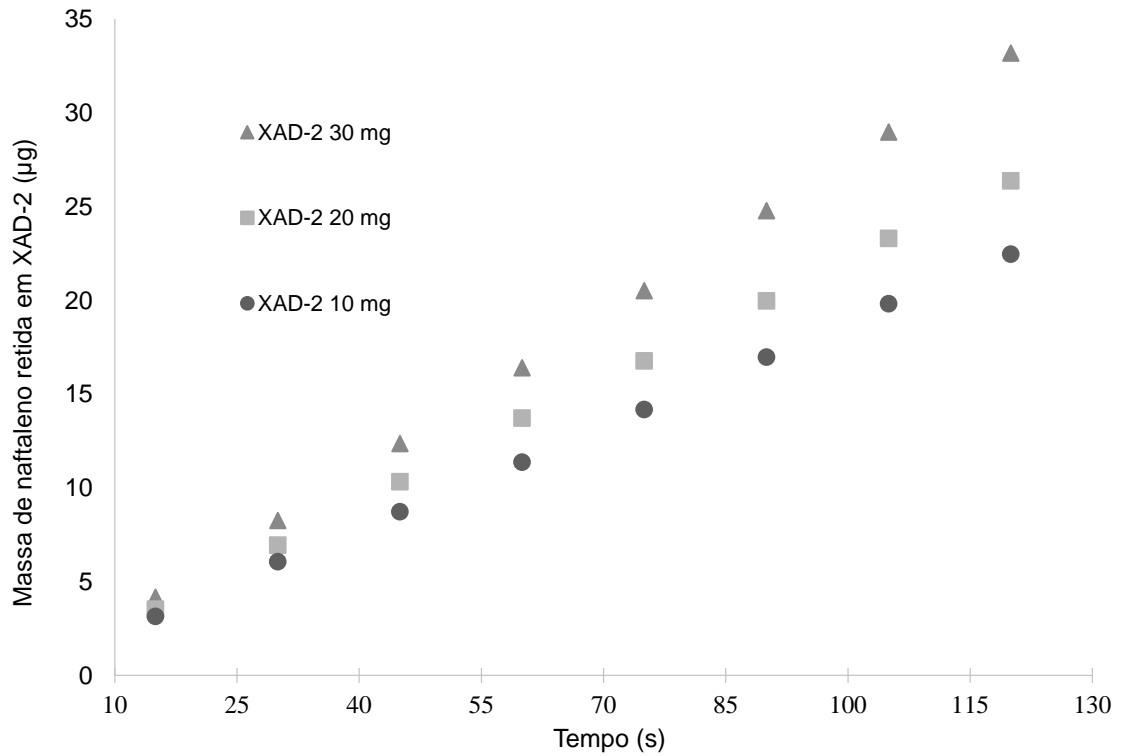


Figura 17 – Massa de naftaleno retida em XAD-2 versus tempo (n=3)

Tabela 15 – Massa de naftaleno retida na sílica a cada medida (n=3).

t (s)	Massa de adsorvente		
	10 mg	20 mg	30 mg
	Massa de HPA no adsorvente (µg)	Massa de HPA no adsorvente (µg)	Massa de HPA no adsorvente (µg)
15	3,35	4,12	4,07
30	6,11	7,76	7,90
45	8,28	10,64	11,61
60	10,47	13,60	15,21
75	12,95	16,22	18,87
90	14,98	18,84	22,34
105	16,74	21,54	22,92
120	18,88	24,45	29,24

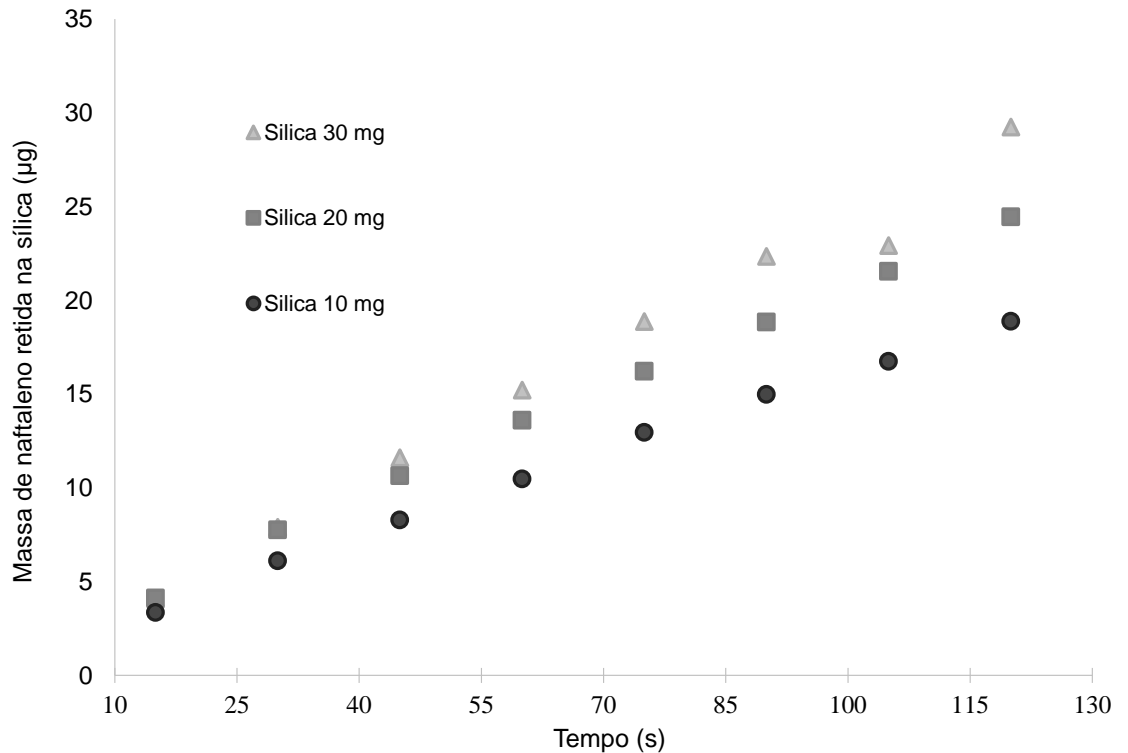


Figura 18 – Massa de naftaleno retida na sílica versus tempo (n=3).

A adsorção do naftaleno também foi avaliada em mistura de XAD-2 e sílica. Neste caso, os dois adsorventes foram utilizados em três diferentes proporções XAD-2/sílica (1:2, 1:1, 2:1) com uma massa total de adsorvente de 30 mg. Os resultados de retenção de massa são apresentados na Tabela 16 e são representados na Figura 19. Quando sílica foi o adsorvente majoritário, o total de HPA adsorvido foi 9% e 20% menor do que quando foram utilizados 30 mg de sílica e XAD-2, respectivamente. Ao serem utilizados os dois adsorventes na mesma proporção, o total de naftaleno adsorvido foi em torno de 10 % maior do que quando apenas sílica foi utilizada e em torno de 5% menor do que quando XAD-2 foi utilizado puro. Usando uma maior proporção de XAD-2 do que sílica na mistura, a quantidade de HPA adsorvido foi 13% maior do que quando sílica foi utilizada separadamente, mas foi aproximadamente a mesma do que quando utilizado apenas XAD-2.

Tabela 16 – Massa de naftaleno retida em cada mistura de adsorventes (n=3).

t (s)	Razão XAD-2/Silica		
	1:2	1:1	2:1
	Massa de HPA no adsorvente ( $\mu\text{g}$ )	Massa de HPA no adsorvente ( $\mu\text{g}$ )	Massa de HPA no adsorvente ( $\mu\text{g}$ )
15	3,85	4,24	4,18
30	7,69	8,36	8,34
45	11,49	12,41	12,45
60	15,18	16,43	16,62
75	19,00	20,45	20,69
90	22,85	24,45	24,83
105	26,64	28,23	28,92
120	26,75	32,12	32,97

