

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

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES SÓLIDOS PARA A  
REMOÇÃO DE DERIVADOS DE HPAs EM SOLUÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Alexsandro Nunes Colim**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

# **AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES SÓLIDOS PARA A REMOÇÃO DE DERIVADOS DE HPAs EM SOLUÇÃO**

**por**

**Alexsandro Nunes Colim**

Dissertação 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. Paulo Cícero do Nascimento**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

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

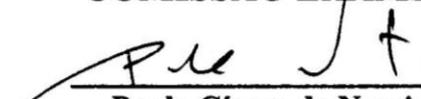
**A Comissão Examinadora, a baixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado**

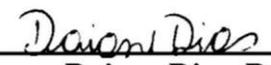
**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES SÓLIDOS PARA A REMOÇÃO DE  
DERIVADOS DE HPAs EM SOLUÇÃO**

elaborada por  
**Alexsandro Nunes Colim**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Paulo Cícero do Nascimento, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Daiane Dias, Dra.**  
(FURG)

  
\_\_\_\_\_  
**Marcelo Barcellos da Rosa, Dr.**  
(UESM)

Santa Maria, 12 de março de 2014.

*Dedico,  
Aos meus pais  
Neusa N. Colim e Antônio J.C. Colim,  
A meu querido avô José Nunes Neto.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço aos meus pais, por todo o amor, empenho e dedicação dispensados ao longo de todos esses anos. Agradeço por todo o apoio, torcida e principalmente por compreenderem minhas falhas, falta de tempo e momentos de estresse ao longo desse período. Obrigado por me ajudarem a chegar até aqui e realizar mais este sonho. AMO VOCÊS!

Agradeço a meu avô, Jose Nunes Neto, que sempre soube me mostrar o lado simples e tranquilo da vida, que me fez aprender e perceber que para tudo na vida sempre há um lado bom, basta querer ver. Obrigado vô!

Agradeço ao Professor Paulo C. do Nascimento, pelos ensinamentos e orientação ao longo deste trabalho. Obrigado pela paciência, amizade e exemplo de profissional.

Agradeço a todos os colegas de laboratório, pelos momentos de descontração, pela amizade e troca de conhecimento. Agradeço a minha IC, Lucielle Dresch, pelo auxílio na execução dos experimentos, mas acima de tudo, obrigado pela amizade. Aos colegas do projeto PETROBRAS: Carla G. Santana, Fábio V. Silva Junior, Luciana A. Gobo e Luís E. Claussen, por compartilharem a amizade, os risos e as frustrações ao longo da execução deste projeto.

Agradeço a professora Denise Bohrer, pelas contribuições no exame de qualificação e aos professores Daiane Dias e Marcelo B. da Rosa, pelo aceite do convite à avaliação deste trabalho, obrigado pelas contribuições para a finalização do mesmo.

A Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realizar o curso de Mestrado.

A CAPES, pela bolsa concedida.

Ao CENPES/PETROBRAS, pelo financiamento deste projeto.

Por fim, gostaria de agradecer a Bruna A. Wiethan, Ananda F. Guarda, Thaís Dal Molin e a Dai, por todo o companheirismo e “indiadas”, pelo apoio e incentivo, pelos “puxões de orelha” (não merecido, ã!), pelo carinho, pelos risos, pela amizade sincera, enfim, por se fazerem presentes quando eu mais precisava. Certamente esses dois anos teriam sido muito mais difíceis de serem encarados sem o apoio de vocês. OBRIGADO!

A Deus, pela vida ... por TUDO!

## **RESUMO**

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

### **AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES SÓLIDOS PARA A REMOÇÃO DE DERIVADOS DE HPAs EM SOLUÇÃO**

AUTOR: ALEXSANDRO NUNES COLIM

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

SANTA MARIA, 12 DE MARÇO DE 2014.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados e oxigenados (Nitro-HPAs e Oxi-HPAs) compõem a classe de compostos onde um heteroátomo de nitrogênio e oxigênio, respectivamente, está presente na constituição do HPA. A inserção do heteroátomo acarreta numa maior mobilidade e aumento do potencial toxicológico. Neste trabalho foram investigados materiais adsorventes para a remoção de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs a partir de soluções aquosas. Para isto, carvão ativado, espuma de poliuretano, fibra de quartzo, polietileno de alta densidade, politetrafluoretileno (teflon), Amberlite XAD-2 e sílica gel, foram avaliados como possíveis substratos sólidos. Quinolina, 1-nitronaftaleno, Acridina, Fenazina, 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno e 1-nitropireno foram escolhidos como representantes à classe de compostos Nitro-HPAs. 2-naftol, 2-hidroxifluoreno, Fenantreno-9-carboxaldeído, 9,10-antraquinona e 1-hidroxipireno foram escolhidos como representantes à classe de compostos Oxi-HPAs. Os resultados foram obtidos através de ensaios em batelada. Para os Nitro-HPAs estudados, os adsorventes que apresentaram as maiores taxas de remoção foram: XAD-2 (100% de remoção em XAD-2, exceto pra Quinolina – 80%) e carvão ativado (em torno de 90% para todos os compostos avaliados). Para os Oxi-HPAs estudados, as maiores taxas de remoção foram proporcionadas pelos adsorventes: espuma de poliuretano e carvão ativado, ambos com taxas de remoção superiores a 90%. Devido à baixa solubilidade dos compostos, a presença de um co-solvente se faz necessária. A temperatura mais baixa (20 °C) favoreceu a adsorção dos compostos. De modo geral, ambas as classes (Nitro-HPAs e Oxi-HPAs) tem sua remoção influenciada pelo aumento da concentração do soluto em solução.

**Palavras-chave:** Nitro-HPA, Oxi-HPA, remoção, adsorção.

## ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry  
Postgraduate in Chemistry  
Federal University of Santa Maria

### EVALUATION OF SOLID ADSORBENTS FOR REMOVAL OF DERIVATIVES PAHs IN SOLUTION

AUTHOR: ALEXSANDRO NUNES COLIM

ADVISOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

SANTA MARIA, MARCH 12<sup>ND</sup>, 2014.

Polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrogen and oxygen (Nitro-PAHs and Oxy-PAHs) compose the class of compounds where a hetero atom of nitrogen and oxygen, respectively, is present in the constitution of the HPA. The inclusion of a heteroatom leads to increased mobility and increased toxicological potential. In this work were investigated adsorbent materials for removal of Nitro-PAH and Oxy-PAH from aqueous solutions. For this purpose, activated carbon (AC), polyurethane foam (PUF), quartz fiber (QF), high density polyethylene (PEHD), polytetrafluoroethylene – Teflon (PTFE), Amberlite XAD-2 (XAD-2) and silica gel (Si), were evaluated as potential solid substrates, as well as its use as an alternative to XAD -2 for making personal samplers type lapel. Quinoline, 1-nitronaphthalene, Acridine, Phenazine, 2-nitrofluorene, 9-nitroanthracene and 1-nitropyrene were chosen as representatives of the class of compounds Nitro-PAHs. 2-naphthol, 2-hydroxyfluorene, Phenanthrene-9-carboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, and 1-hydroxypyrene were chosen as representatives of the class of compounds Oxy-PAHs. The results were obtained by batch tests. For Nitro-PAHs, the adsorbents with the highest removal rates were: XAD-2 (100% removal on XAD-2, except for Quinoline - 80%) and activated carbon (around 90% for all reviews compounds). For Oxy-PAHs, the highest removal rates were provided by adsorbents: polyurethane foam and activated carbon, both with rates higher than 90% of removal. Due to the low solubility of the compounds, the presence of a co-solvent is required. The lowest temperature (20 °C) favored the adsorption of the compounds. In general, both (Nitro-PAHs and Oxy-PAHs) classes have their removal influenced by increasing the concentration of the solute in solution.

**Keywords:** Nitro-PAHs, Oxy-PAH, removal, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	–	Esquema para o mecanismo de formação de Oxi-HPAs e Nitro-HPAs .....	18
<b>Figura 2</b>	–	Avaliação da porcentagem de Co-solvente para o grupo de Nitro-HPAs <b>(a)</b> e Oxi-HPAs <b>(b)</b> estudados, empregando-se soluções de 5 mg L <sup>-1</sup> de concentração .....	35
<b>Figura 3</b>	–	Espectros de Absorção Molecular <b>(a)</b> Espectros de absorção molecular e comprimento de onda, de máxima absorvância, para Nitro-HPAs em soluções aquosas 30% metanol (v/v) de concentração 5 mg L <sup>-1</sup> .....	(ANEXO) 72
		<b>(b)</b> Espectros de absorção molecular e comprimento de onda de máxima absorvância para Oxi-HPAs em soluções aquosas 20% metanol (v/v) de concentração 5 mg L <sup>-1</sup> .....	(ANEXO) 73
<b>Figura 4</b>	–	Influência da temperatura na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes .....	39
<b>Figura 5</b>	–	Influência da temperatura na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes .....	41
<b>Figura 6</b>	–	Influência do tempo de contato na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes .....	44
<b>Figura 7</b>	–	Influência do tempo de contato na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes .....	46
<b>Figura 8</b>	–	Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes .....	49
<b>Figura 9</b>	–	Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes .....	51
<b>Figura 10</b>	–	Comparação entre adsorventes, porcentagens superiores a 80% de remoção para Nitro-HPAs .....	53
<b>Figura 11</b>	–	Comparação entre adsorventes, porcentagens superiores a 80% de remoção para Oxi-HPAs .....	55
<b>Figura 12</b>	–	Perfil da capacidade de adsorção obtido para o grupo de Nitro-HPAs estudados .....	58
<b>Figura 13</b>	–	Perfil da capacidade de adsorção obtido para o grupo de Oxi-HPAs estudados .....	59
<b>Figura 14</b>	–	<b>(a)</b> Cromatograma inicial obtido a partir de uma amostra sintética contendo cinco Nitro-HPAs .....	61
		<b>(b)</b> Cromatogramas obtidos a partir de uma amostra sintética contendo cinco Nitro-HPAs em diferentes tempos de contato adsorvente/adsorvato .....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos Nitro-HPAs estudados .....	20
<b>Tabela 2</b>	– Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos Oxi-HPAs estudados .....	22
<b>Tabela 3</b>	– Abreviação, informações comerciais e procedimento empregado no preparo das soluções (estoque e de trabalho) dos Nitro-HPAs estudados .....	29
<b>Tabela 4</b>	– Abreviação, informações comerciais e procedimento empregado no preparo das soluções (estoque e de trabalho) dos Oxi-HPAs estudados .....	30
<b>Tabela 5</b>	– Valores de comprimento de onda, máxima absorvância, e absortividade molar ( $\epsilon$ ) para Nitro-HPAs. Solução aquosa 30% metanol (v/v), de concentração $5 \text{ mg L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 6</b>	– Valores de comprimento de onda, máxima absorvância, e absortividade molar ( $\epsilon$ ) para Oxi-HPAs. Solução aquosa 20% metanol (v/v), de concentração $5 \text{ mg L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 7</b>	– Equações da reta e coeficientes de determinação obtidos para os Nitro-HPAs estudados .....	37
<b>Tabela 8</b>	– Equações da reta e coeficientes de determinação obtidos para os Oxi-HPAs estudados .....	38
<b>Tabela 9</b>	– Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Nitro-HPAs sob os diferentes adsorventes avaliados .....	(ANEXO) 75
<b>Tabela 10</b>	– Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Oxi-HPAs sob os diferentes adsorventes .....	(ANEXO) 76
<b>Tabela 11</b>	– Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Nitro-HPAs .....	(ANEXO) 77
<b>Tabela 12</b>	– Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Oxi-HPAs .....	(ANEXO) 77
<b>Tabela 13</b>	– Porcentagens de remoção obtida a partir de uma amostra sintética contendo Nitro-HPAs .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>1-NN</b>	1-nitronaftaleno
<b>1-NPi</b>	1-nitropireno
<b>1-OHPi</b>	1-hidroxipireno
<b>2-NFI</b>	2-nitronaftaleno
<b>2-OHFI</b>	2-hidroxifluoreno
<b>2-OHN</b>	2-naftol
<b>9-AQ</b>	9,10-antraquinona
<b>9-FC</b>	Fenantreno-9-carboxaldeído
<b>9-NA</b>	9-nitroantraceno
<b>ACR</b>	Acridina
<b>CA</b>	Carvão Ativado
<b>CAP</b>	Cimento Asfáltico de Petróleo
<b>EPU</b>	Espuma de Poliuretano
<b>FQ</b>	Fibra De Quartzo
<b>HPA</b>	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
<b>Kow</b>	Coefficiente de Partição octanol/ água
<b>LC-MS</b>	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, do Inglês <i>Liquid Chromatography coupled Mass Spectrometry</i>
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>Nitro-HPAs</b>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados
<b>Oxi-HPAs</b>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados
<b>PEAD</b>	Poliétileno de Alta Densidade
<b>PHE</b>	Fenazina
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno (Teflon)
<b>QUI</b>	Quinolina
<b>Si</b>	Sílica gel
<b>USEPA</b>	Agencia de Proteção Ambiental Norte Americana, do Inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>XAD-2</b>	Resina Estireno-divinilbenzeno

## LISTA DE APÊNDICES

<b>Figura 3</b> –	Espectros de Absorção Molecular	
	(a) Espectros de absorção molecular e comprimento de onda, de máxima absorvância, para Nitro-HPAs em soluções aquosas 30% metanol (v/v) de concentração 5 mg L <sup>-1</sup> .....	72
	(b) Espectros de absorção molecular e comprimento de onda de máxima absorvância para Oxi-HPAs em soluções aquosas 20% metanol (v/v) de concentração 5 mg L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Tabela 9</b> –	Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Nitro-HPAs sob os diferentes adsorventes avaliados .....	75
<b>Tabela 10</b> –	Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Oxi-HPAs sob os diferentes adsorventes .....	76
<b>Tabela 11</b> –	Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Nitro-HPAs .....	77
<b>Tabela 12</b> –	Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Oxi-HPAs .....	77

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	17
<b>3.1. Aspectos Históricos, Fontes e Formação dos Derivados Nitro-HPAs e Oxi-HPAs</b> .....	17
<b>3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados (Nitro-HPAs)</b> .....	19
<b>3.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados (Oxi-HPAs)</b> .....	21
<b>3.4. Determinação de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs</b> .....	23
<b>3.5. Aspectos gerais sobre o Fenômeno de Adsorção</b> .....	25
<b>4. MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	27
<b>4.1. Materiais</b> .....	27
<b>4.2. Reagentes e Soluções</b> .....	27
<b>4.3. Equipamentos</b> .....	28
<b>4.4. Ativação e/ou Limpeza: Adsorventes</b> .....	31
<b>4.5. Procedimento Experimental</b> .....	32
<b>5. RESULTADOS e DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5.1. Preparo de Soluções</b> .....	34
5.1.1. Influência do Co-solvente .....	34
5.1.2. Espectros de Absorção .....	35
5.1.3. Curvas de Calibração .....	37
<b>5.2. Dependência da Temperatura para Remoção de Nitro e Oxi-HPAs</b> .....	38
<b>5.3. Dependência do Tempo de Contato</b> .....	42
<b>5.4. Influência da Concentração Inicial</b> .....	48
<b>5.5. Avaliação entre dos Substratos Sólidos</b> .....	52
<b>5.6. Estimativa da Capacidade de Adsorção</b> .....	57

5.7. Avaliação Cromatográfica .....	60
6. CONCLUSÕES .....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64
8. APÊNDICE .....	70

## 1. INTRODUÇÃO

O surgimento da “Moderna Indústria Petrolífera” (em meados do século XIX) é um marco histórico no desenvolvimento de nossa civilização. Com o domínio de técnicas de refino, o petróleo tornou-se não apenas uma das principais fontes energéticas utilizadas pela humanidade, mas, juntamente com seus subprodutos, matéria-prima utilizada para a confecção de inúmeros bens de consumo, inserindo-o definitivamente na vida cotidiana das pessoas.

Um dos derivados oriundos do refino do petróleo, que podemos destacar com grande empregabilidade no cotidiano urbano, é o ligante asfáltico (também chamado de cimento asfáltico de petróleo – CAP). Este se destina, principalmente, a impermeabilização e pavimentação de estradas e rodovias; onde, ao ser adicionado a alguns aditivos e cascalho de pedras recebe o nome de asfalto.