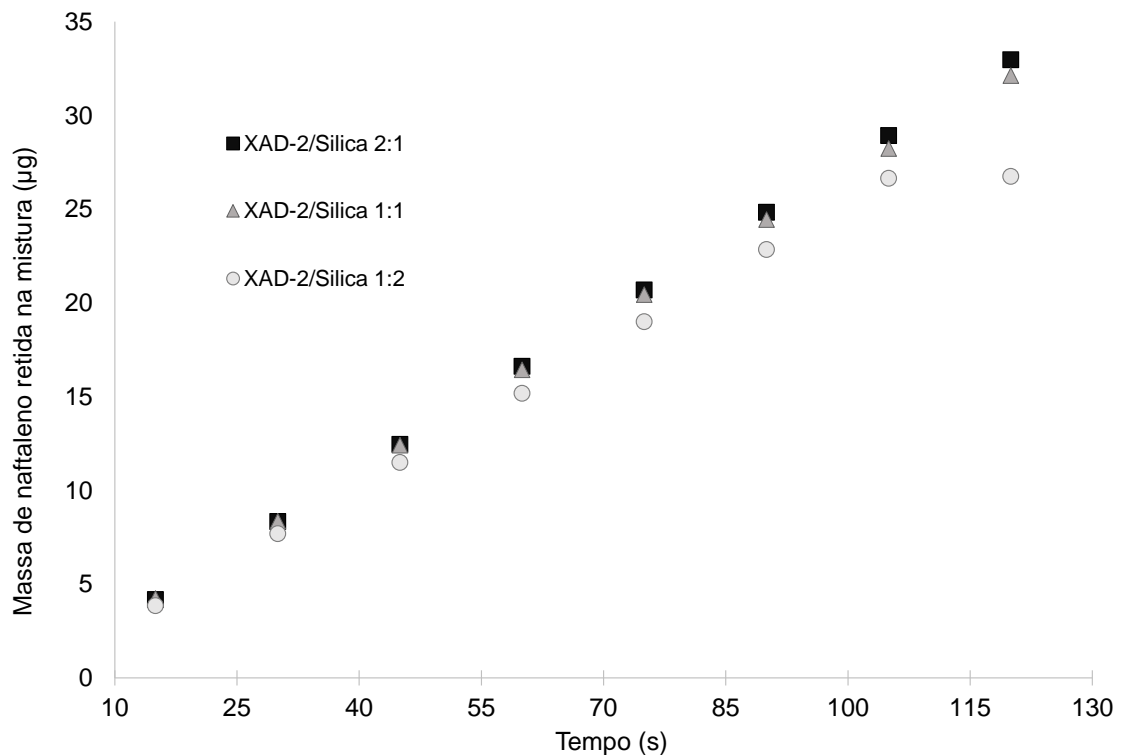


Figura 19 – Massa de naftaleno retida na mistura de adsorventes versus tempo (n=3).

#### 5.4.1.1 Avaliação da cinética da transferência de massa de naftaleno frente XAD-2 e sílica

A partir dos valores de massa de HPA retida no adsorvente obtidos, calculou-se a razão entre a massa de HPA no adsorvente no tempo da medida ( $m_j$ ) e a massa de HPA no adsorvente após os primeiros 15 s de medida ( $m_{15}$ ). Ao plotar o valor do logaritmo natural da razão  $m_j/m_{15}$  versus o tempo da medida, obtém-se o valor do

coeficiente de primeira-ordem a partir do coeficiente angular da curva formada pelos pontos. Quanto maior for o coeficiente de primeira-ordem maior será a velocidade de adsorção do HPA no adsorvente. Ainda, a partir do coeficiente de primeira-ordem é possível calcular o tempo necessário para que seja adsorvida metade da massa total de HPA adsorvida no experimento. Os valores do logaritmo natural da razão  $m_t/m_{15}$  encontram-se nas Tabela 17, 18 e 19. As Figura 20, Figura 21 e Figura 22 trazem a representação da plotagem dos valores do logaritmo natural calculado versus o tempo. (Atkins e De Paula, 2002)

Tabela 17 – Valores do logaritmo natural da razão  $m_t/m_{15}$  para os experimentos com XAD-2 (n=3)

t (s)	Massa de adsorvente		
	10 mg	20 mg	30 mg
	ln $m_t/m_{15}$	ln $m_t/m_{15}$	ln $m_t/m_{15}$
15	0,00	0,00	0,00
30	0,66	0,68	0,68
45	1,02	1,07	1,09
60	1,29	1,36	1,37
75	1,51	1,56	1,59
90	1,69	1,73	1,78
105	1,84	1,89	1,94
120	1,97	2,01	2,07

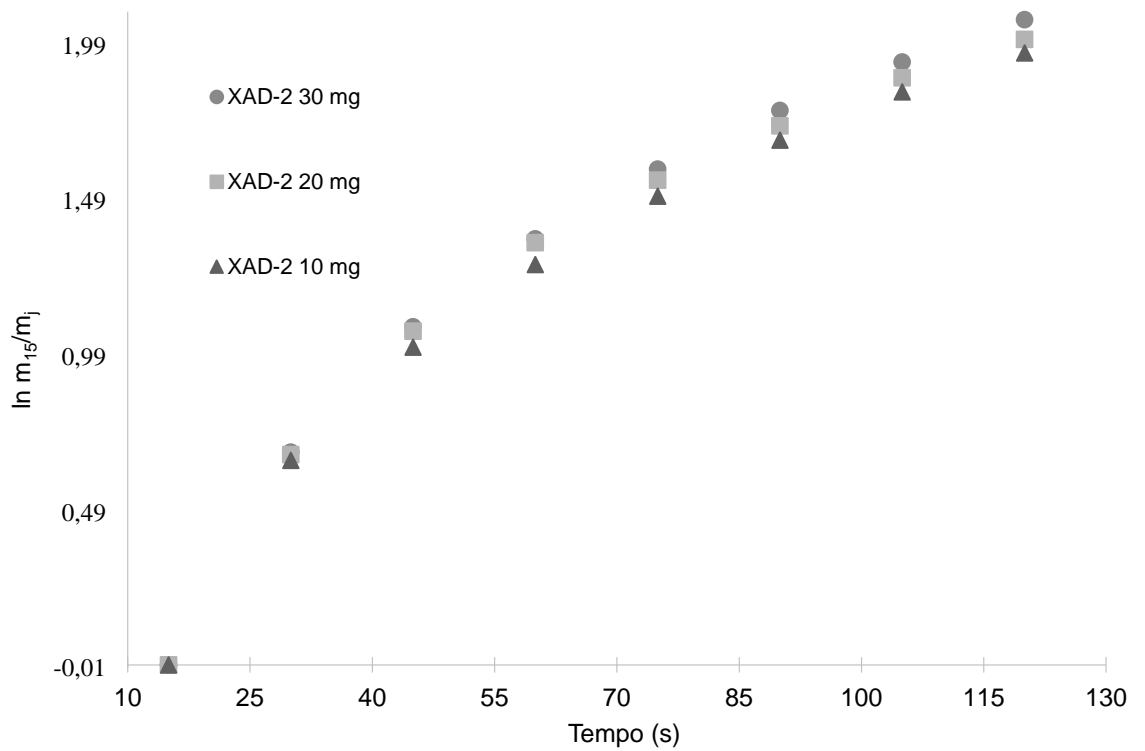


Figura 20 – Representação da plotagem de  $\ln m_{15}/m_j$  versus tempo para os testes com XAD-2 (n=3).

Tabela 18 – Valores do logaritmo natural da razão  $m_j/m_{15}$  para os experimentos com sílica (n=3).

t (s)	Massa de adsorvente		
	10 mg	20 mg	30 mg
	$\ln m_j/m_{15}$	$\ln m_j/m_{15}$	$\ln m_j/m_{15}$
15	0,00	0,00	0,00
30	0,60	0,63	0,66
45	0,90	0,95	1,05
60	1,14	1,19	1,32
75	1,35	1,37	1,53
90	1,50	1,52	1,70
105	1,61	1,65	1,73
120	1,73	1,78	1,97

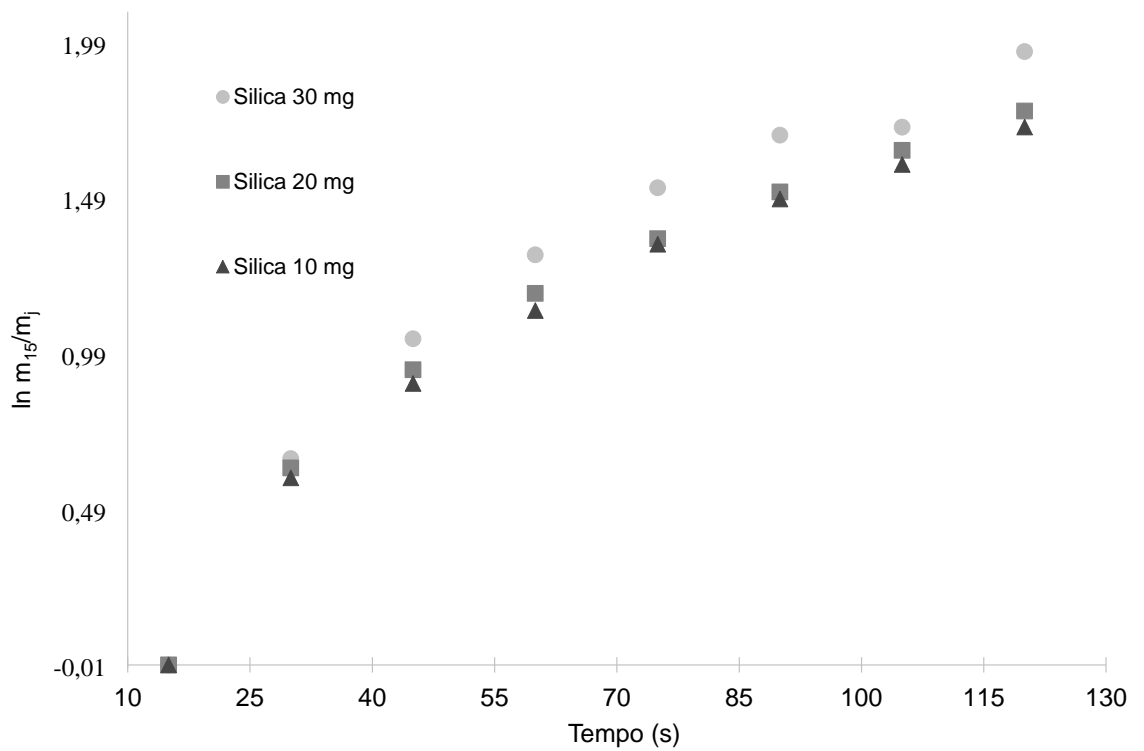


Figura 21 – Representação da plotagem de  $\ln m_j/m_{15}$  versus tempo para os testes com sílica (n=3).

Tabela 19 – Valores do logaritmo natural da razão  $m_j/m_{15}$  para os experimentos com mistura dos adsorventes (n=3).

t (s)	Razão XAD-2/Silica		
	1:2	1:1	2:1
	$\ln m_j/m_{15}$	$\ln m_j/m_{15}$	$\ln m_j/m_{15}$
15	0,00	0,00	0,00
30	0,69	0,68	0,69
45	1,09	1,07	1,09
60	1,37	1,35	1,38
75	1,60	1,57	1,60
90	1,78	1,75	1,78
105	1,93	1,90	1,93
120	1,94	2,02	2,07

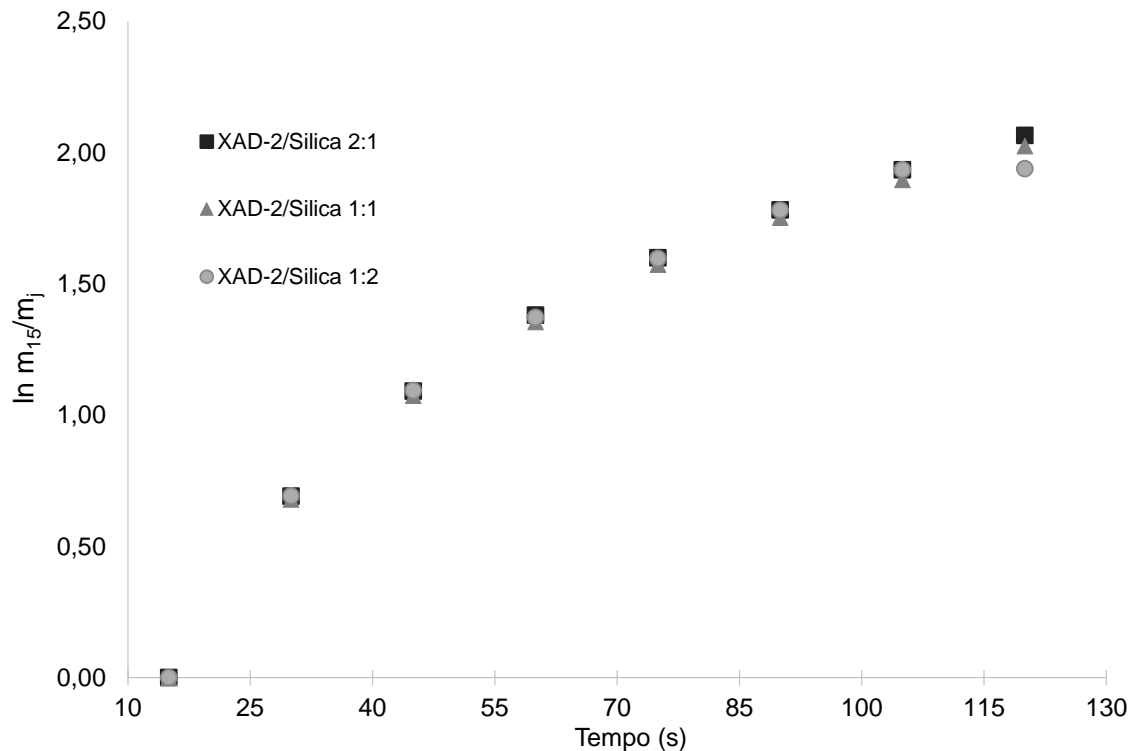


Figura 22 – Representação da plotagem de  $\ln m_{15}/m_j$  versus tempo para os testes com mistura de adsorventes (n=3).

Quão maior a massa de adsorvente utilizada, maior será o coeficiente de primeira-ordem, o que indica um processo de transferência de massa mais rápido. Os coeficientes de primeira-ordem obtidos nos experimentos em que foi utilizado XAD-2 foram sempre maiores do que aqueles obtidos nos experimentos com Sílica. Tão maiores que, quando utilizados 10 mg de XAD-2, o coeficiente obtido foi 3% maior do que quando usados 30 mg de Sílica. Tal fato também pode ser explicado pela maior interação das moléculas do naftaleno com substratos apolares.

Os experimentos em que foram utilizadas misturas de XAD-2/Sílica na razão de 1:2 apresentaram coeficientes de primeira-ordem maiores do que em qualquer experimento com Sílica e maiores do que quando usados 10 mg de XAD-2, mas menores do que nos demais experimentos em que foi utilizado XAD-2 puro. Quando a mistura de adsorventes foi utilizada na razão de 1:1, o coeficiente de primeira-ordem foi maior do que em todos os outros experimentos em que foram utilizados Sílica e XAD-2 separadamente, menos quando utilizados 30 mg de XAD-2. O coeficiente obtido quando utilizada a mistura em razão 2:1 foi igual ao coeficiente obtido no experimento em que foi utilizado 30 mg de XAD-2 e maior do que em todos os demais experimentos.

A partir dos coeficientes de primeira-ordem encontrados, foi possível calcular o tempo ( $k^*$ ) necessário para que ocorresse a adsorção de metade da massa total de naftaleno retida nos adsorventes, fossem eles puros ou em misturas. Tais dados são apresentados nas Tabela 20 e Tabela 21. Como esperado, quanto maior o coeficiente de primeira-ordem, menor o tempo encontrado em  $k^*$ .

Tabela 20 – Coeficiente de primeira-ordem a 20 °C e tempo necessário para adsorver metade da massa total de naftaleno adsorvida ( $k^*$ ), para os experimentos com XAD-2 e sílica (n=3)

Adsorvente	Massa de adsorvente					
	10 mg		20 mg		30 mg	
	Coeficiente de primeira-ordem ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)	Coeficiente de primeira-ordem ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)	Coeficiente de primeira-ordem ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)
XAD-2	0,0174	39,84	0,0177	39,16	0,0183	37,88
Sílica	0,0152	45,60	0,0154	45,01	0,0169	41,01

Tabela 21 – Coeficiente de primeira ordem a 20 °C e tempo necessário para adsorver metade da massa total de naftaleno adsorvida ( $k^*$ ), para os experimentos com misturas de XAD-2 e sílica (n=3)

Razão XAD-2/Sílica					
1:2		1:1		2:1	
Coeficiente de primeira-orden ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)	Coeficiente de primeira-orden ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)	Coeficiente de primeira-orden ( $s^{-1}$ )	$k^*$ (s)
0,0175	39,61	0,0179	38,72	0,0182	38,09

#### 5.4.2 Avaliação da transferência de massa de naftaleno frente EPU

O adsorvente EPU é um composto polimérico na forma de um sólido amarelo poroso. Para poder aloca-lo no tubo de vidro ele foi cortado em um único pedaço do material. A Figura 32(c), no Apêndice, traz a imagem do tubo contendo o adsorvente comprimido.

Prosseguiu-se então com o experimento como descrito anteriormente. No experimento com 10 mg de EPU, observou-se uma retenção de massa de naftaleno muito grande, sendo o total retido aproximadamente igual ao total retido em 30 mg de XAD-2. Porém ao utilizar massas de 20 mg e 30 mg de EPU observou-se redução no fluxo de ar gerado pela bomba, sendo a queda de até 50%. Tal fato é atribuído ao



maior volume que a EPU ocupa no tubo, aumentando assim a resistência à passagem do ar, quando em comparação com os volumes de XAD-2 e sílica utilizados.

A Tabela 22 traz os valores de massa retida e o logaritmo natural da razão  $m_i/m_{15}$ , e a Figura 23 traz a representação do logaritmo natural da razão  $m_i/m_{15}$  versus o tempo. O valor do coeficiente de primeira-ordem, a 20 °C, obtido para o experimento utilizando 10 mg de EPU foi de  $0,0185 \text{ s}^{-1}$ , maior do que os coeficientes obtidos para os experimentos com 30 mg de XAD-2 e em mistura 2:1 de XAD-2 e sílica. O valor de  $k^*$  seria de 37,47 s.

Tabela 22 – Massa de HPA retida sobre o adsorvente e valor do logaritmo natural da razão  $m_i/m_{15}$  para os experimentos com 10 mg de EPU (n=3).