Ligante asfáltico é o resíduo formado a partir da fração mais pesada do petróleo, caracterizado por compreender uma complexa mistura de compostos de elevado peso molecular, dentre eles: resinas, asfaltenos, hidrocarbonetos alifáticos, parafínicos e aromáticos, compostos contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, como: HPA – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e seus derivados nitrogenados e oxigenados (Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, respectivamente) (BRANDIT; DE GROOT, 2000; GUIMARÃES, 2003).

Durante a produção do asfalto, é necessário que se utilize o ligante asfáltico em temperaturas elevadas facilitando a sua manipulação e aplicação ao solo. É neste ponto que se encontra o risco associado a sua utilização, uma vez que expõem os trabalhadores envolvidos no processo de pavimentação a uma “nuvem” de compostos, constituída por fumos e vapores de asfalto, muitos deles, com comprovada ação cancerígena (LOPES, 2008; SCHREINER, 2011).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados oxigenados e nitrogenados originam-se durante a combustão incompleta da matéria orgânica, queima de combustíveis fósseis ou por reações químicas (atmosféricas) com espécies oxidativas como ozônio, radicais hidroxila e nitratos, bem como foto reações em presença de radiação ultravioleta. (BELAND et al., 1985; LUNDSTEDT et al., 2007; WALGRAEVE et al., 2010).

Desde a década de 90, organizações reguladoras como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do Inglês: *United States Environmental Protection*

*Agency*), alertam a incidência de HPAs em fumos de asfalto e os possíveis efeitos carcinogênicos em humanos (LUTES et al., 1994). Após isto, outros estudos relacionam a ocorrência de hetero-HPA com um poder acentuado do mesmo efeito (NETTO, 2000; KRIECH et al., 2004; SCHREINER, 2011). De modo geral, ambas as classes estão associadas com o aumento de casos de diversos tipos de cânceres em seres humanos. Porém, alguns estudos relatam uma acentuada toxicidade para as formas nitradas e oxigenadas, uma vez que estas reagiriam diretamente com o DNA sem necessitarem de prévia ativação metabólica, levando a formação de adutos com o DNA (TALASKA et al., 1996; NETTO et al., 2000; YU, 2002; LUNDSTEDT et al., 2007; WALGRAEVE et al., 2010).

Ainda que os níveis de contaminação, a que os trabalhadores do setor de pavimentação estão expostos, sejam baixos, os períodos prolongados na presença destes compostos (quer seja por inalação ou por contato epitelial) podem causar danos à saúde (PATERNEN et al., 1995; BOFFETTA et al., 2001; FERNANDES et al., 2007).

O monitoramento da exposição a estes compostos pode ser feito através do uso de amostradores pessoais de lapela, os quais consistem em tubos preenchidos com um material adsorvente. Estes são colocados próximos às vias de respiração e após a amostragem são enviados para análise.

Neste contexto, a busca por possíveis materiais capazes de reter estes compostos torna-se de suma importância, uma vez que vem contribuir para a proteção dos profissionais diretamente envolvidos nos processos de pavimentação.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral a investigação de materiais adsorventes que possibilitem a remoção de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs de relevante interesse

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Investigar a adsorção de Quinolina, 1-nitronaftaleno, Acridina, Fenazina, 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno e 1-nitropireno (representantes da classe de Nitro-HPAs) e 2-naftol, 2-hidroxifluoreno, Fenantreno-9-carboxaldeído, 9,10-antraquinona e 1-hidroxipireno (representantes da classe de Oxi-HPAs) quando expostos a diferentes materiais adsorventes (carvão ativado, esponjas de poliuretano, fibra de Quartzo, polietileno de alta densidade, politetrafluoretileno (teflon), resina de estireno-divinilbenzeno (XAD-2) e sílica gel).
2. Avaliar a dependência da temperatura, do tempo de contato, bem como a influência da concentração inicial de adsorvato para a remoção de ambas as classes de compostos estudados.
3. Verificar a hipótese de os compostos, pertencentes à mesma classe (ou não), apresentarem diferentes comportamentos de adsorção para um mesmo adsorvente.
4. Avaliar a viabilidade do uso de substratos sólidos, de baixo custo, como alternativa a utilização de XAD-2 para a remoção dos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs alvos de interesse do presente estudo.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

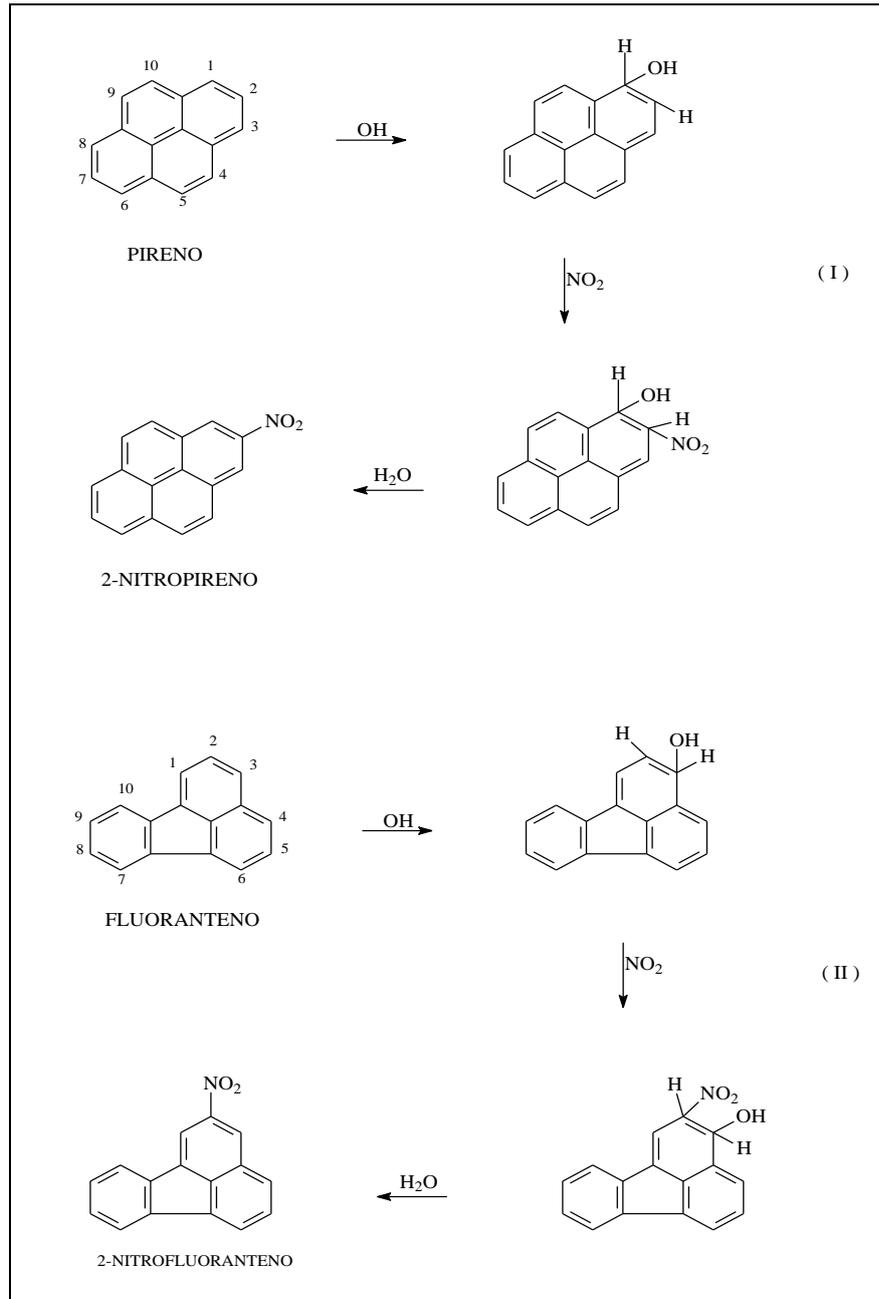
#### 3.1. ASPECTOS HISTÓRICOS, FONTES E FORMAÇÃO DOS DERIVADOS NITRO-HPAs E OXI HPAs

Os estudos sobre hetero-HPAs surgem a partir de meados da década de 80, quando foi descoberto que os HPAs poderiam reagir com espécies oxidantes, principalmente ozônio, radicais hidroxila e óxidos de nitrogênio, levando a formação de Oxi e Nitro-HPAs (PITTS et al., 1985; AREY, 1987).

Com a descoberta de que uma elevada proporção da mutagenicidade advinda de extratos de material particulado e de diesel (demonstrada pelo teste de *Ames* em *Salmonella thyphi-murium*) era devido à presença de Nitro-HPA, surge à preocupação com o papel ambiental e biológico destes compostos, bem como a elucidação de alguns mecanismos para a sua formação (LOPES e ANDRADE, 1996; VASCONCELLOS, 1998).

De acordo com o mecanismo proposto por Pitts e colaboradores (1985) (Figura 1), 2-nitrofluoranteno (2-NFa) e 2-nitropireno (2-NPi) seriam formados a partir de fluoranteno (Fa) e pireno (Pi). Estes reagiriam primeiramente com radicais OH gerando espécies intermediárias hidroxiladas, com subsequente adição de NO<sub>2</sub> à posição de maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o fluoranteno; posições 2 e 4 para pireno) seguida da perda de uma molécula de água levaria a formação dos produtos finais. Do mesmo modo, uma reação com NO<sub>3</sub> geraria radicais nitratociclodienilas que, pela perda de uma molécula de ácido nítrico obter-se-ia o derivado nitrogenado (VASCONCELLOS, 1998).

A formação de Nitro-HPA é catalisada em baixos valores de pH, uma vez que os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) levam à acidificação do meio, catalisam sua própria reação com os HPA precursores durante sua formação (BARRETO, 2007 ; MOLLER et al., 1983).



**Figura 1** – Esquema para o mecanismo de formação de Oxi-HPAs e Nitro-HPAs

Fonte: Adaptado de Pitts, J.N. et al., (1985).

Os hetero-HPAs, assim como seus HPAs correspondentes, podem ser diretamente formados a partir de diversas fontes podendo ser naturais ou antropogênicas. As naturais compreendem as queimadas espontâneas de florestas, o afloramento de petróleo e as erupções vulcânicas. Porém, estes processos são irrisórios quando comparados com as antropogênicas, uma vez que estão ligadas ao manuseio ou a combustão incompleta da matéria orgânica,

especialmente combustíveis fósseis e seus derivados (processos pirogênicos), bem como a produção de coque, carvão, alcatrão e asfalto, aquecimento doméstico, fogos a céu aberto como queima de lixos domésticos, fogos florestais, produção de energia elétrica, derrames e descargas de petróleo e incineradoras. Além disso, Nitro-HPAs e Oxi-HPAs são formados através de reações atmosféricas com espécies oxidativas como ozônio, radicais hidroxila e nitratos, além de foto reações na presença de radiação UV, a partir de seu HPA correspondente (WALGRAEVE et al., 2010; ZHANG et al., 2011). Dessa forma uma quantidade significativa de HPA e seus derivados entram diretamente na atmosfera, na hidrosfera e na litosfera, sendo a contaminação ambiental a fonte de exposição humana aos hetero-HPAs (CALVALCANTE et al., 2007).

Assim como ocorre com os HPA precursores, os Nitro-HPAs e Oxi-HPAs de menor peso molecular (como, Naftaleno e seus nitro e Oxi-derivados) são encontrados principalmente na fase gasosa do ar, já os de elevado peso molecular (por exemplo, Pirenos, Fluorantenos, Antracenos, Crisenos e seus respectivos análogos nitrogenados e oxigenados) encontram-se adsorvidos ao material particulado, de acordo com suas pressões de vapor (BARRETO, 2007).

### **3.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITROGENADOS (NITRO-HPAS)**

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (Nitro-HPAs) compõem a classe de compostos onde um heteroátomo de nitrogênio está presente na constituição do HPA, podendo ser inserido no grupo aromático pela substituição de um átomo de carbono formando um azoareno, ou ainda, estar ligado ao grupamento aromático sobe a forma de um grupo amino ou nitro, através da substituição de um átomo de hidrogênio (McGUFFIN, 2005).

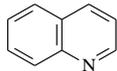
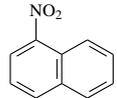
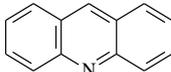
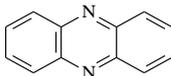
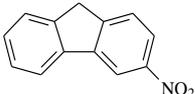
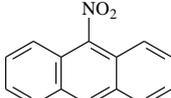
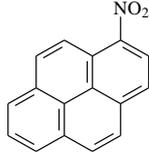
A genotoxicidade dos Nitro-HPAs depende da estrutura do HPA precursor, do número e da posição dos átomos de nitrogênio inseridos (LOPES e ANDRADE, 1996).

Quando comparado ao HPA precursor, as formas nitradas apresentam maior solubilidade em água, acarretando numa maior mobilidade hidrogeológica e elevando o seu risco potencial a saúde humana (PEARLMAN et al., 1984; MAYER, 1999; ANBIA 2008). Em um estudo relatado por HO e colaboradores (1983) investigando a mutagenicidade de compostos nitrogenados de HPA observaram a atividade mutagênica do 1-aminopireno que

sofria um aumento de 50 vezes quando comparado ao seu HPA-precursor, pireno. (HO et al, 1983). Estima-se que nitroarenos contribuam com aproximadamente 20% da atividade mutagênica direta em atmosferas urbanas (AREY et al., 1988).

As estruturas dos Nitro-HPAs estudados, bem como os valores de algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do seu comportamento ambiental e toxicológico são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos Nitro-HPAs estudados.

Nome	Estrutura	Fórmula molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Partição octanol/água (log K <sub>ow</sub> )	Solubilidade em Água (mg L <sup>-1</sup> a 25 °C)
Quinolina		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129,16	2,03	6110
1-nitronaftaleno		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	173,17	3,19	9,18
Acridina		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,22	3,40	34,4
Fenazina		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	180,21	2,80	---
2-nitrofluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	211,22	3,97	1,73
9-nitroantraceno		C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	223,23	4,80	---
1-nitropireno		C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	247,25	5,06	0,0118

Fonte: PubChem Substance

Quinolina e 1-nitronaftaleno são Nitro-HPA derivados do Naftaleno onde, respectivamente, um carbono é substituído por um átomo de nitrogênio e um hidrogênio é substituído por um grupo nitro (ambos na posição 1). Acridina e Fenazina são ambos derivados do Antraceno, onde a inserção de um e dois heteroátomo de nitrogênio ao aromático central leva, respectivamente, a sua formação. Fluoreno, Antraceno e Pireno são, respectivamente, os precursores de 2-nitrofluoreno 9-nitroantraceno e 1-nitropireno ambos originados pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo nitro.

Dentre os compostos relatados na Tabela 1, 1-nitropireno e 2-nitrofluoreno são considerados os Nitro-HPAs de maior importância carcinogênica (BARRETO, 2007).

De acordo o coeficiente de partição octanol-água (Kow), os derivados nitrogenados apresentam grande afinidade por fases orgânicas, sendo altamente lipofílicos, podendo ser absorvidos através de diversos tecidos biológicos, como por exemplo, a pele (NETTO et al., 2000).

Apesar da presença de um heteroátomo na estrutura, a solubilidade em água decai com o aumento da cadeia carbônica. Assim, para torná-los solúveis em soluções aquosas faz-se necessário à utilização de um co-solvente, ou seja, a presença de um solvente orgânico (acetonitrila, metanol, etanol, etc.) cuja solubilidade é acentuada.

### **3.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS OXIGENADOS (OXI-HPAS)**

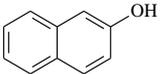
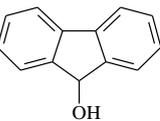
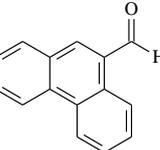
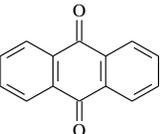
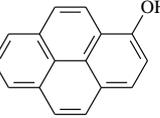
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (Oxi-HPAs) representam a classe de compostos onde um heteroátomo de oxigênio esta presente na constituição do HPA. De acordo com Lundstedt e colaboradores (2007), os HPA oxigenados podem ser divididos em dois subgrupos: (i) Oxi-HPAs que possuem um ou mais oxigênio carbonílico inserido na estrutura aromática (por exemplo, cetonas e quinonas); (ii) HPAs hidroxilados em que um ou mais grupo hidroxila estão ligados ao anel aromático.