<b>t (s)</b>	<b>Massa de HPA no adsorvente (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>ln <math>m_i/m_{15}</math></b>
15	4,19	0,00
30	8,37	0,69
45	12,55	1,10
60	16,80	1,39
75	21,10	1,62
90	25,37	1,80
105	29,63	1,96
120	33,84	2,09

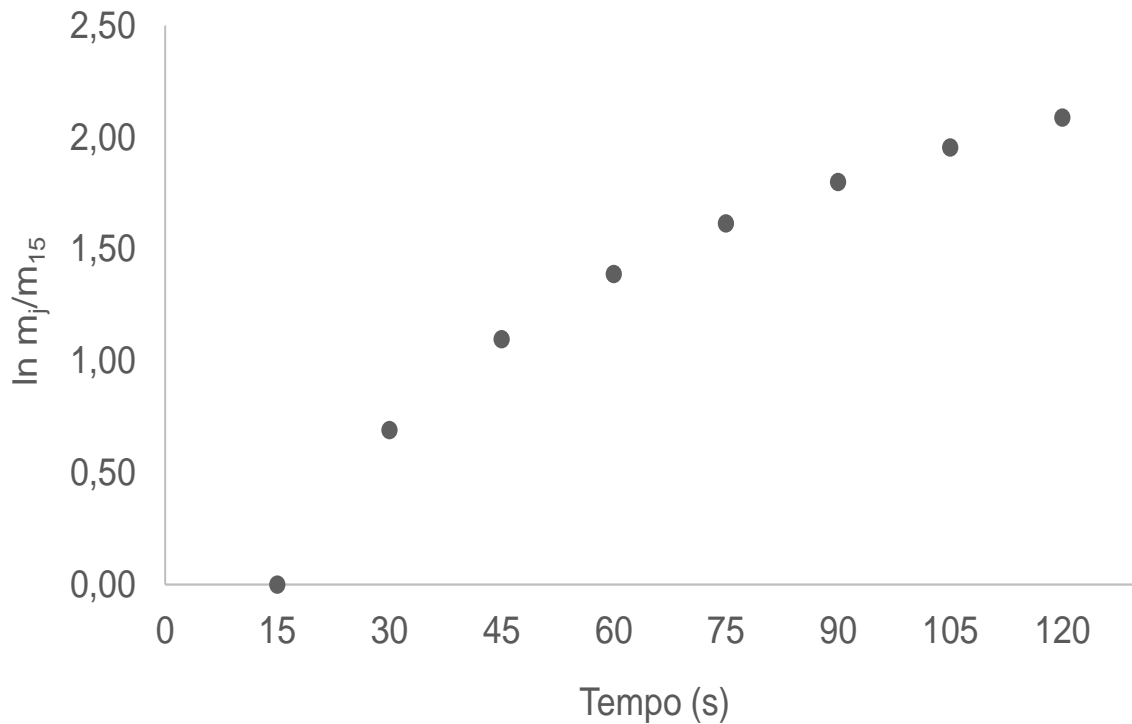


Figura 23 – Representação da plotagem de  $\ln m_i/m_{i,15}$  versus tempo para o teste com 10 mg de EPU como adsorvente (n=3).

#### 5.4.3 Avaliação da transferência de massa de antraceno e criseno

Ao serem utilizados antraceno e criseno no sistema, não foi possível observar o processo de transferência de massa. Antraceno e criseno tem peso molecular 39% ( $178,23 \text{ g mol}^{-1}$ ) e 78% ( $228,29 \text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente, maiores do que o naftaleno ( $128,17 \text{ g mol}^{-1}$ ). Além do mais, a pressão de vapor do naftaleno, que é de 1,4 Pa, é muito maior do que as pressões de vapor dos outros dois compostos testados ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  para o antraceno e  $5,7 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  para o criseno). Os elevados valores de peso molecular e as tão baixas pressões de vapor, associadas à temperatura ambiente (a  $20 \pm 1$ ) °C, os impedem-os de sublimarem e então serem carregados pelo fluxo de ar gerado pelo sistema.

## 6 CONCLUSÕES

Observou-se que ambas as técnicas estudadas apresentam potencial para serem empregadas no estudo proposto. De tais técnicas, a que apresentou maior sensibilidade foi a de Espectrometria de Fluorescência, fato evidenciado pela maior inclinação das curvas de calibração dos compostos. A técnica de Absorção Molecular no UV-VIS mostrou, porém, ser aplicável a uma faixa de concentração maior, sendo deste modo a escolhida para ser utilizada durante o estudo.

A configuração do sistema com um único *trap*, contendo a solução absorvedora, com a fonte de HPA e o adsorvente em um tubo de vidro na entrada do *trap*, foi definida como a ideal para realizar o estudo proposto. O processo de transferência de massa por convecção mássica forçada se mostrou eficiente para realizar o transporte do HPA naftaleno. Porém não para o antraceno e criseno, devido às suas características físicas.

A maior retenção de naftaleno ocorreu quando utilizados 30 mg de XAD-2 como único adsorvente e nesta configuração também obteve-se o maior coeficiente de primeira-ordem quando usados XAD-2 ou sílica como adsorventes puros. A mistura de XAD-2/Silica em razão 2:1, com uma massa total de adsorventes de 30 mg, teve a maior retenção de naftaleno do que em qualquer outro experimento, sendo utilizados adsorventes puros ou em mistura.

Os valores de retenção de naftaleno e de coeficientes de primeira-ordem nos experimentos quando utilizados 30 mg de XAD-2 puro ou quando utilizados 30 mg de mistura de XAD-2/Silica em proporção de 2:1 são aproximadamente os mesmos. Assim, para um sensor de lapela para naftaleno ou um amostrador de ar, seria de maior vantagem econômica utilizar os dois adsorventes em mistura.

A EPU se mostrou promissora para ser aplicada como adsorvente de naftaleno, e possivelmente dos demais HPA, porém há a necessidade de modificar o sistema para que possam ser realizados experimentos utilizando maiores massas de HPA sem que ocorra interferências no fluxo de ar gerado pela convecção forçada.

O sistema usado nestes experimentos deve sofrer melhorias para estudar a adsorção de HPA mais pesados, como antraceno e criseno. O fator mais importante é adicionar um dispositivo para realizar o controle de temperatura. HPA mais pesados e com menores pressões de vapor necessitam de maiores temperaturas para volatilizarem e sem um controle de temperatura não será possível que isto ocorra.

Este controle de temperatura deve ser rígido, para que seja possível a reprodução dos experimentos realizados. Maiores temperaturas também serão necessárias para realizar experimentos mais próximos da realidade da aplicação de asfalto.

## **7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Desenvolver uma câmara com temperatura controlada que comporte o sistema, a fim de realizar experimentos com HPA mais pesados e avaliar a interferência da temperatura sobre o processo de transferência de massa.
- Identificar uma configuração em que seja possível avaliar o processo de transferência de massa frente à EPU sem que haja interferência no fluxo de ar gerado.
- Avaliar a transferência de massa de uma mistura de HPA em ambiente com temperatura controlada, frente a adsorventes postos individualmente ou em mistura.
- Implementar controle de umidade na câmara de temperatura, a fim de avaliar a influência da umidade relativa do ar sobre a retenção de massa promovida pelos adsorventes.
- Miniaturizar para tornar portátil o sistema de monitoramento, a fim de realizar medidas em locais de aplicação de asfalto e em regiões com intensa poluição atmosférica.

## 8 REFERENCIAS

AHMED, M. T. et al. Residues of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Fish Species of Lake Tamsah, Ismailia, Egypt: An Analytical Search for Hydrocarbon Sources and Exposure Bioindicators. **Hum. Ecol. Risk Assess.**, v. 20, n. 6, p. 1659-1669, 2014.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 7<sup>th</sup>. Rio de Janeiro, BR: LTC, 2002.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5<sup>th</sup>. Porto Alegre, BR: Bookman, 2012.

ATSDR, A. F. T. S. A. D. R. **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. SERVICES, U. S. D. O. H. A. H. Atlanta, US: ATSDR. 1 1995.

BAI, Y. et al. Occurrence, distribution, environmental risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Liaohe River Basin, China. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 93, n. 6, p. 744-51, 2014.

BATTISTI, C.; GIRELLI, A. M.; TAROLA, A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in yogurt samples. **Food Addit. Contam., Part B**, v. 8, n. 1, p. 50-5, 2015.

BUTLER, M. A. et al. **Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt**. 1<sup>st</sup>. Cincinnati, US: NIOSH, 2000.

CABRERIZO, A. et al. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic and Southern Ocean atmosphere. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 28, n. 12, p. 1424-1436, 2014.

CIEMNIAK, A.; WITCZAK, A.; MOCEK, K. Assessment of honey contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, v. 48, n. 11, p. 993-8, 2013.

COLIN, A. N. **Avaliação de adsorventes sólidos para a remoção de derivados nitrogenados e oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos a partir de soluções aquosas**. 2014. 72 Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2026-2033, 2009.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 1<sup>st</sup>. Campinas, BR: Editora da Unicamp, 2002.

CZECH, K.; SLOMKIEWICZ, P. M. Determination of adsorption isotherms of chlorinated hydrocarbons on halloysite adsorbent by inverse gas chromatography. **J. Chromatogr. A**, v. 1288, p. 96-100, 2013.