O heteroátomo de hidrogênio inserido à estrutura do HPA precursor (seja ele na forma de grupo carbonílico ou hidroxílico) torna o Oxi-HPA relativamente mais polar o que lhe confere uma maior solubilidade em água. Estes apresentam pesos moleculares relativamente elevados e uma menor volatilidade, desta forma, há uma maior tendência à dispersão no ambiente, principalmente depositado sobre o material particulado (LUNDSTEDT, 2007; WALGRAEVE, 2010).

Quanto à toxicidade, os Oxi-HPA são considerados mutagênicos diretos, pois não necessitariam uma prévia ativação metabólica pelo organismo, tornando-os mais tóxicos que seu HPA precursor já que estes requerem prévia ativação enzimática (YU, 2002). São suspeitos de desregular o sistema endócrino (SIDHU et al., 2005). Ainda, segundo Lundstedt e colaboradores (2007) alguns Oxi-HPAs, como quinonas, podem causar estresse oxidativo grave no interior das células, devido à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS – do inglês: *Reactive Oxygen Species*) através da formação de macromoléculas celulares oxidadas como lipídeos, proteínas e DNA.

As estruturas dos Oxi-HPAs estudados, bem como os valores de algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do seu comportamento ambiental e toxicológico são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos Oxi-HPAs estudados.

Nome	Estrutura	Fórmula molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Partição octanol/água (log K <sub>ow</sub> )	Solubilidade em Água (mg L <sup>-1</sup> a 25 °C)
2-naftol		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	144,17	2,70	756
2-hidroxifluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182,22	3,50	---
Fenantreno-9-carboxaldeído		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O	206,24	3,90	---
9,10-antraquinona		C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208,21	3,39	1,353
1-hidroxipireno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218,25	4,60	---

### 3.4. DETERMINAÇÃO DE NITRO-HPAS E OXI-HPAS

De um modo geral, devido a elevada complexidade das amostras para a determinação de poluentes orgânicos, associada à baixa concentração do analito de interesse, requer o emprego de técnicas de purificação da amostra e equipamentos de elevada seletividade e resolução (BARRETO, 2007).

A determinação de Nitro e Oxi-HPAs a partir de amostras ambientais comumente emprega-se uma etapa de extração dos compostos da matriz (quer seja ela proveniente do ar, água ou solo) a fim de se diminuir o número de interferentes (BARRETO, 2002; WALGRAEVE, 2010).

A extração com solvente, para amostras sólidas, é uma das técnicas mais utilizadas, geralmente realizada por meio de Soxhlet (LINTELMANN et al., 2006) e ultra-som (CASTELLS et al., 2003), sendo necessário na primeira, elevado consumo de reagentes e tempo. De acordo com Walgraeve e colaboradores (2010) algumas técnicas inovadoras como extração por líquido pressurizado (ELP), extração com fluido supercrítico (EFS) e extração por micro-ondas (MWE, do inglês: *Microwave Extraction*) empregadas para a determinação de Oxi-HPAs apresentam redução drástica do volume de reagentes e tempo despendidos, mas ainda necessitam de aprimoramento. Em soluções aquosas, comumente se emprega a extração líquido-líquido (ELL) como etapa de limpeza (FEILBERG et al., 2002), cromatografia líquida em coluna ou cromatografia líquida de alta eficiência preparativa (BARRETO, 2007).

Em alternativa a estes métodos, a extração em fase sólida (EFS) se destaca e é amplamente utilizada devido a sua facilidade de operação associada ao baixo consumo de reagentes e tempo (NETTO, 1999; BARRETO, 2007; WALGRAEVE, 2010).

A determinação de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs a partir de material particulado (MP) envolve, primeiramente, a captação destas partículas em amostradores (os quais são recheados com filtros e material adsorvente capaz de reter o MP e compostos), seguida da extração e quantificação dos compostos. Os filtros comumente utilizados são de fibra de vidro ou quartzo, teflon (PTFE), poliestireno entre outros (LOPES e ANDRADE, 1996; VASCONCELLOS et al., 1998; LINTELMANN et al., 2005; WALGRAEVE et al., 2010). Como adsorvente utiliza-se a espuma de poliuretano, Tenax, Porapak, XAD-2, entre outros (LOPES e ANDRADE, 1996; da SILVA, 2009).

Ao se realizar estudos em que o alvo de monitoramento é a exposição de trabalhadores a possíveis fontes de contaminações, a amostragem *in situ* é realizada por meio de

amostradores pessoais do tipo lapela, onde tubos (ou o suporte) contendo material adsorvente são colocados junto à lapela (localizado na gola) da vestimenta do trabalhador, permanecendo por períodos fixos, geralmente iguais à jornada de trabalho (da SILVA, 2009).

O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH, do inglês: *National Institute for Occupational Safety and Health*) recomenda o uso de tubos recheados com amberlite XAD-2 (comercialmente chamado de ORBO™ 43) como material adsorvente para análise de HPAs. O amostrador ativo, ou seja, ligado a uma bomba de sucção operando a uma vazão de  $2 \text{ L min}^{-1}$ , permanece junto ao trabalhador durante toda a jornada de trabalho; após isto, o material é recolhido e os compostos são extraídos em acetonitrila ou diclorometano com posterior análise cromatográfica (SILVA JUNIOR, 2013).

Realizada a amostragem e o preparo da amostra (extração), a quantificação dos compostos requer a utilização de equipamentos com alta seletividade e resolução, sendo geralmente empregadas as técnicas cromatográficas, seja ela por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) ou ainda cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas (CL-EM) (BARRETO, 2007; WALGRAEVE et al., 2010).

CLAE com detecção por fluorescência requer a derivatização dos Nitro-HPAs para que assim, possam ser quantificados de forma segura, uma vez que são pouco ou não fluorescentes devido ao efeito desativador do grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ). A derivatização de Nitro-HPAs consiste na redução do grupo  $\text{NO}_2$  a amino ( $\text{NH}_2$ ) levando a formação de Amino-HPAs os quais são extremamente fluorescentes. Esta etapa de derivatização requer tempo e pode acarretar perdas de analito (BARRETO, 2007; WALGRAEVE et al., 2010).

A quantificação por CG-EM é, amplamente difundida e empregada na análise de poluentes orgânicos, o acoplamento a detecção por espectrometria de massas trouxe grandes vantagens à identificação dos compostos uma vez que permite a comparação de espectros de massas com a biblioteca de espectros. Porém, as altas temperaturas requeridas para a volatilização dos compostos pode acarretar em perdas de analito, sendo que para torná-la apta a análise de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs recomenda-se a derivatização dos compostos a fim de melhorar sua detecção, uma vez que os mesmos geralmente apresentam baixos valores de pressão de vapor (BARRETO, 2007; WALGRAEVE et al., 2010).

Desse modo, a CL-EM surge como técnica promissora a análise de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs uma vez que a separação por CL, de ambos as classes, é facilitada devido a suas diferenças de polaridade evitando a degradação dos compostos termossensíveis. Já o acoplamento ao EM favorece a identificação e caracterização dos compostos, proporcionando

assim, melhores respostas (BARRETO, 2007; LINTELMANN et al., 2005; WALGRAEVE et al., 2010; GOBO, 2013).

### **3.5. ASPECTOS GERAIS SOBRE O FENÔMENO DE ADSORÇÃO**

O processo de adsorção é considerado um fenômeno físico-químico onde o componente, presente em uma dada fase (líquida ou gasosa), é transferido para a superfície de uma fase sólida. Esta transferência se dá devido à diferença de concentração existente entre o seio da solução e a superfície do adsorvente. Os componentes que migram para a superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida é denominada adsorvente (ATKINS, 2008; MASEL, 1996).

Diferentes tipos de forças químicas são exercidas no intuito de que os compostos permaneçam junto à superfície do adsorvente, dentre elas estão: as ligações de hidrogênio, as interações dipolo-dipolo e as forças de London ou Van der Waals. Uma vez que estas não sejam fortes o suficiente, as moléculas de adsorvato são novamente atraídas para a fase fluida, ocorrendo sua remoção da superfície do adsorvente, num processo denominado dessorção.

O tempo que a molécula de adsorvato permanecerá ligada ao adsorvente dependerá exclusivamente das forças de ligação existente entre ambos. Assim, quanto maior for a energia envolvida em tal ligação, menor será a influência exercida pelas moléculas vizinhas, tornando este período de adsorção prolongado.

Existem fundamentalmente dois tipos de interação adsorvato/adsorvente: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. Dependendo das condições do meio, ambos os processos podem ocorrer.

Durante a adsorção física ocorre o predomínio das forças de Van der Waals (fracas, porém de longo alcance). Este tipo de adsorção é caracterizado por ser exotérmico e reversível, sendo o responsável pela maioria dos processos de separação e purificação. A fisiosorção ocorre devido a uma interação dipolo-dipolo, sem que haja alteração dos orbitais atômicos ou moleculares envolvidos. Pode-se dizer então, que é originado puramente pela existência de uma interação eletrostática entre adsorvato/adsorvente; dessa forma o equilíbrio é atingido rapidamente e a energia liberada é relativamente baixa (mesma ordem de grandeza de a entalpia de condensação, onde os valores são geralmente na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), uma vez que as moléculas são fracamente unidas à superfície. Como a variação de entalpia

envolvida no processo de fisiosorção é pequena e insuficiente para o rompimento de ligações químicas, uma molécula fisicamente adsorvida preserva suas características originais, mesmo que deformada pela influencia de campos de força na superfície do adsorvente, sendo normalmente se observa a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. (ATKINS, 2008; DROGUETT, 1983).

Já a quimiosorção é caracterizada pelo comprometimento de elétrons das espécies envolvidas, levando a um reordenamento dos orbitais de enlace adsorvato/adsorvente, ocorrendo uma interação similar a uma ligação química covalente. A adsorção química é caracterizada por ser lenta e irreversível com valores de entalpia muito superiores a da adsorção física, comumente situados na faixa de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Caracteriza-se por um processo exotérmico espontâneo, geralmente levando a deposição de uma única camada sobre a superfície do sólido (ATKINS, 2008; DROGUETT, 1983).

A distribuição do adsorvato entre as fases fluída (líquida ou gasosa) e sólida (adsorvente) também podem ser classificadas de acordo com os modelos de isotermas de adsorção. Estes descrevem os diferentes tipos de equilíbrio envolvidos no processo de adsorção, expressando através de diagramas a relação da variação da concentração no equilíbrio (sob o material adsorvente) com a pressão parcial (em sistemas gás/ sólido) ou com a concentração na solução (em sistemas líquido/sólido), a uma dada temperatura. Diferentes modelos de isotermas de adsorção são relatados na literatura (BET, Temkin, dentre outros), sendo as de Langmuir e Freundlich comumente empregadas para descrever a adsorção em sistemas líquido/sólido (ATKINS, 2008).

A isoterma de Langmuir assume que as superfícies são homogêneas, com sítios de adsorção igualmente aptos e equivalentes a interação com o adsorvente, onde a adsorção de uma molécula em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios adjacentes. Já a isoterma de Freundlich assume que as superfícies são heterogêneas e o processo envolvido leva a formação de múltiplas camadas de adsorção (ATKINS, 2008).

Outro parâmetro que pode ser avaliado para sistemas adsorvente/adsorvato refere-se à cinética de adsorção, a qual fornecerá informações a respeito do como ocorre o processo de adsorção, no que se refere à velocidade de recobrimento do material adsorvente pelo adsorvato em questão e ainda sobre a resistência a transferência de massa impostas pelo sistema aplicado. A cinética de adsorção para sistemas adsorvente/adsorvato pode ser aplicada por vários modelos, em geral são descritos pelos modelos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo-segunda-ordem (HO et al., 1998), e de difusão intrapartícula (Weber e Morris) (HO, 2006; QIU et al., 2009).

O modelo de pseudo-primeira ordem, ou Lagergren pseudo-primeira ordem, foi à primeira equação proposta para se estabelecer a velocidade de adsorção em um sistema líquido/sólido (HO e MACKAY, 1998), a qual está fundamentada na capacidade de adsorção do sólido (HO, 2006). A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para a avaliação da velocidade de adsorção de solutos em soluções líquidas.

Na maioria dos casos, emprega-se a equação de Lagergren para processos de adsorção com tempos de contato superiores a 20-30 minutos iniciais, já que não se ajustam a toda faixa de tempo de adsorção (HO e MACKAY, 1999; AKSU e TEZER, 2000). Muitas vezes, ao se fazer uso da equação de pseudo-primeira ordem à capacidade de adsorção no equilíbrio é desconhecida, devido à adsorção muito lenta. Assim, é necessário estabelecer o real valor de  $q_e$  extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou pelo método da tentativa e erro (HO e MACKAY, 1998).

O modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem, descrito por Ho em 1995 também se baseia na capacidade de adsorção do substrato sólido, expressando o comportamento da adsorção em toda a faixa de tempo de contato (AKUS e TERES, 2000; QIU et al., 2009).

A cinética de difusão intrapartícula foi descrita em 1963 por Weber e Morris (QIU et al., 2009). Admitindo que a difusão intrapartícula seja o fator determinante da velocidade de adsorção, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não conseguirão descrever o mecanismo de adsorção (HO e MACKAY, 1999; QIU et al., 2009).

Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006). Diversos fatores podem influenciar na capacidade de adsorção de um adsorvente como a área superficial, a temperatura do sistema e a agitação podem ser considerados como os fatores principais para adsorção em sistemas líquido/sólido. (HAGHSERESHT, 2002).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados durante este trabalho incluíram: vidrarias de uso comum em laboratório (béqueres, balões e pipetas volumétricas, pipetas graduadas e funis), micropipetas de precisão com volumes variáveis (10 – 100  $\mu\text{L}$  e 100 – 1000  $\mu\text{L}$ ) (Digipet), pipetas de Pasteur, papel filtro qualitativo (Qualy –  $\varnothing$  12 cm, 80  $\text{g m}^{-2}$  de gramatura, espessura 205  $\mu\text{m}$  e 14  $\mu\text{m}$  de porosidade) e membranas de filtração de celulose modificada (Sorblin – 0,45  $\mu\text{m}$ , de porosidade). Para a realização dos ensaios em batelada foram empregados frascos de vidro com tampa de rosca, com 100 mL de capacidade.

### 4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Inicialmente foram preparadas as soluções estoque de cada composto, na concentração de 500  $\text{mg L}^{-1}$ , para que a partir destas, fossem preparadas as soluções de trabalho. Para isto, uma balança analítica (Sartorius), com quatro casas de precisão, foi empregada para a pesagem das massas de cada Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, com subsequente diluição em metanol (MeOH) e posterior acondicionamento em frasco âmbar e mantidas sob refrigeração (4<sup>o</sup> C).

As soluções de trabalho foram preparadas por meio de diluições adequadas da solução estoque correspondente, em meio MeOH/água, como demonstrado nas Tabelas 3 e 4. Para o preparo destas soluções fez-se uso de água ultrapurificada obtida a partir de um sistema deionizador Simplicity (MilliQ/Millipore, EUA).

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, fornecidos pela Vetec, Sigma-Aldrich ou Synth. Os padrões de Nitro-HPAs (Quinolina, 1-nitronaftaleno, Acridina, Fenazina, 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno e 1-nitropireno) e Oxi-HPAs (2-naftol, 2-hidroxifluoreno, Fenantreno-9-carboxaldeído, 9,10-antraquinona e 1-hidroxipireno) foram fornecidos por Sigma-Aldrich, apresentando altos valores de pureza, não necessitando etapas adicionais de purificação.

Um resumo dos procedimentos empregados para o preparo das soluções (estoque e de trabalho) dos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs é apresentado nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Os solventes utilizados nas determinações por LC-MS foram acetonitrila e metanol ambos de grau LC-MS (Chromasolv).

### **4.3. EQUIPAMENTOS**

Para a realização das medidas espectrofotométricas das soluções de trabalho na região do ultravioleta ao visível do espectro eletromagnético, fez-se necessário o emprego de um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 16 equipado com lâmpada de Tungstênio/Deutério e célula de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Em cada experimento, o equipamento foi ajustado para o comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico de absorvância de luz correspondente ao Nitro-HPA ou Oxi-HPA em questão, conforme representado nas Tabelas 5 e 6 (Seção 5.1.2).

Um agitador mecânico orbital, de rotação circular, Edmund Bühler 7400, foi empregado durante os ensaios de adsorção para forçar o contato adsorvente/solução, juntamente com um banho termostatizado para um melhor controle da temperatura.

Para as medidas em cromatografia acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), utilizou-se o cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity com injeção automática e o detector de massas Agilent Technologies 6430 Triplo quadrupolo. Uma coluna cromatográfica Poroshell modelo 120 EC-C18 3.0 x 50 mm e 2,7  $\mu$ m foi empregada na determinação do mix de Nitro-HPAs.

**Tabela 3** – Abreviação, informações comerciais e procedimento empregado no preparo das soluções (estoque e de trabalho) dos Nitro-HPAs estudados.

Nitro-HPAs	Abreviação	Pureza (%)	Solução Estoque (500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ )		Solução de trabalho ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )						
			Massa (g)	Volume final (mL)	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	% MeOH (v/v)	Volume final (mL)
					Volume pipetado ( $\mu\text{L}$ )						
Quinolina	Qui	98	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
1-nitronaftaleno	1-NN	99	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
Acridina	Acr	97	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
Fenazina	Fen	98	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
2-nitrofluoreno	2-NFl	98	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
9-nitroantraceno	9-NA	93	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25
1-nitropireno	1-NPi	99	0,0250	50	25	50	150	250	350	30	25

% MeOH = 30% metanol/água (v/v).

**Tabela 4** – Abreviação, informações comerciais e procedimento empregado no preparo das soluções (estoque e de trabalho) dos Oxi-HPAs estudados.

Oxi-HPAs	Abreviação	Pureza (%)	Solução Estoque (500 µg mL <sup>-1</sup> )		Solução de trabalho (µg mL <sup>-1</sup> )						
			Massa (g)	Volume final (mL)	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	% MeOH (v/v)	Volume final (mL)
					Volume pipetado (µL)						
<b>2-naftol</b>	2-OHN	99	0,0250	50	25	50	150	250	350	20	25
<b>2-hidroxifluoreno</b>	2-OHFI	98	0,0250	50	25	50	150	250	350	20	25
<b>Fenantreno-9-carboxaldeído</b>	9-FC	97	0,0250	50	25	50	150	250	350	20	25
<b>9,10-antraquinona</b>	9-AQ	99	0,0250	50	25	50	150	250	350	20	25
<b>1-hidroxipireno</b>	1-OHPi	98	0,0250	50	25	50	150	250	350	20	25

% MeOH = 20% metanol/água (v/v).

#### 4.4. ATIVAÇÃO E/OU LIMPEZA DOS ADSORVENTES

Os adsorventes: fibra de quartzo (FQ), sílica gel (Si), polietileno de alta densidade (PEAD), teflon (PTFE) e Amberlite XAD-2 (XAD-2) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). As espumas de poliuretano (EPU) foram adquiridas no comércio local e o carvão ativado granular (CA) fornecido pela Synth. Antes dos ensaios, fez-se necessário uma etapa de limpeza/tratamento químico de alguns adsorventes.

Para a sílica gel (Sorblin – com tamanho de partícula entre 70-230 mesh) foi realizada uma etapa de ativação, a qual consistia em uma lavagem prévia, com ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , onde o adsorvente permanecia em agitação constante por 4 horas seguido de igual tempo em repouso. Após esta etapa, procedeu-se lavagem da sílica com água ultrapura e a secagem em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após isto, o material foi mantido em dessecador.

Ao XAD-2 (Supelco – tamanho de partícula entre 20-60 mesh) foi necessária uma etapa para remoção de impurezas advindas do processo de fabricação. O procedimento foi realizado conforme indicações do fabricante, o qual consistiu em lavagem com metanol seguido de lavagem com água ultrapura e subsequente secagem a temperatura ambiente e posterior acondicionamento em local refrigerado ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Com o intuito de se obter uma maior área de contato, entre solução e EPU, procedeu-se uma etapa de moagem do adsorvente em presença de metanol, subsequente lavagem com água ultrapura e secagem em estufa ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O carvão ativado granular (Synth – tamanho de partícula entre 1-2 mm) foi lavado com metanol e em seguida com água ultrapura, após isto, procedeu-se a secagem em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Já para o PEAD (Sigma-Aldrich –  $180 \text{ } \mu\text{m}$  de tamanho de partícula) e as fibras de quartzo (Whatman – filtros  $\text{Ø } 3,7 \text{ cm}$ ) não foi empregado qualquer tipo de tratamento.

#### 4.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios para a determinação da capacidade de adsorção de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, nos diferentes tipos de adsorventes, seguiram sempre o mesmo procedimento.

Soluções com concentrações conhecidas (0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0 mg L<sup>-1</sup>) e volume fixado em 25 mL (conforme descrito na seção 4.2.) foram colocadas em frascos de vidro (100 mL) com tampa de rosca contendo 0,30 ± 0,01 g de adsorvente. Estas foram expostas a distintos tempos de agitação (15, 60, 120 e 180 min) e temperaturas (20 e 60 °C).

A determinação das concentrações dos Nitro-HPAs e dos Oxi-HPAs nos sistemas líquido/sólido, foram avaliados a partir de medidas de absorvância das soluções individuais dos compostos de interesse, mediante análise por espectrofotometria molecular. Os valores de concentração (inicial e remanescente) de cada Nitro e Oxi-HPA em solução aquosa foram determinados a partir de curvas de calibração confeccionadas com base nos valores de absorção de cada composto em seus respectivos máximos de absorvância.

Após cada intervalo de tempo pré-determinado, porções das soluções eram tomadas para a quantificação da concentração do composto em estudo (análise espectrofotométrica UV – Vis), sendo imediatamente devolvida para o frasco, de modo a não causar variação no volume ao longo do procedimento. Para as medidas de Nitro-HPAs o equipamento era ajustado para a faixa de trabalho de 250 a 500 nm, já a medidas de Oxi-HPAs era realizada na faixa de trabalho compreendida entre 200 a 400 nm. Todos os ensaios foram realizados juntamente com soluções em branco.

A constatação da eficácia de extração foi realizada com base na capacidade de adsorção ( $q$ ) dos adsorventes investigados, bem como nos percentuais de retenção ( $R\%$ ) de cada composto para os adsorventes em questão. Por meio destes parâmetros, obtido através das Equações (1) e (2), respectivamente, foi possível evidenciar o comportamento dos compostos frente às diferentes condições impostas.

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde  $q$  representa à capacidade de adsorção;  $C_0$  indica a concentração inicial do composto em questão e  $C_t$  sua concentração a um dado tempo, ambas expressas em grama por litro (g L<sup>-1</sup>);  $V$  o volume (em litros) e  $m$  a massa de adsorvente empregada no experimento.

$$R(\%) = \left( \frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde  $R(\%)$  representa a porcentagem de retenção,  $C_i$  indica a concentração inicial do composto em estudo e  $C_t$  a concentração do mesmo em um dado tempo  $t$ .

## 5. RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 5.1. PREPARO DE SOLUÇÕES

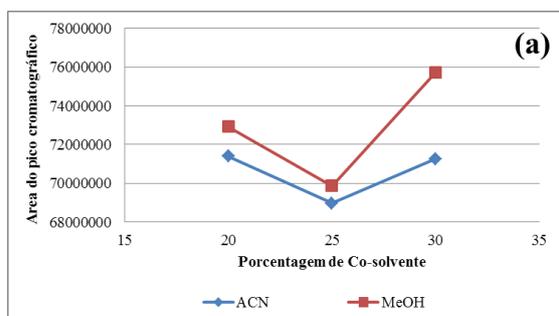
Ao se iniciar o preparo das soluções de trabalho, percebeu-se que os compostos hetero-HPAs apresentam baixa solubilidade em água. Dependendo da concentração da solução requerida observava-se a turvação da mesma em concentrações superiores a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . Sabendo-se que a presença de turbidez pode ocasionar um valor errôneo de absorção devido à dispersão da luz, a medida espectrofotométrica tornava-se impossibilitada, uma vez que a Lei de Beer não seria seguida, ocasionando dúvidas quanto as concentrações das soluções.

#### 5.1.1. INFLUÊNCIA DO CO-SOLVENTE

Para resolver o problema da baixa solubilidade dos compostos, a presença de um co-solvente (adição de um solvente orgânico que favorecesse a solubilidade dos compostos no meio aquoso) foi investigado. Dois solventes foram testados para tal finalidade, sendo eles, acetonitrila e metanol nas porcentagens de 10, 20 e 30% dos referidos solventes. Estes valores foram estabelecidos de acordo com a solubilidade dos compostos estudados, uma vez que em porcentagens inferiores as soluções ainda permaneciam turvas.

Como futuramente pretendia-se realizar uma avaliação da adsorção de uma mistura destes compostos (mix) sob a forma de uma amostra sintética, a técnica espectrofotométrica seria impossibilitada, devido ao fato de que obteríamos uma banda de absorção correspondente à absorção total dos compostos presentes no mix, não sendo possível determinar então as concentrações individuais dos mesmos. Desta forma, a determinação da melhor condição de preparo das soluções de trabalho foi investigada mediante análises em CLAE-EM empregando-se o método desenvolvido por Gobo (2013), uma vez que esta técnica possibilita a identificação e quantificação das substâncias mesmo sob a forma de mix.

Realizada a análise pelo método cromatográfico (CLAE-EM) os resultados obtidos foram comparados mediante área dos picos gerados. A Figura 3 ((a) e (b)) apresenta, respectivamente, os resultados obtidos a partir dos ensaios com Nitro-HPAs e Oxi-HPAs.



**Figura 2** – Avaliação da porcentagem de Co-solvente para o grupo de Nitro-HPAs (a) e Oxi-HPAs (b) estudados, empregando-se soluções de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração.

A escolha da melhor condição foi determinada para aquela porcentagem de co-solvente que proporcionasse o melhor sinal analítico para a quantificação. Ficou estabelecido, portanto, que a melhor proporção das soluções de trabalho eram: 30% (MeOH/água) para os ensaios com Nitro-HPAs e 20% (MeOH/água) para Oxi-HPAs.

### 5.1.2. ESPECTROS DE ABSORÇÃO

A avaliação da remoção dos compostos nitrogenados e oxigenados derivados de HPAs, nos diferentes substratos sólidos a partir de soluções aquosas (nas condições descritas na seção 5.1.1) foram avaliadas mediante obtenção de suas respectivas absorvâncias na região do ultravioleta. Para a determinação destes valores, um volume de 25 mL de solução individual na concentração de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , dos compostos alvo do presente estudo tiveram suas intensidades avaliadas empregando-se a técnica espectrofotométrica.

As Tabelas 5 e 6 apresentam respectivamente os valores máximos de absorvância encontrados para cada composto Nitro-HPAs e Oxi-HPAs nas condições impostas (seção 5.1.1). Os espectros de absorção molecular, obtidos a partir de todas as análises, encontram-se inseridos como apêndice (Figura 3 – (a) Nitro-HPAs (b) Oxi-HPAs) ao final deste trabalho.

A escolha da técnica de espectrofotometria de absorção molecular para à análise dos ensaios de adsorção em batelada das soluções individuais de ambos os compostos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, teve como base sua rapidez e simplicidade do procedimento requerido. Os espectros foram obtidos mediante varredura de absorção na região do UV, obtendo-se assim os valores mencionados nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5** – Valores de comprimento de onda, máxima absorvância, e absortividade molar ( $\epsilon$ ) para Nitro-HPAs. Solução aquosa 30% metanol (v/v), de concentração 5 mg L<sup>-1</sup>.

Nitro-HPAs	Comprimento de onda (nm)	Absortividade molar ( $\epsilon$ ) (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Quinolina	312,8	3414,6
1-nitronaftaleno	345,6	3947,4
Acridina	355,2	10346,9
Fenazina	368,8	13324,8
2-nitrofluoreno	340	18373,8
9-nitroantraceno	364	4050,4
1-nitropireno	404,8	7156,8

**Tabela 6** – Valores de comprimento de onda, máxima absorvância, e absortividade molar ( $\epsilon$ ) para Oxi-HPAs. Solução aquosa 20% metanol (v/v), de concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>.

Oxi-HPAs	Comprimento de onda (nm)	Absortividade molar ( $\epsilon$ ) (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
2-naftol	328,8	1527,6
2-hidroxifluoreno	309,6	5249,6
Fenantreno-9-carboxaldeído	318,4	10196,1
9,10-antraquinona	330,4	4656,3
1-hidroxipireno	344,8	19326,5

### 5.1.3. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A conversão dos valores de absorvância obtidos após cada ensaio foi determinada a partir de curvas analíticas de calibração, confeccionadas nos comprimentos de onda informados na seção 5.1.3.

No início de cada experimento, 25 mL de solução aquosa (obedecendo às proporções de metanol informadas na seção 5.1.1) em concentrações crescentes (0,5; 1; 3; 5 e 7 mg L<sup>-1</sup>) eram preparadas e submetidas a análise espectrofotométrica, gerando-se uma nova curva de calibração a cada dia de trabalho, para que os erros provenientes tanto do preparo das soluções quanto das variações ocasionadas durante a medida (desvios originados pelo próprio equipamento) fossem minimizados.

Empregando-se o método de regressão pelos mínimos quadrados, obtêm-se equações de reta (do tipo  $y = ax + b$ ) para cada composto, conforme descritos nas Tabelas 7 (Nitro-HPAs) e 8 (Oxi-HPAs).

**Tabela 7** – Equações da reta e coeficientes de determinação obtidos para os Nitro-HPAs estudados.

Nitro-HPA	Equação da reta	R <sup>2</sup>
<b>Quinolina</b>	$y = 0,0287x - 0,0096$	0,9998
<b>1-nitronaftaleno</b>	$y = 0,0233x - 0,0081$	0,9991
<b>Acridina</b>	$y = 0,0617x - 0,0198$	0,9995
<b>Fenazina</b>	$y = 0,0787x - 0,0267$	0,9994
<b>2-nitrofluoreno</b>	$y = 0,0932x - 0,029$	0,9998
<b>9-nitroantraceno</b>	$y = 0,0192x - 0,0054$	0,9989
<b>1-nitropireno</b>	$y = 0,0293x - 0,002$	0,9982

Uma vez que as medias deram-se repetidas vezes e em dias diferentes, as curvas apresentadas para Nitro-HPAs (Tabela 7) e Oxi-HPAs (Tabela 8) foram construídas a partir

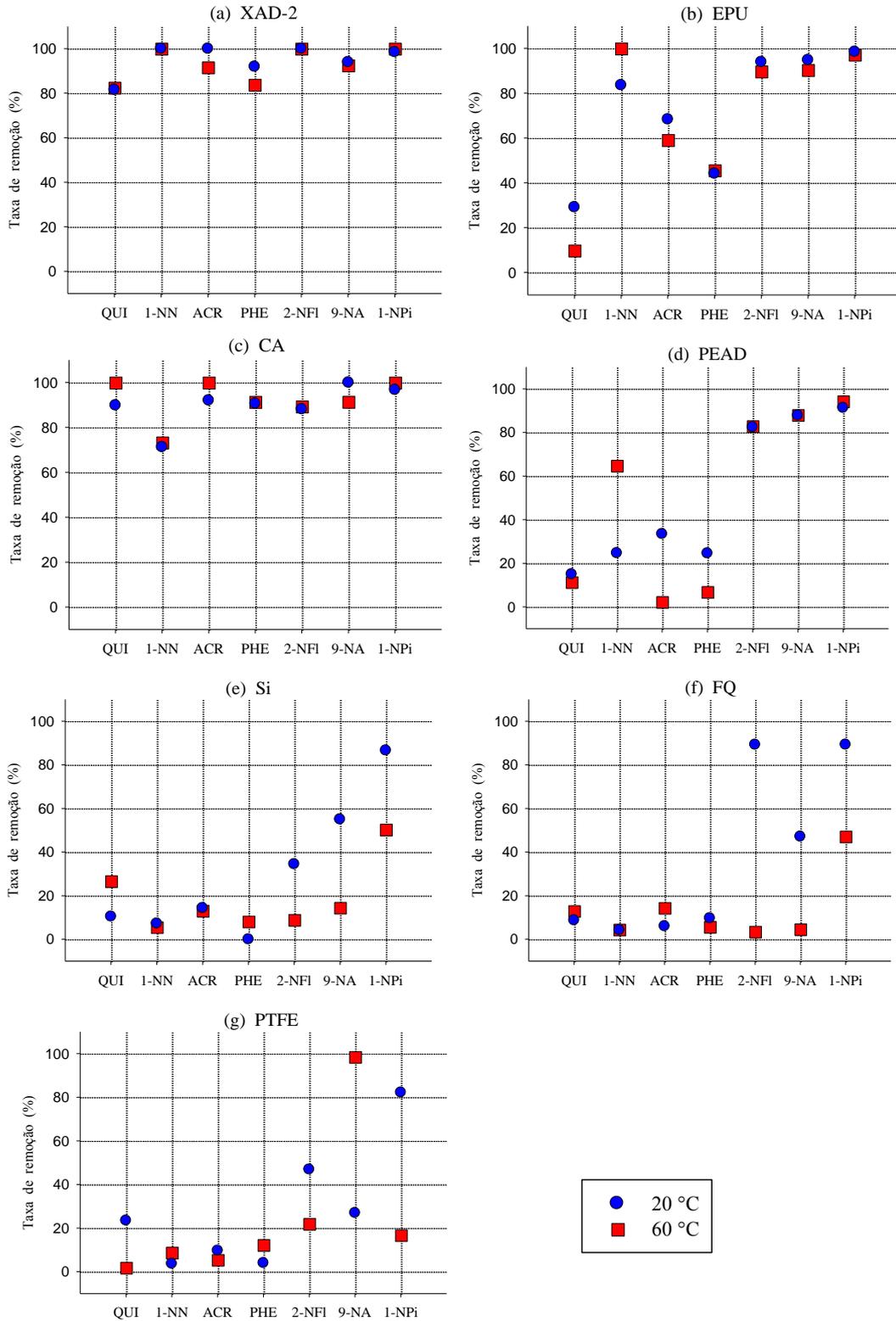
da média dos valores de absorvância para cada composto em questão. Ambas as equações apresentam valores de coeficiente de determinação muito próximos a 1, indicando uma boa linearidade das retas, além de um bom ajuste dos dados ao modelo proposto.