DE LIMA RIBEIRO, F. A. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

DIGGS, D. L. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: a perspective. **J. Environ. Sci. Health, Part C**, v. 29, n. 4, p. 324-57, 2011.

EGUVBE, P. M. et al. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediment Cores of Selected Creeks in Delta State, Nigeria. **Environ. Forensics**, v. 15, n. 2, p. 121-133, 2014.

ELSHARBINY, M. E.; BROCKS, D. R. The ability of polycyclic aromatic hydrocarbons to alter physiological factors underlying drug disposition. **Drug Metab. Rev.**, v. 43, n. 4, p. 457-75, 2011.

FANG, G.-C.; HUANG, J.-H.; HUANG, Y.-L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollutants in the Asian Atmosphere During 2001 to 2009. **Environ. Forensics**, v. 11, n. 3, p. 207-215, 2010.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; JAMES N. PITTS, J. **Upper and Lower Atmosphere**. 1<sup>st</sup>. San Diego, US: Academic Press, 2000.

GARCIA LONDONO, V. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Argentina and Brazil. **Food Addit. Contam., Part A**, v. 30, n. 9, p. 1573-80, 2013.

GLOWACKI, M.; CIESIELCZUK, T. Assesment of PAHs and selected pesticides in shallow groundwater in the highest protected areas in the opole region, Poland. **J. Ecol. Eng.**, v. 15, n. 2, p. 14-24, 2014.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, n. 1-3, p. 639-48, 2008.

HARRIS, K. L. et al. Bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance to toxicity and carcinogenesis. **Expert. Opin. Drug. Metab. Toxicol.**, v. 9, n. 11, p. 1465-80, 2013.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6<sup>th</sup>. Porto Alegre, BR: Bookman, 2009.

HSIEH, C. Y. et al. Characteristics and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Donggang river and its tributaries, Taiwan. **J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.**, v. 45, n. 13, p. 1689-701, 2010.

HUNTER, S. et al. Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Breast Milk. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 30, n. 3, p. 153-164, 2010.

IWEGBUE, C. M. A. et al. Concentrations and Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Commercial Brands of Tea-, Coffee-, and Cocoa-Based Food Drinks in Nigeria. **Int. J. Food Prop.**, v. 18, n. 10, p. 2124-2133, 2015.

IWEGBUE, C. M. A. et al. Concentrations and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Brands of Biscuits in the Nigerian Market. **Hum. Ecol. Risk Assess.**, v. 21, n. 2, p. 338-357, 2014.

JEDRYCHOWSKI, W. A. et al. Depressed height gain of children associated with intrauterine exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals: the cohort prospective study. **Environ. Res.**, v. 136, p. 141-7, 2015.

JIMENEZ, A. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, v. 49, n. 11, p. 828-35, 2014.

KRAJIAN, H.; ODEH, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in medicinal plants from Syria. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 95, n. 6, p. 942-953, 2013.

\_\_\_\_\_. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Syrian olive oils and their likely daily intakes. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 96, n. 2, p. 342-352, 2014.

LI, Y. et al. The Contributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Soil Biototoxicity. **Energ. Source Part A**, v. 37, n. 9, p. 965-971, 2015.

LIBALOVA, H. et al. Analysis of gene expression changes in A549 cells induced by organic compounds from respirable air particles. **Mutat. Res., Fundam. Mol. Mech. Mutagen.**, v. 770, p. 94-105, 2014.

LIN, Y.-C.; LEE, W.-J.; CHEN, C.-B. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the. **J. Air Waste Manag. Assoc.**, v. 56, n. 6, p. 752-758, 2006.

LIN, Y. et al. Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs. **Environ. Pollut.**, v. 196, p. 164-70, 2015.

MANZETTI, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 33, n. 4, p. 311-330, 2013.

MASALA, S.; RANNUG, U.; WESTERHOLM, R. Pressurized liquid extraction as an alternative to the Soxhlet extraction procedure stated in the US EPA method TO-13A for the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on polyurethane foam plugs. **Anal. Methods**, v. 6, n. 20, p. 8420-8425, 2014.

MASTRAL, A. M. et al. Measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbons at Very Low Concentrations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 1, p. 155-161, 2003.

MASTRAL, A. M. et al. Study of the Adsorption of Polyaromatic Hydrocarbon Binary Mixtures on Carbon Materials by Gas-Phase Fluorescence Detection. **Energy Fuels**, v. 17, n. 3, p. 669-676, 2003.

MOTTA, R. D. S. **Estudo de misturas asfálticas mornas em revestimentos de pavimentos para redução de emissão de poluentes e de consumo energético**. 2011. 230 Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo

MOUSTAFA, N. E.; ANDERSSON, J. T. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Egyptian Petroleum Condensate Oils. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 33, n. 4, p. 396-417, 2013.

NETTO, A. D. P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NISBET, I. C.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, v. 16, n. 3, p. 290-300, 1992.

NIWA, M. et al. Prenatal Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Birth Outcomes. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 31, n. 1, p. 16-27, 2011.

OLU-OWOLABI, B. I.; DIAGBOYA, P. N.; ADEBOWALE, K. O. Sorption and desorption of fluorene on five tropical soils from different climates. **Geoderma**, v. 239-240, p. 179-185, 2015.

ONozato, M. et al. DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN SEDIMENTS AND BENTHOS COLLECTED ON THE COAST OF CHIBA. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 28, n. 4-5, p. 462-471, 2008.

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; BROWN, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. **TrAC, Trends Anal. Chem.**, v. 30, n. 11, p. 1716-1739, 2011.

PERERA, F. P. et al. Early-life exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and ADHD behavior problems. **PLoS One**, v. 9, n. 11, p. e111670, 2014.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ.-SCI A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

RADMACHER, P. G.; LOONEY, S. W.; MYERS, S. R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Maternal and Cord Blood Plasma. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 30, n. 3, p. 113-128, 2010.

SCHMIDT, W. **Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences**. 1<sup>st</sup>. Weinheim, GE: WILEY-VCH, 2005.



SCHROEDER, H. Developmental Brain and Behavior Toxicity of Air Pollutants: A Focus on the Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 41, n. 22, p. 2026-2047, 2011.

SOJINU, O. S.; SONIBARE, O. O.; ZENG, E. Y. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from the Ologe Lagoon, Nigeria. **Energ. Source Part A**, v. 35, n. 16, p. 1524-1531, 2013.

SOLTANI, N. et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. **Sci. Total Environ.**, v. 505, p. 712-23, 2015.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environ Chem. Lett.**, v. 5, n. 4, p. 169-195, 2007.

STANKOVIĆ, D.; KRSTIĆ, B.; NIKOLIĆ, N. Effect of Traffic on the Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Biotechnol. Biotechnol. Equip.**, v. 22, n. 2, p. 736-741, 2014.

TAN, I. A.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, n. 1-3, p. 337-46, 2008.

TANG, N. et al. Recent Changes in Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) in Shenyang, China. **Environ. Forensics**, v. 12, n. 4, p. 342-348, 2011.

TANG, X. et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by hexadecyltrimethylammonium bromide modified fibric peat. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 85, n. 8, p. 1084-1091, 2010.

THUY, P. C. et al. Characteristics of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hanoi-Vietnam, as a Typical Motorbike City. **Polycyclic Aromat. Compd.**, v. 32, n. 2, p. 296-312, 2012.

VALLE-HERNÁNDEZ, B. L. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel. **Combust. Sci. Technol.**, v. 185, n. 3, p. 420-434, 2013.

VASCONCELLOS, P. C. et al. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 37, n. 21, p. 3009-3018, 2003.

VECCHIATO, M. et al. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. **Microchem. J.**, v. 119, p. 75-82, 2015.

VERMA, R.; PATEL, K. S.; VERMA, S. K. Indoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentration in Central India. **Polycyclic Aromat. Compd.**, p. 1-17, 2015.

VIEIRA, F. **Remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos sobre amberlite XAD-2, polietileno, espuma de poliuretano, sílica e fibra de quartzo**. 2013. 95 Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria

VILHENA, M. A. **Aplicação do polímero de coordenação [Zn(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> como adsorvente para extração de HPAs em amostras aquosas**. 2014. 74 Dissertação (Mestrado em Química). Univesidade Federal de Brasília

WANG, X. S. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in urban topsoils: Concentration and source analysis in Xuzhou, China. **Int. J. Environ. Stud.**, v. 69, n. 4, p. 602-615, 2012.

WANG, Z. et al. Application of Factor Analysis with Nonnegative Constraints for Source Apportionment of Soil Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Liaoning, China. **Environ. Forensics**, v. 11, n. 1-2, p. 161-167, 2010.

WEI, C. et al. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China. **Sci. Total Environ.**, v. 505, p. 814-22, 2015.

WOLFGANG GOTTWALD, K. H. H. **UV/VIS-Spektroskopie für Anwender**. 1<sup>st</sup>. Weinheim, GE: WILEY-VCH, 1998. 244.