**Tabela 8** – Equações da reta e coeficientes de determinação obtidos para os Oxi-HPAs estudados.

Oxi-HPAs	Equação da reta	R <sup>2</sup>
<b>2-naftol</b>	$y = 0,0112x - 0,0031$	0,9962
<b>2-hidroxifluoreno</b>	$y = 0,0327x - 0,022$	0,9997
<b>Fenantreno-9-carboxaldeído</b>	$y = 0,0537x - 0,022$	0,9992
<b>9,10-antraquinona</b>	$y = 0,0234x - 0,0053$	0,9994
<b>1-hidroxipireno</b>	$y = 0,0948x - 0,0324$	0,9999

## 5.2. DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA PARA REMOÇÃO DE NITRO-HPAs E OXI-HPAs

Para verificar a influência da temperatura na remoção dos grupos de compostos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs foram realizados experimentos nas temperaturas de 20 e 60 °C. O volume de 25 mL de cada solução individual, do composto em questão, na concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>, nas condições anteriormente estabelecidas (seção 5.1.1), foram colocados em recipientes contendo 0,3 grama de adsorvente, posteriormente levadas ao banho termostático, onde permaneceram sob agitação por 180 minutos. Os resultados obtidos a partir deste experimento são apresentados nas Figuras 3 (a – f) e 4 (a – f).



**Figura 4** – Influência da temperatura na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes.

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFI = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>; Tempo de contato: 180 min.

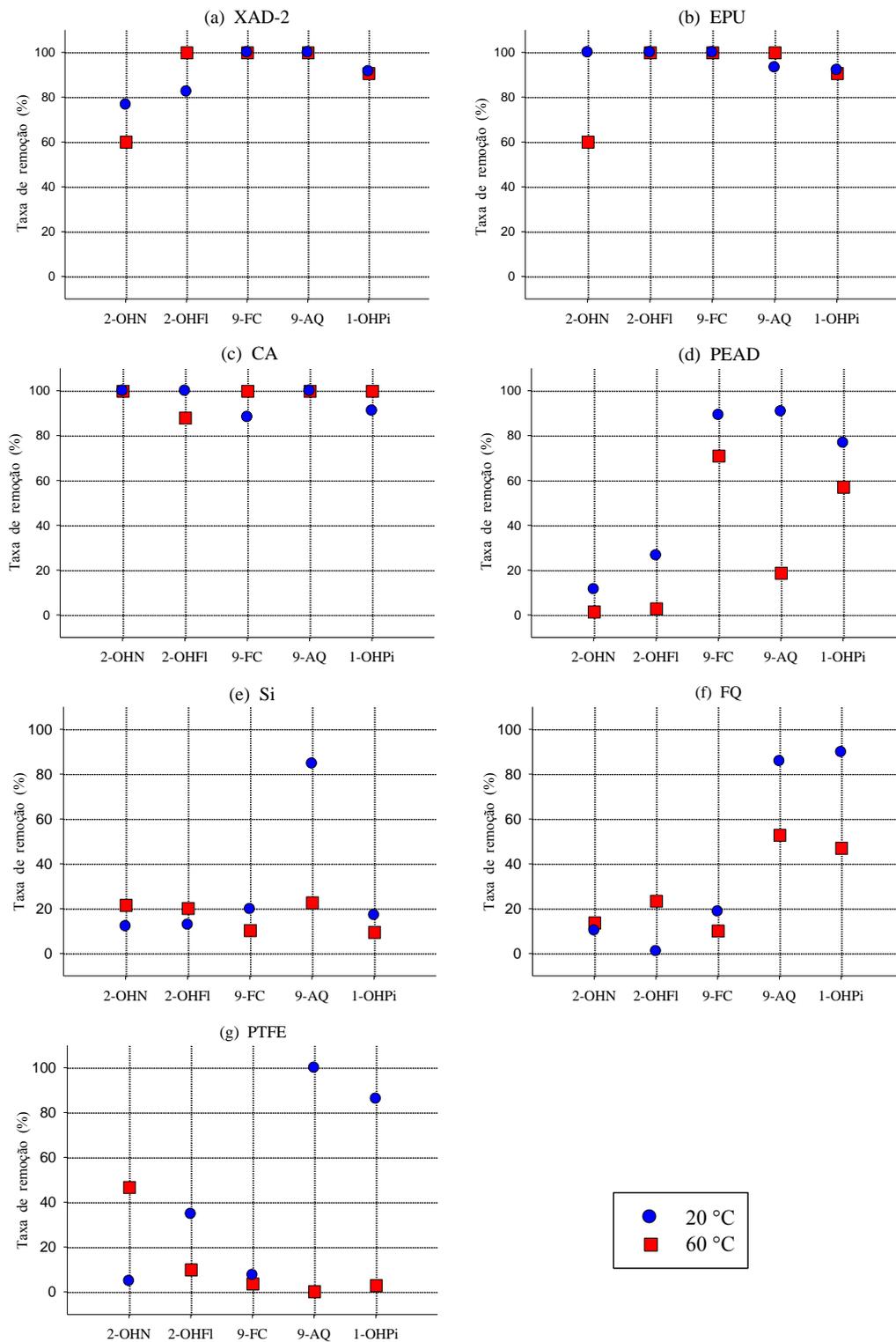
Analisando a adsorção de Nitro-HPAs (Figura 4) nas temperaturas de 20 e 60 °C percebe-se que de um modo geral, a adsorção de ambos os compostos em XAD-2 e CA (Figura 4 (a) e (c)) é pouco afetada pela temperatura, apresentando valores de remoção superiores a 80% para todos os compostos.

2-nitrofluoreno (2-NFl), 9-nitroantraceno (9-NA) e 1-nitropireno (1-NPi) também apresentam altos valores de remoção (superiores a 80%) em EPU e PEAD (Figura 4 (b) e (d)) permanecendo praticamente constantes com a variação de temperatura; em ambos os ensaios, nota-se que somente o 1-nitronaftaleno (1-NN) apresentou aumento de remoção com a elevação da temperatura (de aproximadamente 80% (a 20 °C) para 100% (a 60 °C) em EPU, e de aproximadamente 20% (a 20 °C) para aproximadamente 60% (a 60 °C) em PEAD).

Em FQ, Si e PTFE a remoção de ambos os compostos apresenta uma diminuição com a elevação da temperatura, exceto para Quinolina (QUI) e Fenazina (PHE) em Si, QUI e Acridina (ACR) em FQ e 1-NN, PHE e 9-NA em PTFE. Observa-se ainda, que em ambos os ensaios as maiores taxas de remoção foram evidenciadas para os compostos de maior peso molecular (2-NFl, 9-NA e 1-NPi).

Wang e colaboradores (2011) avaliando o processo de sorção de cinco HPAs (acenafteno, fluoreno (HPA precursor do 2-nitrofluoreno e 2-hidrofluoreno), fenantreno, fluoranteno e pireno (HPA precursor do 1-nitropireno e 1-hidroxipireno)) sobre diferentes tipos de solos (dois sedimentos naturais e um isento de matéria orgânica) expostos a um gradiente térmico (de 5 a 35 °C), observaram que ambos os compostos são influenciados de modo semelhante, onde as temperaturas mais baixas favoreceram a adsorção dos mesmos. Eles indicam que tal fato estaria diretamente relacionado com a solubilidade dos compostos na solução aquosa em função da temperatura.

Zhang e colaboradores (2009) ao realizarem experimentos para investigar o efeito da temperatura para a sorção de naftaleno (HPA precursor da Quinolina, 1-nitronaftaleno e 2-naftol) e fenantreno (HPA precursor do Fenantreno-9-carboxaldeído) em seis diferentes amostras de solos, também evidenciaram a diminuição da retenção de tais compostos.



**Figura 5** – Influência da temperatura na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes.

**Oxi-HPAs:** 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. **Adsorventes:** XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>; Tempo de contato: 180 min.

Analisando a adsorção de Oxi-HPAs (Figura 5 a – g) nas temperaturas de 20 e 60 °C observa-se um comportamento semelhante para a remoção de ambos os compostos em XAD-2 e EPU (Figura 5 (a) e (b)) apresentando altos valores superiores a 80% de remoção permanecendo praticamente inalterados com a variação de temperatura, exceto para o 2-naftol (2-OHN) em ambos os adsorventes (em XAD-2 em ambas as temperaturas e em EPU a 60 °C). Em PEAD (Figura 5 (d)) é notável que a temperaturas inferiores, as remoções dos compostos são mais eficientes. O mesmo se observa para a remoção de fenantreno-9-carbaldeído (9-FC), 9,10-antraquinona (9-AQ) e 1-hidroxipireno (1-OHPi) em Si, FQ e PTFE (Figura 4 (e), (f) e (g)). O aumento da temperatura favoreceu uma maior remoção de 2-OHN e 2-hidroxifluoreno (2-OHFl) em Si e FQ (Figura 5 (e) e (f)), efeito este também observado para a remoção de 9-FC e 1-OHPi em CA (Figura 5 (c)).

De um modo geral a adsorção dos compostos, Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, permaneceram constantes ou foi pouca afetada pela elevação da temperatura, sendo que na maioria dos casos a temperatura inferior favoreceu uma maior remoção. Dentre os Nitro-HPAs, 2-nitronaftaleno, 9-nitroantraceno e 1-nitropireno apresentaram as maiores taxas de remoção a 20 °C, assim como 9,10-antraquinona e 1-hidroxipireno entre os Oxi-HPAs. Estes são os compostos de maior peso molecular e Kow de ambos os grupos de compostos avaliados, o que poderia explicar suas melhores taxas de remoção na temperatura inferior, uma vez que nesta condição, ambos apresentariam uma menor solubilidade no meio aquoso favorecendo sua remoção pelo adsorvente (FURUYA et al., 1993; ZHANG et al., 2009; WANG et al., 2011). Sendo assim, para os demais ensaios do presente trabalho, a variável temperatura foi fixada em 20(±0,1) °C.

### 5.3. DEPENDÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

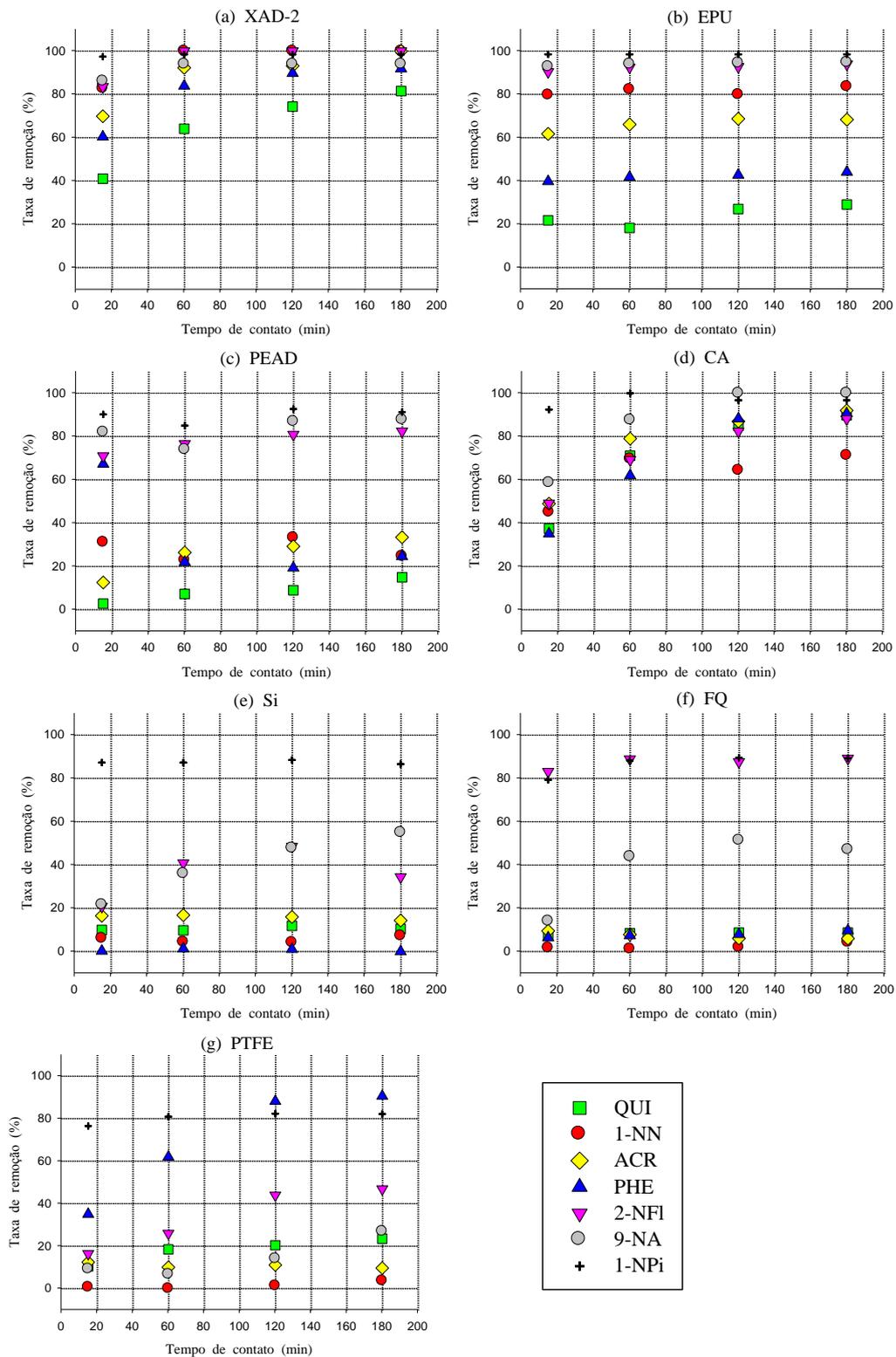
A influência do tempo de contato (adsorvente/adsorvato) para a remoção dos compostos pelos diferentes substratos sólidos foi verificado ao se expor 25 mL de solução aquosa (nas condições já estabelecidas – seções 5.1.1 e 5.2), contendo 5 mg.L<sup>-1</sup> de cada Nitro-HPAs e Oxi-HPAs a 0,30 ± 0,1 grama de adsorvente. Estas soluções foram mantidas sob agitação por períodos distintos de tempo, sendo este: 15, 60, 120 e 180 minutos. Ao final de cada tempo estipulado, alíquotas das soluções foram retiradas, filtradas e a concentração remanescente determinada mediante a análise espectrofotométrica. Os resultado obtidos a

partir destes ensaios, para o grupo de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, são mostrados nas Figuras 6 (a – g) e 7 (a – g), respectivamente.

Na Figura 6 (a – g) podem-se observar as taxas de remoção proporcionadas pelo grupo de substratos sólidos objetos do estudo quando em contato com Nitro-HPAs. Observa-se que, de um modo geral, após 180 minutos de contato, a retenção dos compostos foi aumentada. Os melhores percentuais de remoção, para os sete Nitro-HPAs avaliados, foram adquiridos em XAD-2 (a) e CA (c), onde ambos os substratos proporcionam taxas de remoção superiores a 80% para maioria dos compostos, exceto para 1-nitronaftaleno (1-NN) em CA (aproximadamente 70%).

Em XAD-2 após 180 minutos de contato, todos os compostos apresentaram valores de remoção foram superiores a 80%, sendo 1-NN, Acridina (ACR), 2-nitrofluoreno (2-NFI) e 1-nitropireno (1-NPi) totalmente removidos da solução. Em EPU as taxas de remoção variaram, notando-se que os compostos de maior peso molecular (2-NFL, 9-NA e 1-NPi) foram rapidamente adsorvidos demonstrando uma elevada remoção (superior a 90%) logo nos primeiros 15 minutos. Ao final do tempo estipulado para o ensaio, ambos os compostos foram 100% removidos.

Os melhores percentuais de remoção em CA foram observados para 9-nitroantraceno (9-NA) e 1-NPi (ambos com máxima eficiência), seguidos por ACR, PHE, QUI e 2-NFI com adsorções na ordem de 90%, somente 1-NN apresentou valores inferiores (71,26%).



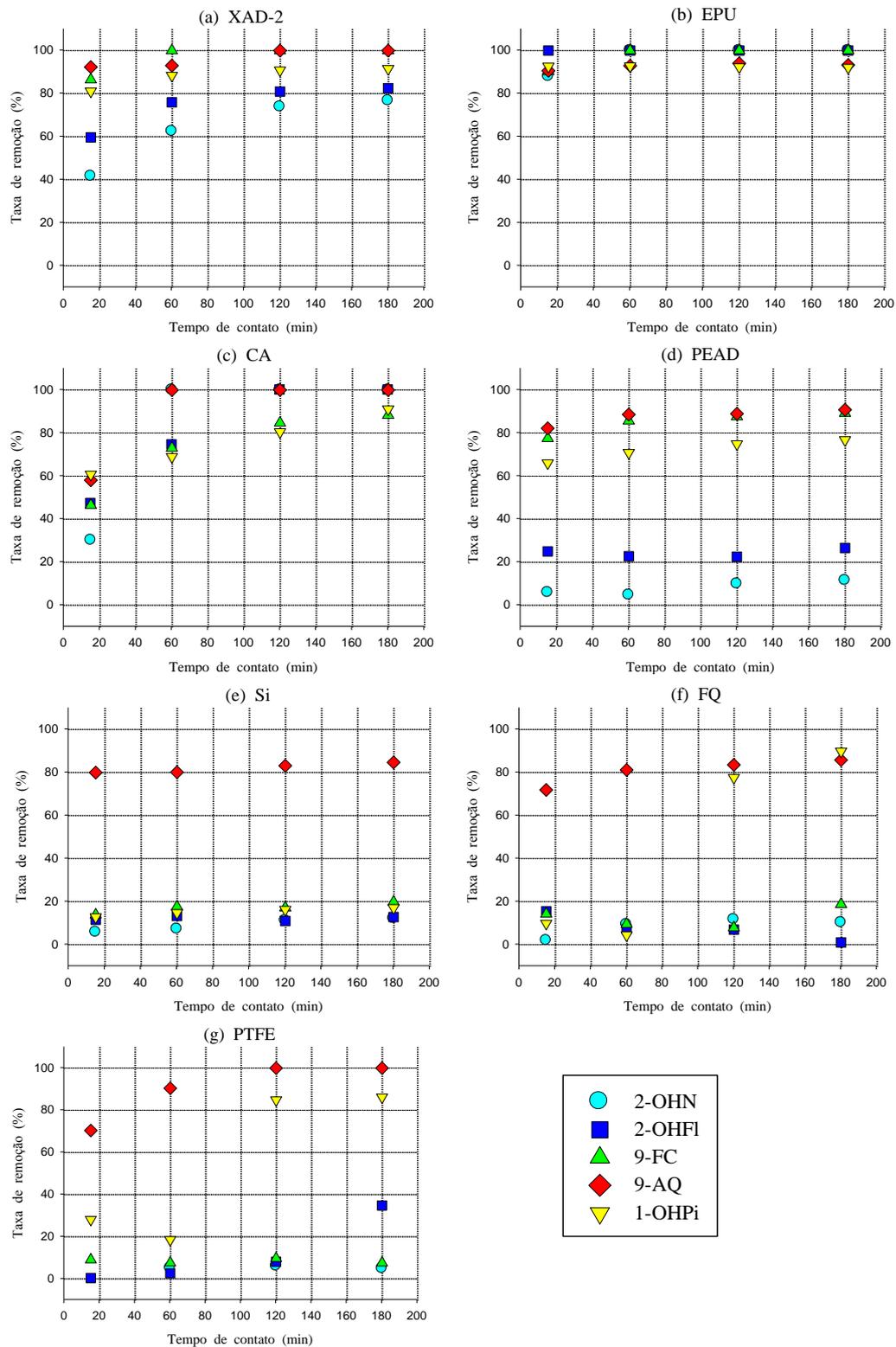
**Figura 6** – Influência do tempo de contato na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes.

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFl = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 20 °C.

Ainda referente à remoção de Nitro-HPAs, observa-se que a adsorção em PEAD (Figura 6 (c)), nota-se que esta apresentou oscilações com a variação do tempo. Novamente os compostos de maior peso molecular apresentam as maiores taxas de remoção (2-NFI – 82,44%, 9-NA – 87,78% e 1-NPi – 91,27%). Fenazina (PHE) é o único, dentre os compostos, que apresenta uma elevada diminuição da remoção em função do tempo, (nos 15 minutos iniciais 67,31% foi removido, e após 180 minutos há um decréscimo significativo para 24,59%).

Para Si (Figura 6 (e)), o único Nitro-HPAs que apresentou remoção superior a 80% foi o 1-NPi. Para os demais compostos as taxas de remoção foram inferiores a 50%, exceto o 9-NA (55,03%). Após 120 minutos de contato adsorvente/adsorvato, FQ e PTFE (Figura 6 (f) e (g)) também apresentam valores de remoção superiores a 80% para 1-NPi, sendo que para os demais Nitro-HPAs as retenções foram inferiores a 50%, exceto para 2-NFI em FQ (89,27%) e PHE em PTFE (90,60%).

Ao analisarmos a Figura 7 (a – g), referente aos resultados obtidos a partir dos ensaios com o grupo de Oxi-HPAs estudados, percebe-se que no geral, o aumento no tempo de contato adsorvente/adsorvato proporciona uma maior remoção. Os melhores percentuais de retenção para ambos os compostos Oxi-HPAs estudados, no intervalo de tempo avaliado, são apresentados por EPU (b), CA (c) e XAD-2 (a), devendo ser destacada a rápida e elevada remoção proporcionada pela EPU, onde nos 15 minutos iniciais de contato foram removidos em torno de 90% de todos os compostos. Observa-se que o durante o intervalo de 60 a 120 minutos foi obtido os maiores valores de remoção, não sofrendo drásticas alterações durante o intervalo de 120 a 180 minutos.



**Figura 7** – Influência do tempo de contato na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes.

Oxi-HPAs: 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 20 °C.

Considerando o tempo máximo de contato empregado (180 minutos) para o ensaio com o grupo de Oxi-HPAs estudados, as maiores remoções proporcionadas por XAD-2 (Figura 7 (a)) foram para Fenantreno-9carboxialdeído (9-FC) e 9,10-antraquinona (9-AQ), ambos totalmente removidos da solução; seguido por 1-hidroxipireno (1-OHPi – 91,55%), 2-hidroxifluoreno (2-OHFl – 82,53%) e 2-naftol (2-OHN – 76,69%). Quando comparada a adsorção em espuma de poliuretano, no mesmo intervalo de tempo (180 min), a eficiência da remoção é aumentada, principalmente para 2-OHN e 2-OHFl, os quais apresentam 100% de remoção, assim como observado para 9-FC. Para 9-AQ e 1-OHPi o aumento de tempo de contato não apresentou grandes alterações nas porcentagens de remoção proporcionadas nos 15 minutos iniciais, restando 93,29 e 92,12%, respectivamente, ao final dos 180 minutos. Com carvão ativado 2-OHN, 2-OHFl e 9-AQ foram totalmente removidos. Entretanto, 9-FC (88,31%) e 1-OHPi (91,12%) apresentaram as menores remoções quando CA (Figura 7 (c)) foi utilizado.

Nos demais adsorventes, PEAD, Si, FQ e PTFE (Figura 7 (d), (e), (f) e (g), respectivamente), nota-se que somente os compostos de maior peso molecular e  $K_{ow}$  exibem remoção elevada (acima de 80%), concordando com a literatura e com os resultados obtidos nos ensaios para avaliação da influência da temperatura sobre a adsorção, onde se observou que tais compostos também apresentavam maiores taxas de remoção (seção 5.2), fato este explicado pela diminuição de suas solubilidades a baixas temperaturas, no caso, a 20 °C (FURUYA et al., 1993; ZHANG et al., 2009; WANG et al., 2011). Já para o 2-OHN e o 2-OHFl, em ambos os adsorventes, as taxas de remoção foram inferiores a 40%.

Avaliando o estudo da influência do tempo de contato para a remoção de ambas as classes Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, fica evidente que tais compostos não apresentam um mesmo comportamento de adsorção sobre um mesmo adsorvente, mesmo quando comparados aos compostos de sua respectiva classe (Nitro ou Oxi-HPA), fato este de extrema relevância para a confecção de amostradores de lapela. Deve-se salientar que estes ensaios tiveram o objetivo de comparar a eficiência na remoção dos compostos entre as fases sólidas, considerando o tempo de contato que não necessariamente seja a condição de equilíbrio.

#### 5.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

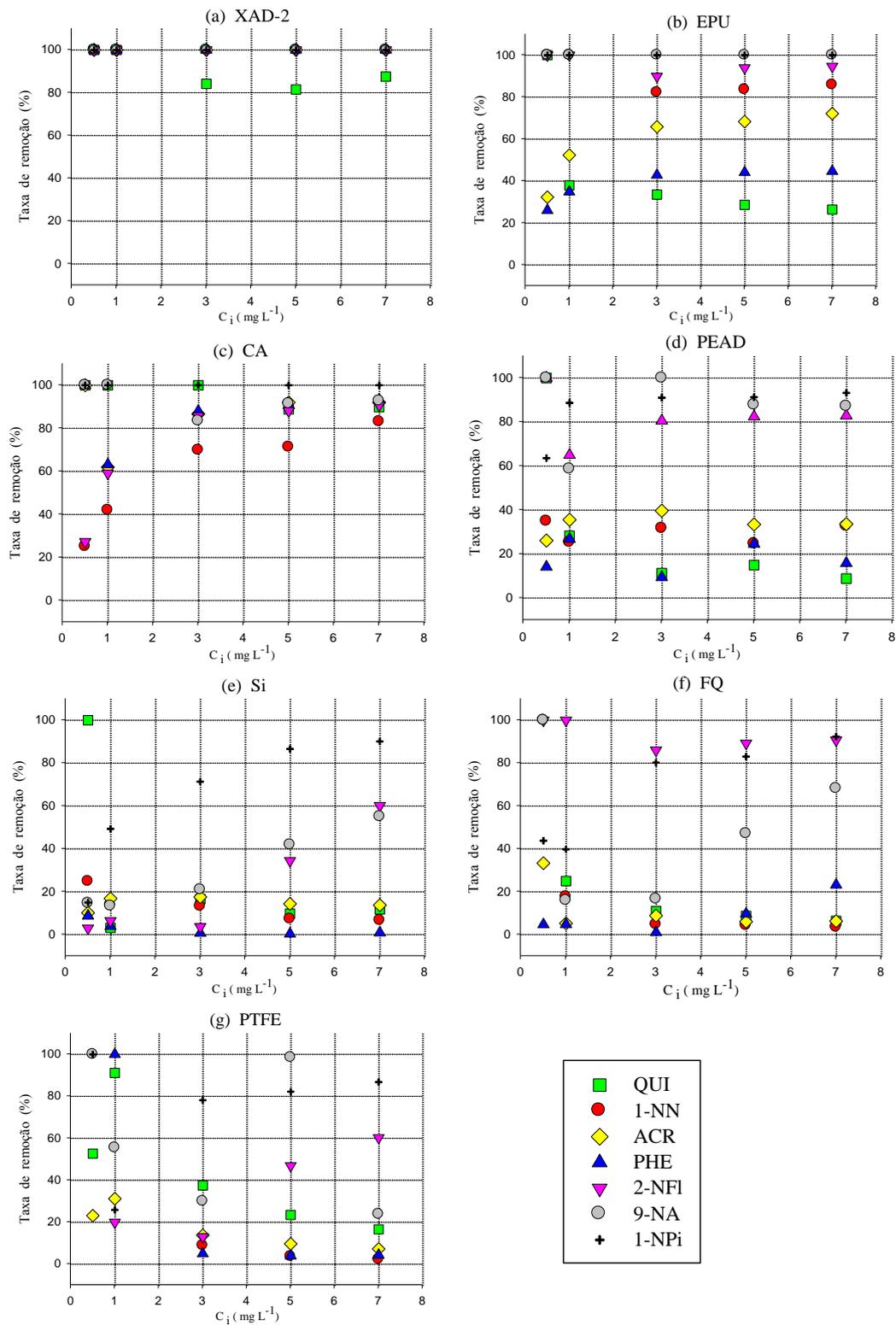
A fim de avaliar a influencia da concentração inicial para a eficácia da remoção dos compostos, 25 mL de solução aquosa (30 % v / v metanol) de diferentes concentrações iniciais (0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0 mg L<sup>-1</sup>) foram preparadas e colocadas em contato com 0.3g de adsorvente. Após 180 min de contato, a 20 °C, as soluções foram filtradas e sua concentração remanescente foi determinada espectrofotometricamente. Os valores obtidos para cada grupo de compostos são apresentados nas Figuras 8 (Nitro-HPAs) e 9 (Oxi-HPAs), bem como nas Tabelas 9 (Nitro-HPAs) e 10 (Oxi-HPAs) inseridas como apêndice deste trabalho.

Ao analisarmos a Figura 8 pode-se notar que XAD-2 (a) e CA (c) apresentam os melhores resultados de remoção para ambos os compostos, com valores superiores a 80% de remoção. Nas condições experimentais impostas, XAD-2 mostra-se o mais eficiente dentre os adsorventes avaliados para este conjunto de compostos, uma vez que independente da concentração conseguiu remover praticamente 100% do soluto presente em solução. Somente as altas concentrações de Quinolina não foram totalmente removidas, mas mesmo assim apresentaram valores superiores a 80%.

O carvão ativado (Figura 8 (c)) mostrou-se um bom adsorvente (remoção superior a 80%). 1-nitropireno (1-NPi) foi totalmente removido em ambas as concentrações; Quinolina (QUI), Fenazina (PHE), Acridina (ACR) e 9-nitroantraceno (9-NA) também apresentaram elevadas taxas de remoção (superiores a 80%), porém são influenciadas pela concentração, onde o aumento desta implica à uma menor porcentagem de retenção. Diferentemente do ocorrido com 1-nitronaftaleno (1-NN) e 2-nitrofluoreno (2-NFI), uma vez que ambos foram removidos com maior eficiência em virtude do aumento de suas concentrações.

Em EPU (Figura 8 (b)) os compostos de maior peso molecular (9-NA e 1NPi, respectivamente) foram totalmente removidos independente de sua concentração inicial. Já 1-NN e 2-NFI apresentaram valores superiores a 80% de remoção em toda a faixa de concentração amostrada, mas houve decréscimo da remoção com o aumento da concentração; efeito este, também pronunciado sobre a remoção de Quinolina, porém esta apresentou taxa de remoção inferiores a 40%. A remoção de Acridina (ACR) e Fenazina (PHE) foi favorecida pelo aumento da concentração inicial, acarretando em uma maior retenção.