YANG, W. et al. Quantitative evaluation of carcinogenic and non-carcinogenic potential for PAHs in coastal wetland soils of China. **Ecol. Eng.**, v. 74, p. 117-124, 2015.

YANG, Z. Z.; LI, Y. F.; FAN, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in deposited bedroom dust collected from Xinxiang, a fast developing city in North China. **Environ. Monit. Assess.**, v. 187, n. 1, p. 4150, 2015.

ZENG, X. Y. et al. Levels and distribution of synthetic musks and polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge collected from Guangdong Province. **J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.**, v. 47, n. 3, p. 389-97, 2012.

ZHU, H. et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Camellia Oil by Gel Permeation and High-Performance Liquid Chromatography. **Anal. Lett.**, v. 48, n. 14, p. 2172-2182, 2015.

## **APÊNDICE**

---

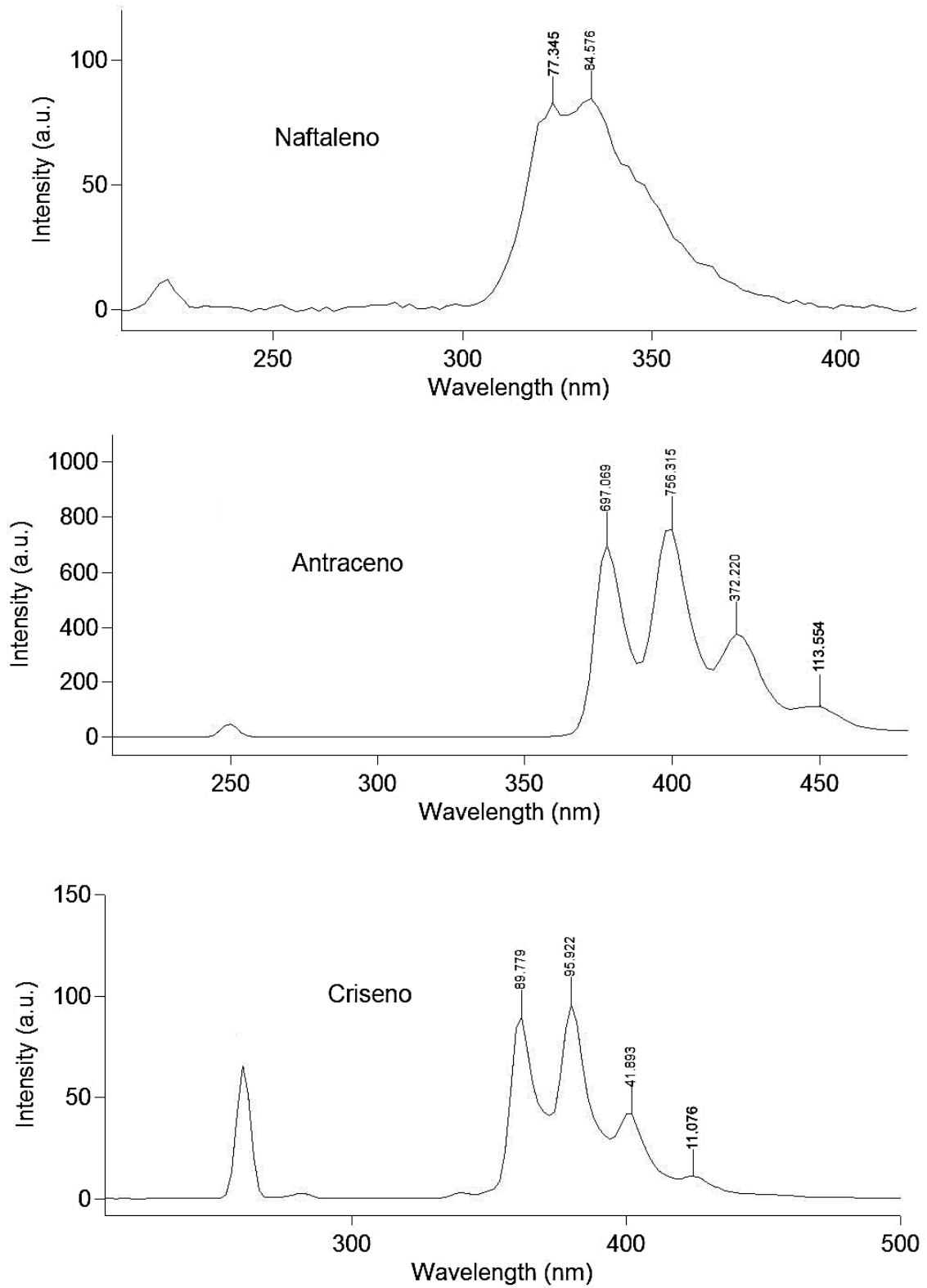


Figura 24 – Espectros de naftaleno, antraceno e criseno.

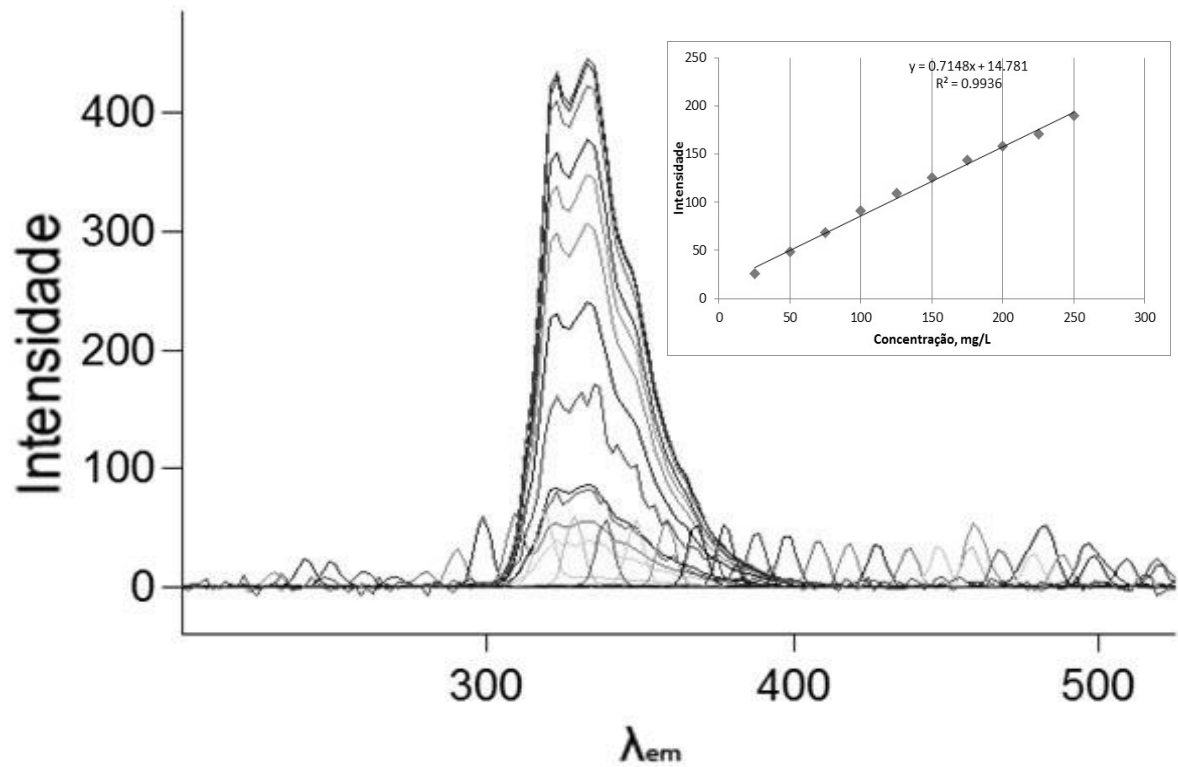


Figura 25 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do naftaleno.