Ambos os efeitos descritos anteriormente, foram evidenciados nos demais adsorventes (Figura 8 – PEAD (d), Si (e), FQ (f) e PTFE(g)), sendo o 1-NPi o composto que apresentou as



**Figura 8** – Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Nitro-HPAs nos diferentes adsorventes.

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFl = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min; Temperatura: 20 °C.

maiores taxas de remoção, a qual torna-se mais eficiente com o aumento da concentração inicial.

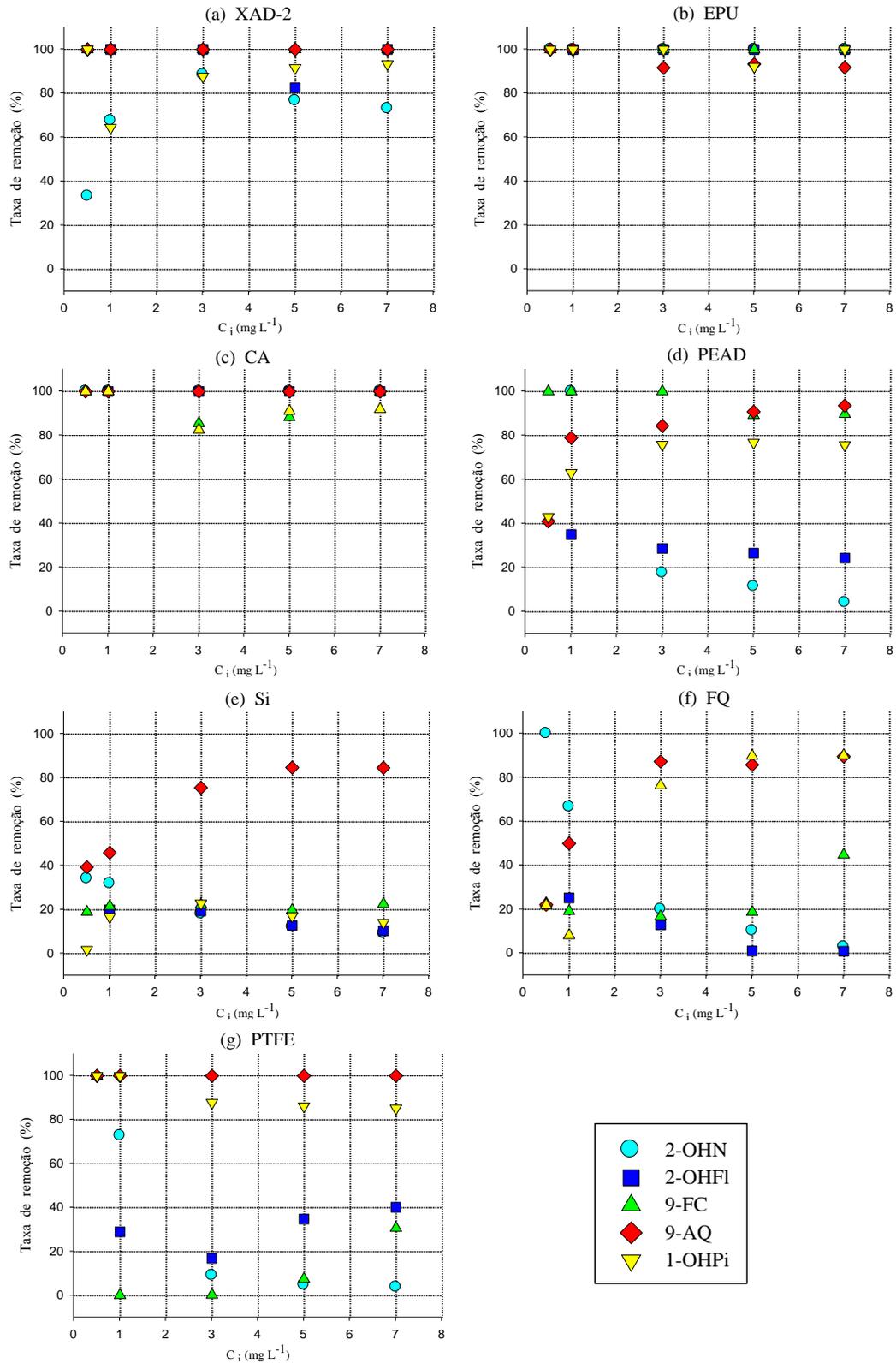
Anbia e Alvand (2012) ao relatarem a remoção de Nitro-HPAs (ortofenantrolina e 2'2-bipiridina) a partir de soluções aquosas por adsorção em carvão ativado observaram que ao variar a concentração inicial de soluto, ocorria um aumento da adsorção, assim como observado em grande parte dos experimentos do presente trabalho. Os autores associam tal efeito ao aumento da força motriz do gradiente de concentração.

Mori e Cassella (2009) realizando estudo para verificar a influencia da concentração inicial de corante (violeta cristal) para a sua remoção por EPU, também evidenciaram elevada remoção com variação insignificante dentro da faixa de concentrações testadas. Os autores sugerem que esse efeito poderia ser explicado em virtude da elevada disponibilidade de sítios ativos presentes na fase sólida ou ainda à ocorrência de um processo de sorção em múltiplas camadas.

Avaliando-se os percentuais de remoção para Oxi-HPAs em função da concentração inicial (Figura 9) após 180 minutos de contato adsorvente/adsorvato, percebe-se que com EPU (b) a maioria dos compostos tem sua remoção independente da concentração inicial. 2-naftol (2-OHN), 2-hidroxifluoreno (2-OHFl) e Fenantreno-9-carboxialdeído (9-FC) são totalmente removidos da solução em ambas as concentrações testadas. Somente o 9,10-antraquinona (9-AQ) e 1-hidroxipireno (1-OHPi) apresentaram variações nas taxas de remoção, mesmo assim ambos os compostos apresentam remoção superior a 90% independentemente da concentração em questão.

Com XAD-2 (Figura 8 (a)) somente 9-FC e 9-AQ foram 100% removidos da solução independente da concentração amostrada; para os demais Oxi-HPAs a remoção foi favorecida pelo aumento da concentração inicial.

Com carvão ativado (Figura 9 (c)) 2-OHN, 2-OHFl e 9-AQ foram totalmente removidos da solução em toda a faixa de concentração. Para 9-FC e 1-OHPi observa-se comportamento semelhante à adsorção em EPU, onde o aumento de concentração contribui para uma maior remoção dos compostos.



**Figura 9** – Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Oxi-HPAs nos diferentes adsorventes.

**Oxi-HPAs:** 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. **Adsorventes:** XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min; Temperatura: 20 °C.

Para os demais adsorventes, PEAD, FQ e PTFE (Figura 9 (d), (e) e (f), respectivamente) as maiores taxas de remoção foram observadas somente para os compostos de maior peso molecular (9-AQ e 1-OHPi). Mesmo não sendo totalmente removidos (com exceção do 9-AQ em PTFE (g)) a retenção foi melhorada com o acréscimo da concentração. Observou-se que, diferentemente do que se esperava, a adsorção do 1-OHPi em Si se mostrou pouco eficiente. Para o 2-OHN e 2-OHFl em PEAD, Si, FG e PTFE (Figura 9 (d), (e), (f) e (g)) o aumento da concentração acarreta em menores valores de remoção, fenômeno este também observado para o 9-FC em PEAD. Nos demais adsorventes, o 9-FC apresenta oscilações na taxa de remoção com o aumento da concentração inicial.

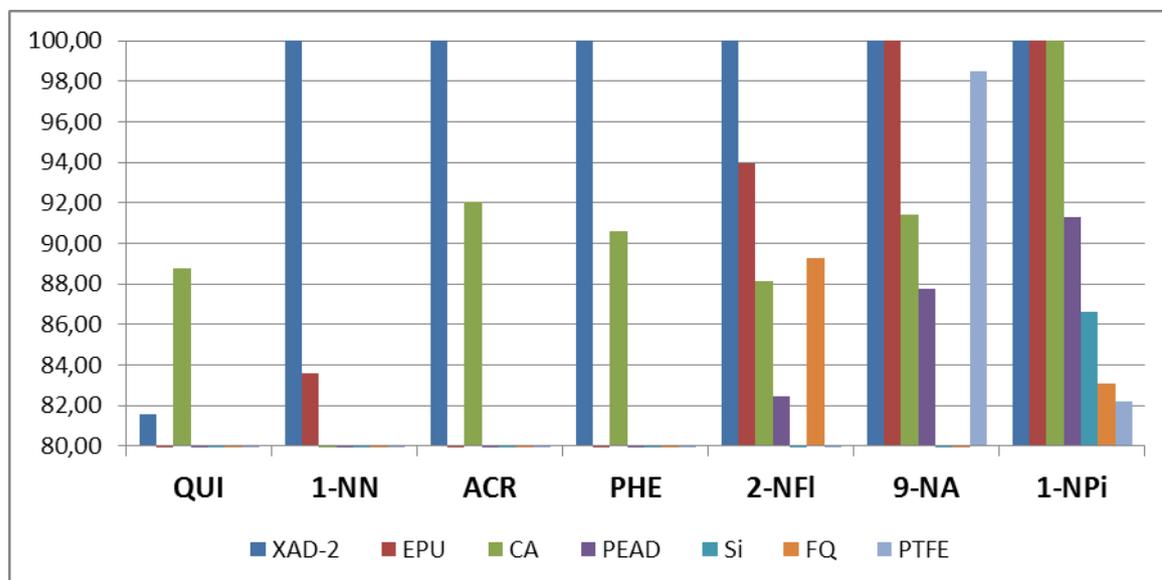
De um modo geral, ao se avaliar a adsorção de ambas as classes Nitro-HPAs e Oxi-HPAs em função da concentração inicial, observam-se três comportamentos distintos, (i) o aumento da adsorção em função do aumento da concentração inicial, (ii) a diminuição da adsorção em função do aumento da concentração inicial e (iii) adsorção praticamente constante independentemente do aumento da concentração inicial.

Tais fatos podem ser devido à (i) elevada disponibilidade de sítios de adsorção, associada ao aumento da força motriz em função do aumento da concentração favorecendo a migração do composto do interior da solução até o adsorvente (ANBIA e ALVAND, 2012); (ii) a diminuição do número de sítios aptos à adsorção ou ainda a saturação dos mesmos (SRIVASTAVA et al., 2006); (iii) a elevada disponibilidade de sítios de adsorção presentes na fase sólida e ainda a possibilidade do processo de sorção envolver a formação de múltiplas camadas. (MORI e CASSELLA, 2009).

## **5.5. AVALIAÇÃO ENTRE OS SUBSTRATOS SÓLIDOS**

A fim de se avaliar e comparar os adsorventes, 25 mL de solução aquosa (de cada composto) na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , foram preparados e mantidos em contato com 0.3g de adsorvente durante 180 minutos a  $20^\circ\text{C}$ . Ao final do experimento, alíquotas de solução foram retiradas para a determinação da concentração remanescente, por meio de análise espectrofotométrica. Para uma melhor visualização e comparação dos melhores adsorventes, foi estipulado como parâmetro de comparação as remoções superiores a 80% da concentração inicial, estas são apresentadas nas Figuras 10 (Nitro-HPAs) e 11 (Oxi-HPAs). As Tabelas 11

(Nitro-HPAs) e 12 (Oxi-HPAs), inseridas como apêndice do presente trabalho, apresentam as porcentagens de remoção obtidas ao final de cada ensaio.



**Figura 10** – Comparação entre adsorventes, porcentagens superiores a 80% de remoção para Nitro-HPAs.

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFI = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorvente: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>. Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20°C.

Observando-se a Tabela 11 e a Figura 10, que apresentam os resultados obtidos para os ensaios realizados com o grupo de Nitro-HPAs, pode-se inferir que os dois melhores adsorventes para a remoção dos compostos, nas condições impostas, foram XAD-2 (100% de eficiência para a maioria dos compostos, exceto para Quinolina (QUI) com aproximadamente 82% de remoção) e CA (90% de eficiência na maioria dos compostos).

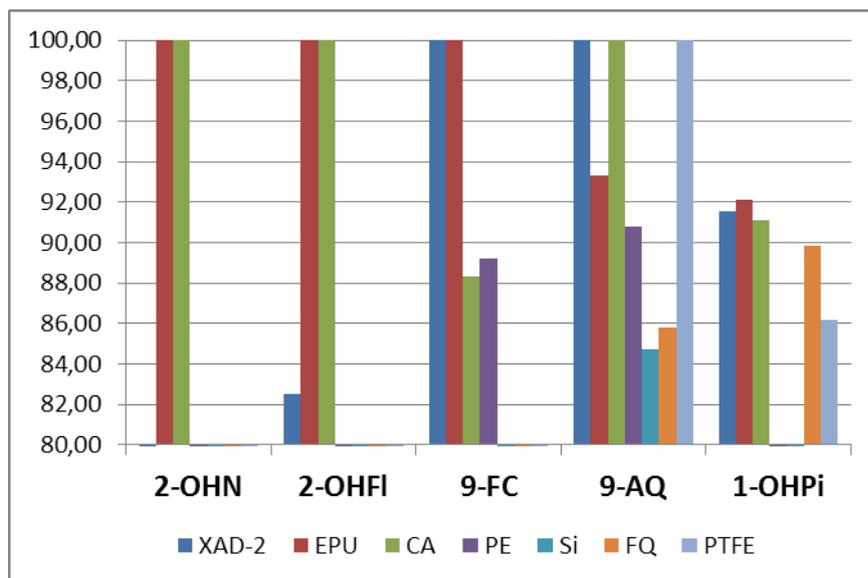
As resinas Amberlite XAD-2 são copolímeros de estireno divinilbenzeno, amplamente utilizadas para a remoção de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas. Caracteriza-se por ser um polímero altamente hidrofóbico, não iônico e de elevada porosidade (macroreticular), conferindo-lhe grande área superficial (DAIGNAULT, 1988; SIGMA-ALDRICH, 1997). Estudos empregando resinas XAD-2 para remoção de compostos (poluentes) orgânicos associam sua elevada capacidade de remoção com sua ampla área apta à

adsorção, bem como a formação de interações do tipo elétrons  $\pi$  presentes na constituição das resinas e no anel aromático dos compostos orgânicos (LEE et al., 2004; CLARISSE, 2005).

Carvão ativado é o nome comercial atribuído a um grupo de carvões que possuem como característica comum sua estrutura porosa de elevada área superficial interna. Esta porosidade é classificada, segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidade, sendo que todos os tipos de carvões ativados apresentam ambas as estruturas porosas (FERNANDES, 2005). A maioria dos estudos de remoção de poluentes orgânicos, em soluções aquosas, por carvão ativado tratam principalmente de estudo de adsorção de fenol, os quais relatam que a elevada capacidade de remoção deste adsorvente esta atrelada a sua grande área superficial, somada a presença de interações eletrônicas do tipo  $\pi - \pi$ ; onde, os elétrons  $\pi$  presentes na superfície carbonácea do adsorvente interagiriam fortemente com os elétrons  $\pi$  presentes no grupo aromático contribuindo de forma mais efetiva para a remoção dos compostos da solução (JUNG, et al., 2001; SALAME et al., 2003; FERNANDEZ, 2005).

Ficam evidentes as elevadas porcentagens de remoção (cerca de 90%) para os compostos de maior peso molecular (2-nitrofluoreno (2-NFI), 9-nitroantraceno (9-NA) e 1-nitropireno (1-NPi)) pela maioria dos adsorventes, principalmente o 1-NPi o qual apresenta taxas de remoção superiores a 80% em Si, FQ e PTFE; 90% em PEAD e 100% em XAD-2, EPU e CA. Nas condições impostas, principalmente a baixa temperatura ( $20 \pm 1$  °C), associada ao aumento do peso molecular e aos elevados valores de  $K_{ow}$ , de ambos os compostos, contribuiriam para uma menor solubilidade dos mesmos, facilitando-se assim a remoção pelo substrato sólido. (FURUYA et al., 1993; ZHANG, et al., 2009; WANG et al., 2011). Observa-se que o 1-nitropireno foi o único dentre o grupo de Nitro-HPAs avaliados, que apresentou elevada remoção em sílica.

Em um estudo realizado por Araújo e colaboradores (2008) para a adsorção de naftaleno, antraceno e pireno (HPA precursor do 1-nitropireno) sobre sílica pura e sílica dopada com alumínio, os resultados apontaram para uma associação entre o aumento da capacidade de adsorção dos HPAs e o número de elétrons  $\pi$ , presentes no composto, devido ao favorecimento das interações por forças de Van der Waals. De acordo com os autores a maior quantidade de elétrons  $\pi$ , além da constante de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) proporcionou um aumento na adsorção tanto em zeolitas, quanto em sílica pura ou dopada com alumínio (ARAÚJO et al., 2008). Isto poderia explicar bons resultados de adsorção (superiores a 80%), apresentados em sílica apenas para o 1-nitropireno, composto este com o maior número de anéis aromáticos e  $K_{ow}$  dentre conjunto de Nitro-HPAs em estudo.