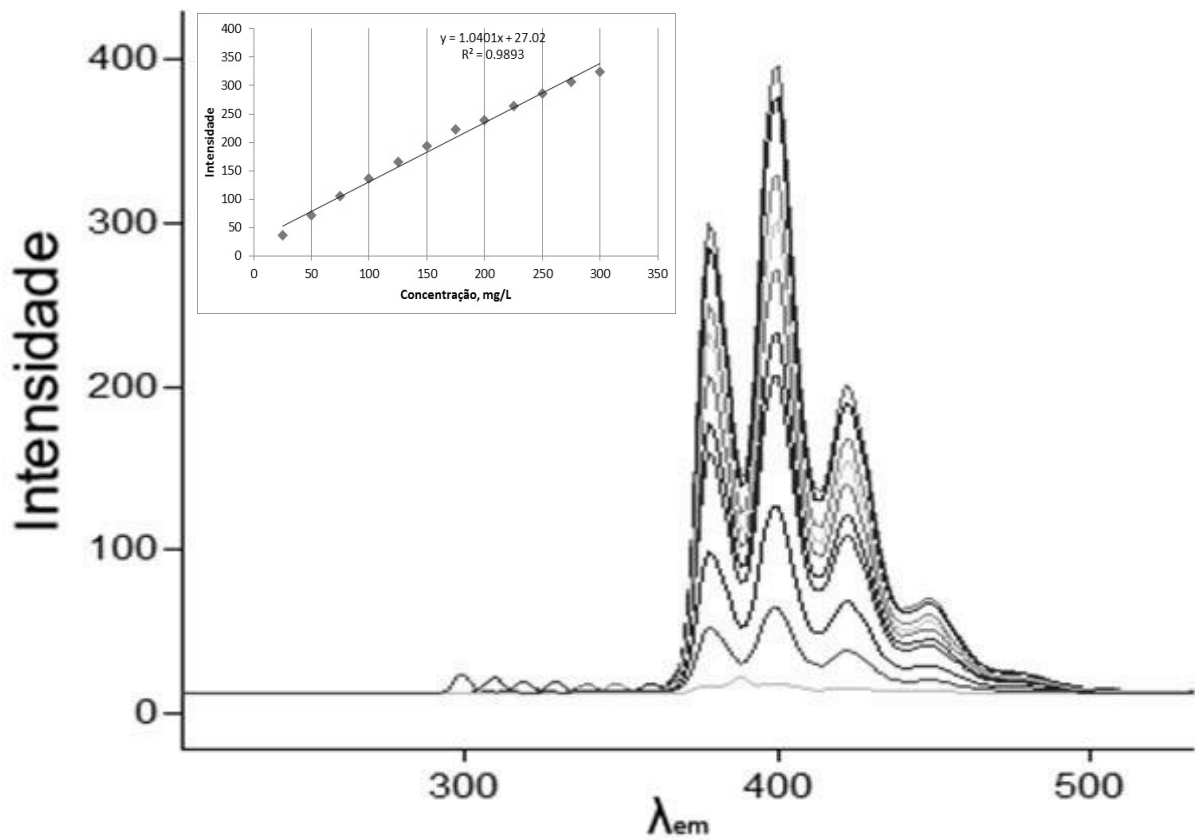


Figura 26 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do antraceno.

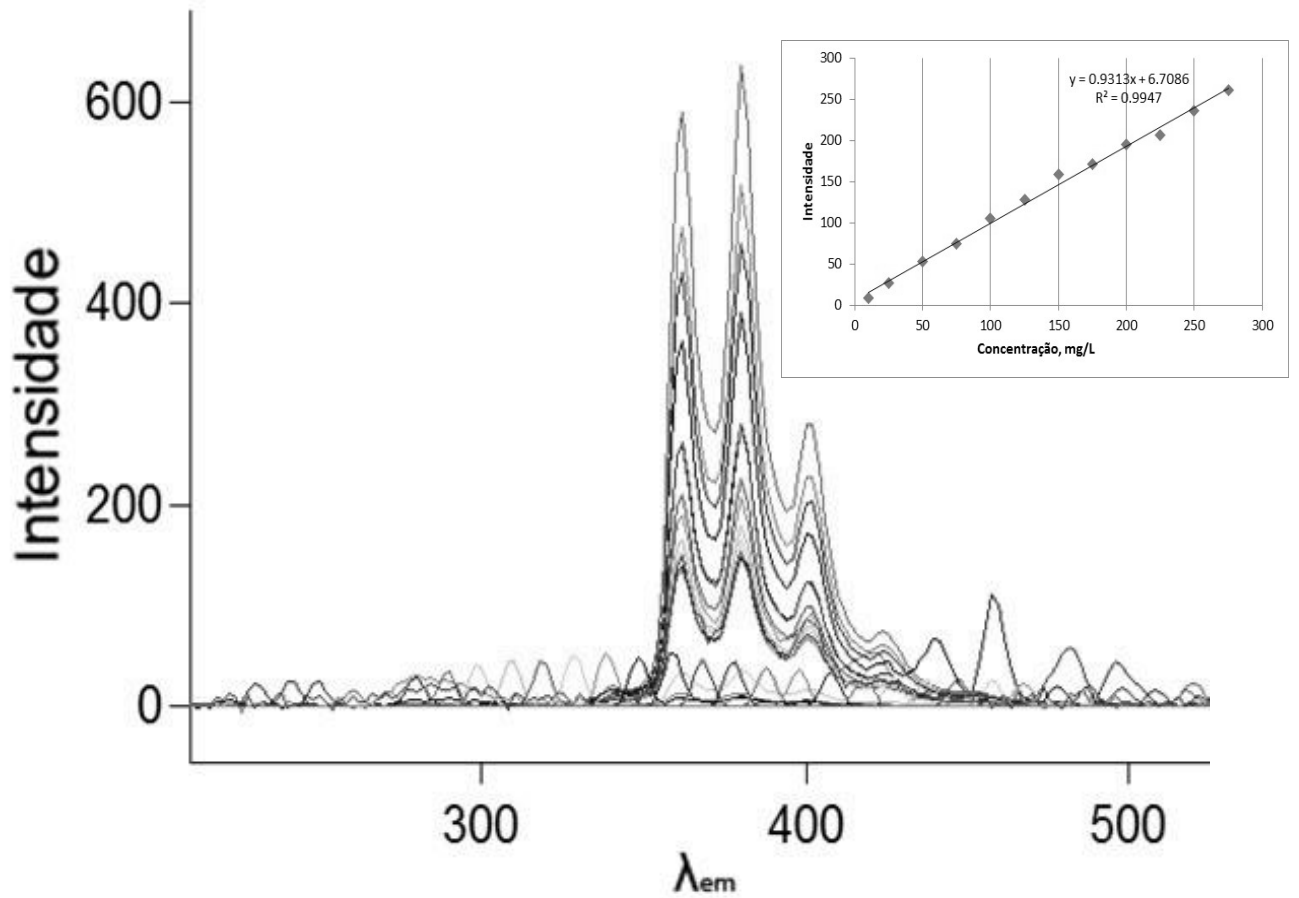


Figura 27 – Espectros nas concentrações utilizadas na curva analítica do criseno.

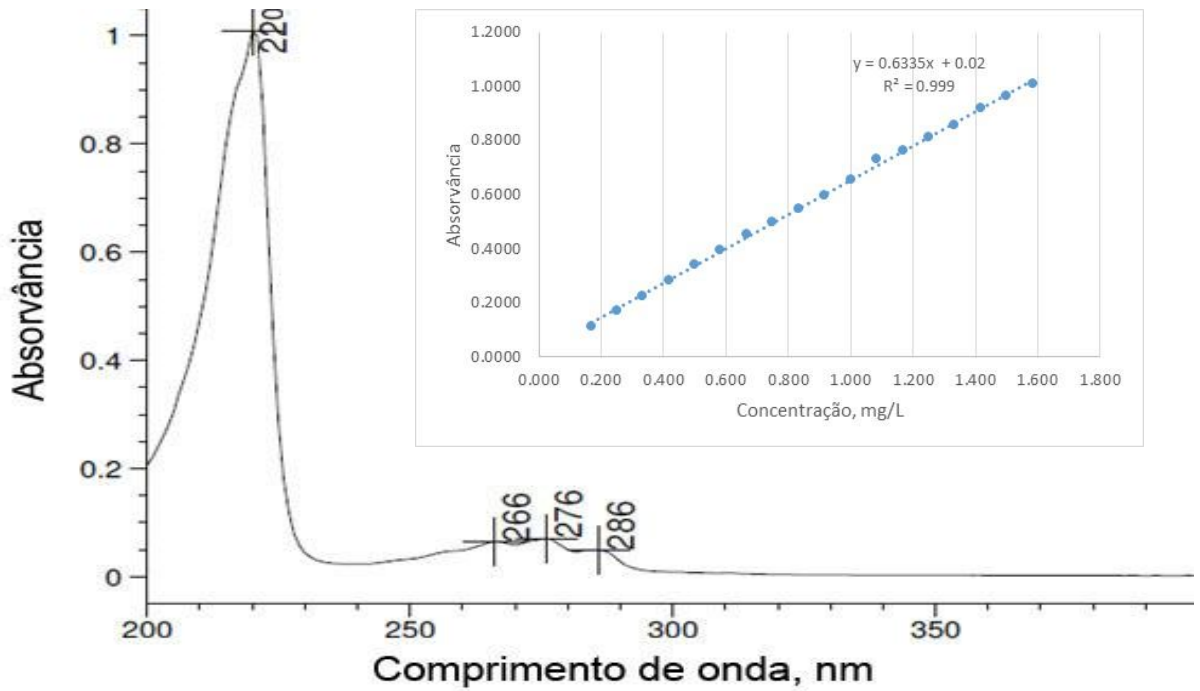


Figura 28 – Espectro de absorção molecular em 1,6 mg L<sup>-1</sup> e curva analítica do naftaleno.

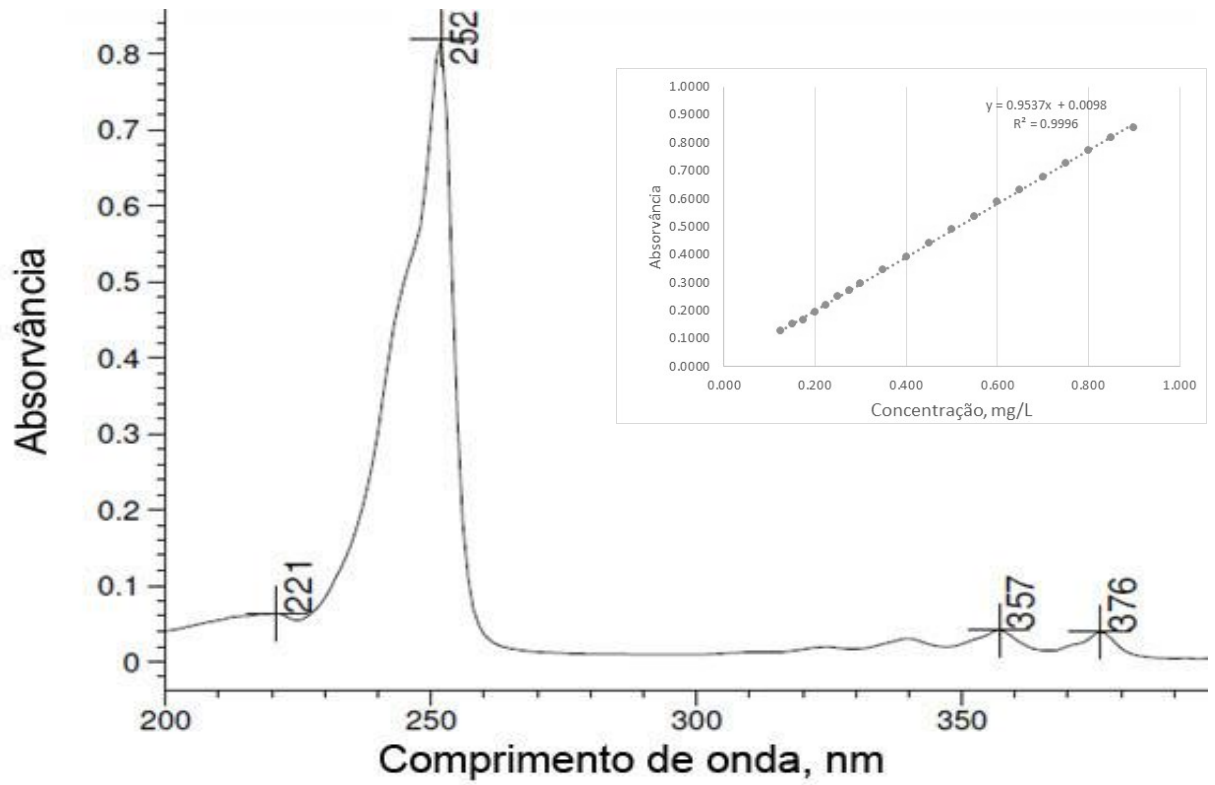


Figura 29 – Espectro de absorção molecular em 0,900 mg L<sup>-1</sup> e curva analítica do antraceno.

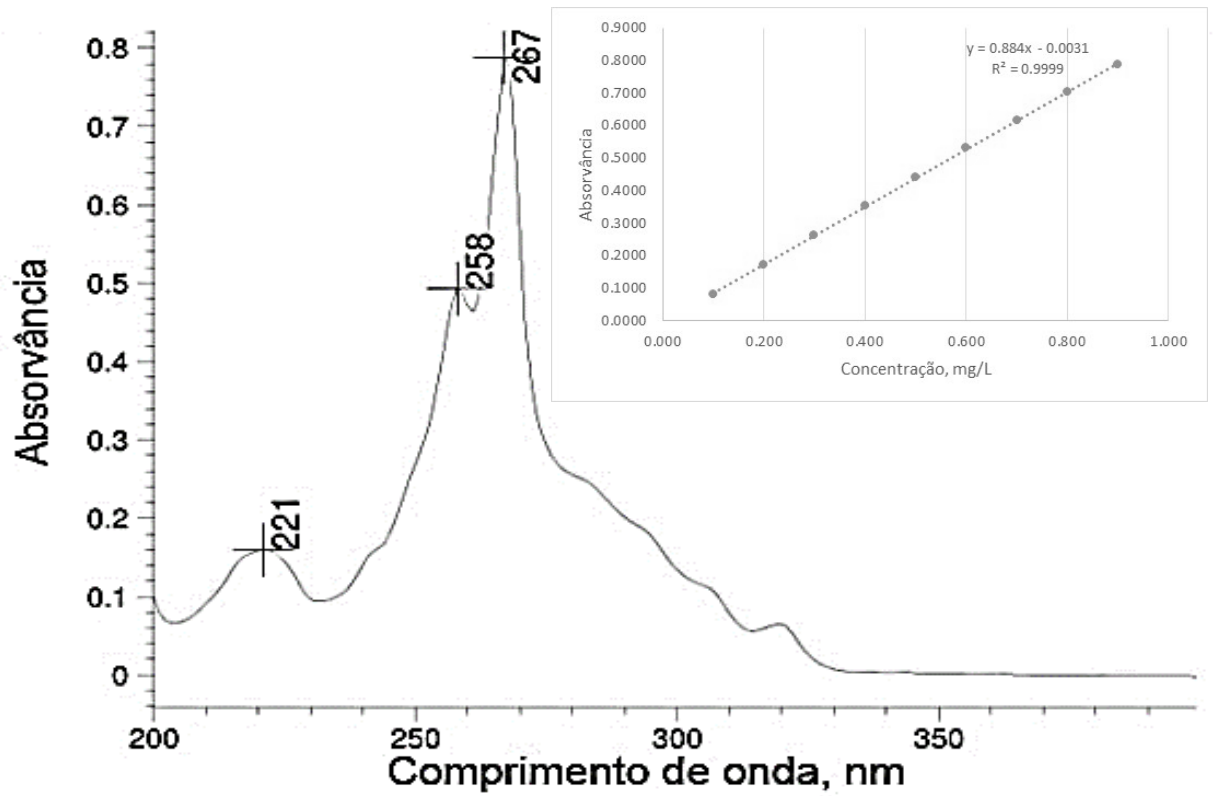


Figura 30 – Espectro de absorção molecular em 875 mg L<sup>-1</sup> e curva analítica do criseno.



Figura 31 – Bomba de lapela utilizada para gerar o fluxo de ar no sistema.

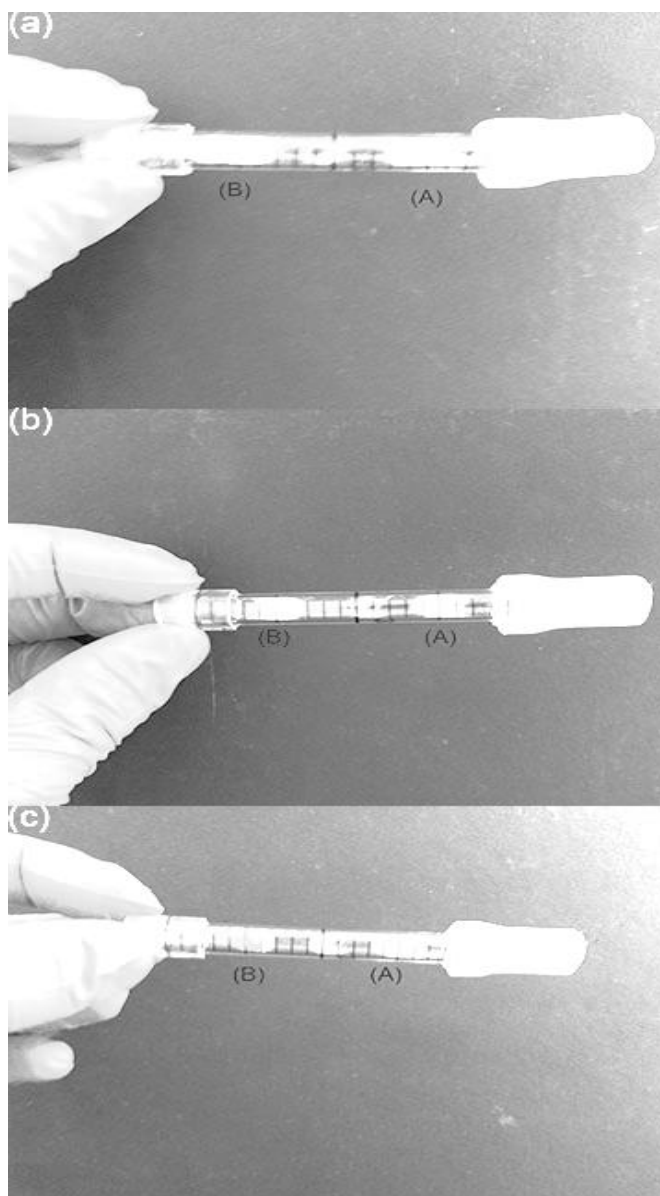


Figura 32 – Configuração do tubo de vidro contendo (a) XAD-2, (b) EPU e (c) sílica. Em todas as configurações (A) representa a fonte de HPA e (B) o adsorvente.