**Figura 11** – Comparação entre adsorventes, porcentagens superiores a 80% de remoção para Oxi-HPAs.

Oxi-HPAs: 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. Adsorvente: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Concentração inicial: 5 mg L<sup>-1</sup>. Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20<sup>o</sup>C.

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 12 e na Figura 11, referentes às taxas de remoção proporcionadas pelo grupo de substratos sólidos avaliados neste trabalho para a remoção de Oxi-HPAs, nas condições fixadas, observa-se que a maioria dos compostos foram altamente retidos por EPU e CA, seguidos por XAD-2 e PEAD.

Esponjas de poliuretano (EPU) são polímeros flexíveis, cuja estrutura apresenta ligações do tipo uretânica (R-NH-CO-O-R) as quais nem sempre se repetem de modo regular ao longo da estrutura do polímero, fazendo com que não tenham uma fórmula empírica que os represente como um todo. São constituídas por diferente grupamento (dentre eles, grupos alifáticos, aromáticos, ésteres, éter, ureia, amida, dentre outros) conferindo-lhe uma ampla versatilidade de remoção quando empregado para fins de adsorção, sendo comumente aplicados para a remoção de corantes em solução aquosa. (SILVA et al., 2003; MORI e CASSELLA, 2009; SILVEIRA NETA, 2009).

Em um trabalho realizado por Mori e Cassella (2009) ao investigarem a remoção de corante por adsorção em EPU, relatam taxas de remoção na ordem de 90%. Os autores associam tal resultado devido à elevada área superficial do adsorvente, o qual proporciona

uma elevada disponibilidade de sítios ativos aptos a adsorção. No presente estudo, as EPU demonstram elevada capacidade de remoção para todos os compostos estudados com valores percentuais de remoção superiores a 90% para 9-AQ e 1-OHPi e 100% de eficiência para 2-OHN, 2-OHFI e 9-FC.

Novamente observam-se elevadas remoções quando carvão ativado é empregado, destacando-se a remoção de 100% para 2-naftol (2-OHN), 2-hidroxifluoreno (2-OHFI) e 9,10-antraquinona (9-AQ), seguidos Fenantreno9-carboxialdeído (9-FC) e 1-hidroxipireno (1OHPi) ambos na ordem de 90%. XAD-2 também apresenta bons resultados, com destaque para a remoção de 9-FC e 9-AQ (100% ), porém observa-se um decréscimo para remoção de 2-OHN e 2-OHFI, inferior a 80%, diferentemente do observado em EPU e CA.

Nota-se que, assim como apresentado para o grupo de Nitro-HPAs, os demais adsorventes (PEAD, Si, FQ e PTFE) só apresentam remoção superior a 80% para os compostos de maior peso molecular (9-FC, 9-AQ e 1-OHPi) o que poderia estar associado a solubilidade do composto, uma vez que com o aumento do peso molecular e do coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) há uma predisposição à diminuição da solubilidade dos compostos, favorecendo sua retenção pelo substrato sólido (FURUYA et al., 1993; ZHANG, et al., 2009; WANG et al., 2011).

De um modo geral, os processos de adsorção envolvidos na remoção de ambas as classes de compostos (Nitro-HPAs e Oxi-HPAs) parece estar associada não somente a área superficial do adsorvente em questão, mas principalmente as interações que ambos sofrem durante a exposição adsorvente/adsorvato. De acordo com a literatura, uma característica que contribui para a remoção de tais compostos são as interações do tipo elétrons  $\pi$ , onde, o aumento do número destes elétrons na constituição do composto orgânico favorece a uma maior remoção pelo adsorvente (FURUYA, et al., 1983; LEE et al, 2004; CLARISSE, 2005), conseqüentemente o aumento do peso molecular e  $K_{ow}$ , também contribuem para o aumento das taxas de remoção, uma vez que leva a uma diminuição da solubilidade dos compostos (FURUYA et al., 1993; ZHANG, et al., 2009; WANG et al., 2011). Efeito este evidenciado a partir dos resultados obtidos tanto pra Nitro-HPAs, quanto para Oxi-HPAs.

## 5.6. ESTIMATIVA DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

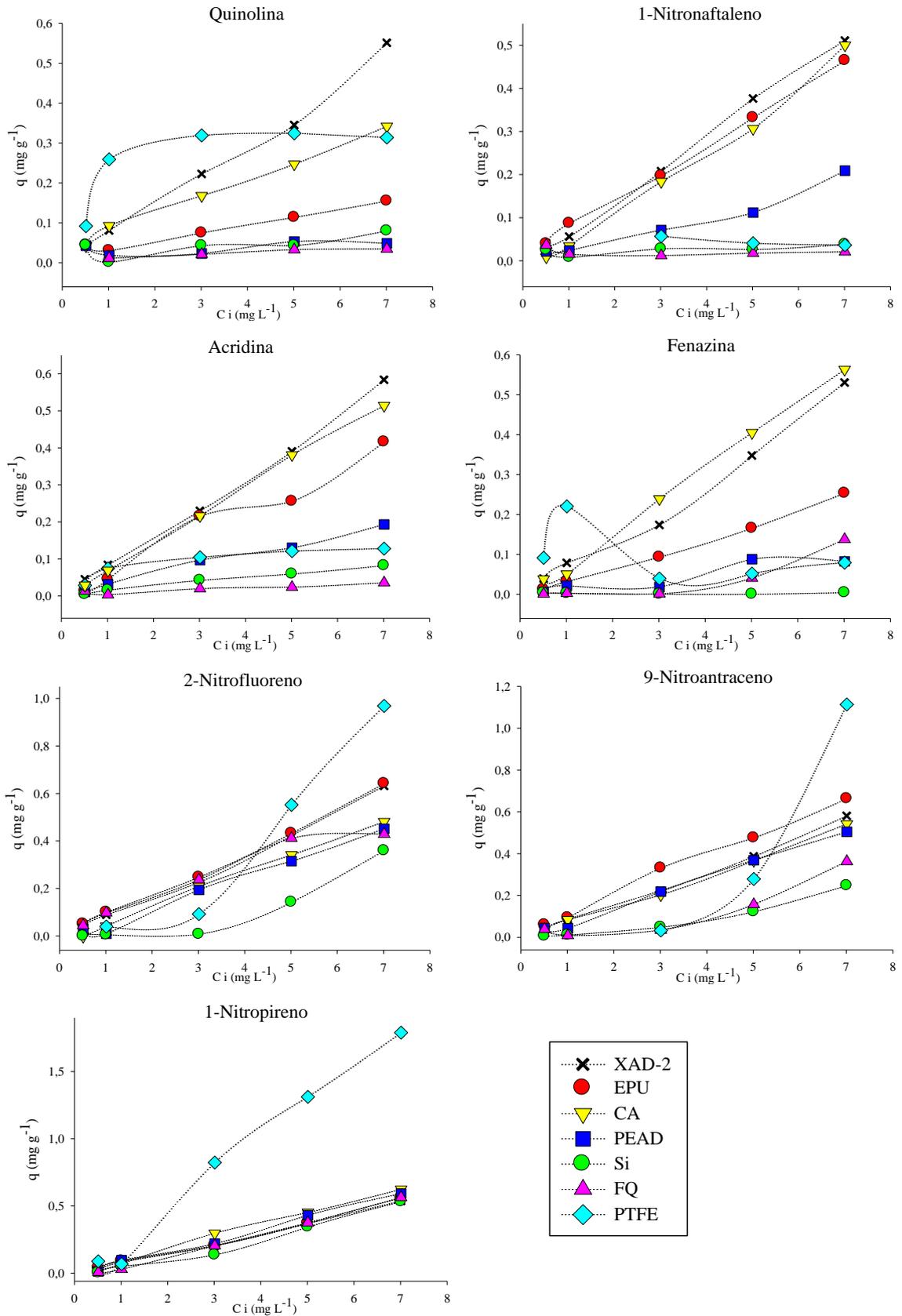
A capacidade de adsorção ( $q$ ) é um parâmetro que relaciona a quantidade de composto removido por unidade de massa de adsorvente. Para a estimativa dos valores de  $q$  para cada composto em solução para o grupo de substratos sólido investigados no presente trabalho, foram preparados 25 mL de solução individual, do composto em questão, em diferentes concentrações (conforme descrito na seção 4.3) e colocadas em contato com 0,3 g de adsorvente. Estas foram mantidas sob agitação por 180 minutos a temperatura ambiente ( $20 \pm 1$  °C). Os resultados obtidos para cada grupo de compostos são apresentados a seguir, nas Figuras 12 (Nitro-HPAs) e 13 (Oxi-HPAs).

Observa-se que para ambas os compostos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs ocorreu o aumento de  $q$  em função da concentração inicial, indicando que a capacidade máxima de adsorção, do substrato sólido em questão no dado sistema adsorvente/adsorvato, ainda não foi alcançado.

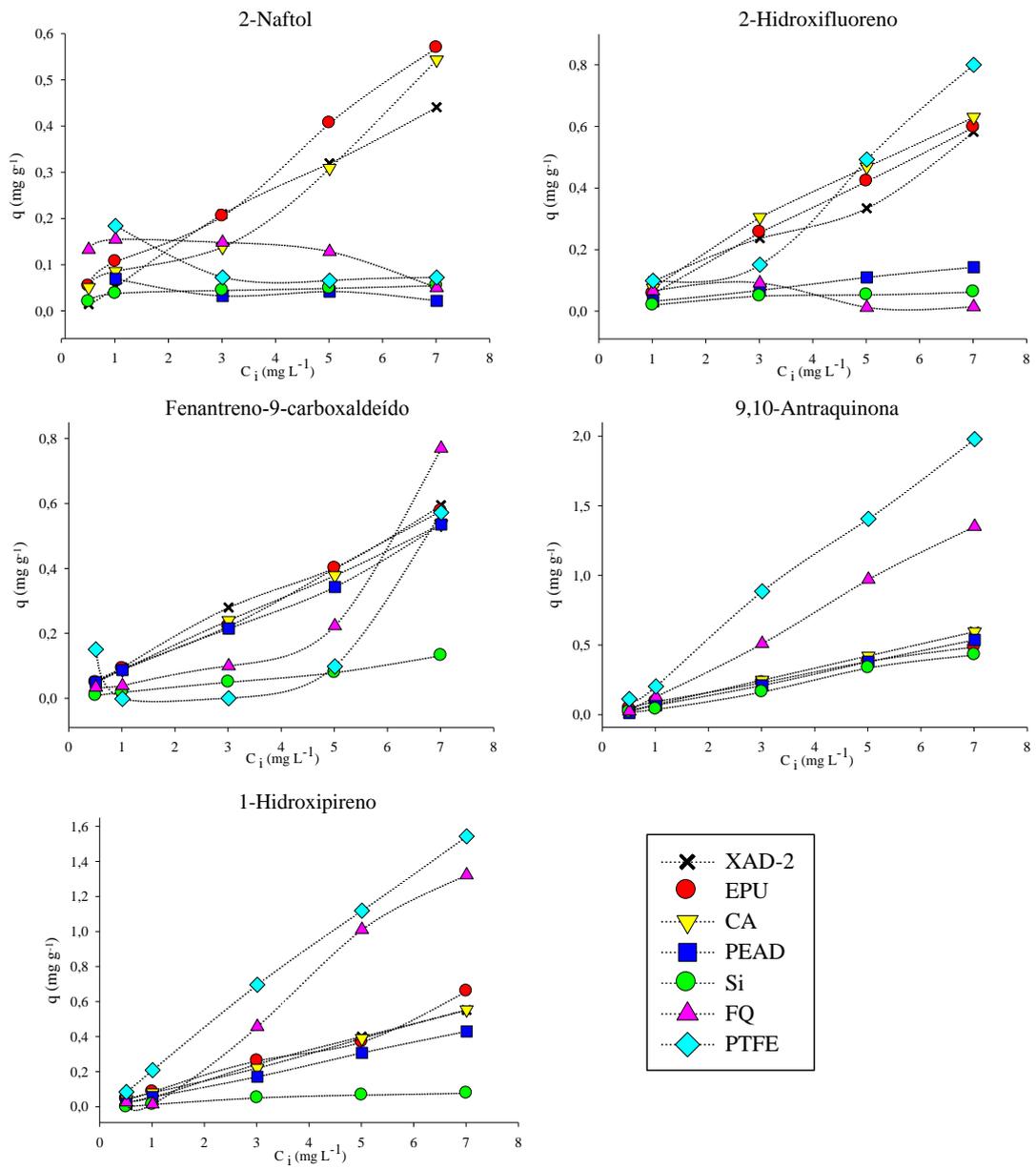
Observando-se os resultados obtidos para o grupo de Nitro-HPAs estudados, Figura 12, pode-se inferir que, para Acridina (ACR), Quinolina (QUI) e 1-nitronaftaleno (1-NN) a capacidade de adsorção em FQ foi atingida, uma vez que se visualiza a formação de um platô indicando que uma constância na remoção dos mesmos, independente da concentração, tal efeito é facilmente identificado para remoção de 2-nitrofluoreno (2-NFl) pelo mesmo adsorvente. O mesmo efeito é percebido para a remoção de PHE por PEAD; ACR em PTFE, melhor identificado para a remoção de QUI.

Ao avaliarmos os resultados apresentados para o grupo de Oxi-HPAs estudados, Figura 13, percebe-se que somente a sílica apresenta (aparentemente) ter atingido sua capacidade de remoção para Naftol, 2-hidroxi fluoreno, e 1-hidroxipireno, uma vez que tem-se o surgimento de um platô, zona de constância.

De acordo com FERNANDES (2008), o processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. A capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície.



**Figura 12** – Perfil da capacidade de adsorção obtido para o grupo de Nitro-HPAs estudados.



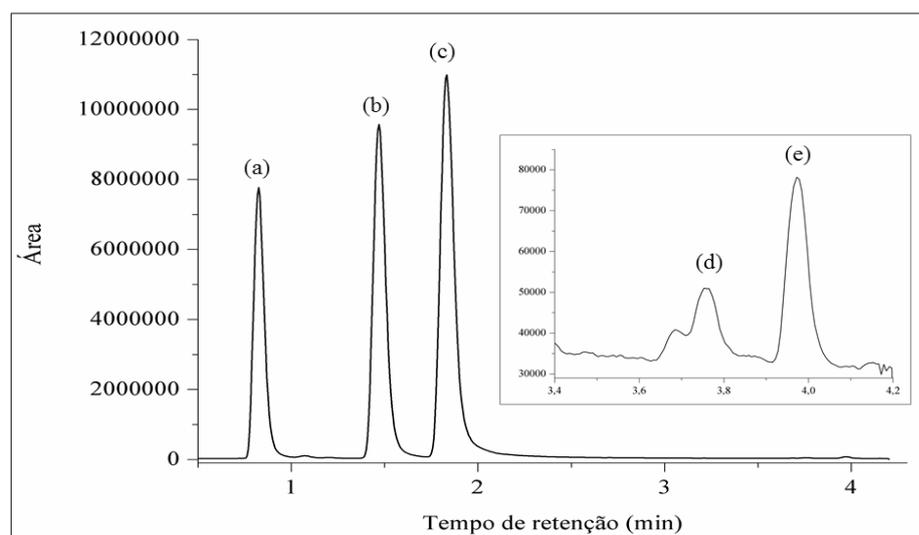
**Figura 13** – Perfil da capacidade de adsorção obtido para o grupo de Oxi-HPAs estudados.

## 5.7. AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Sabendo-se que tanto a classe de Nitro-HPAs como a de Oxi-HPAs não são comumente encontrados no meio ambiente de forma individualizada, mas sim inseridos a uma ampla gama de compostos poluentes e, portanto podendo apresentar um comportamento adsorptivo diferente do observado nos ensaios realizados anteriormente. Procedeu-se então, a realização de um experimento com um mix de compostos (contendo cinco Nitro-HPAs, conforme descritos na Tabela 14), no intuito de se verificar a possibilidade de uma competição dos compostos pelos sítios aptos à adsorção presentes no substrato sólido.

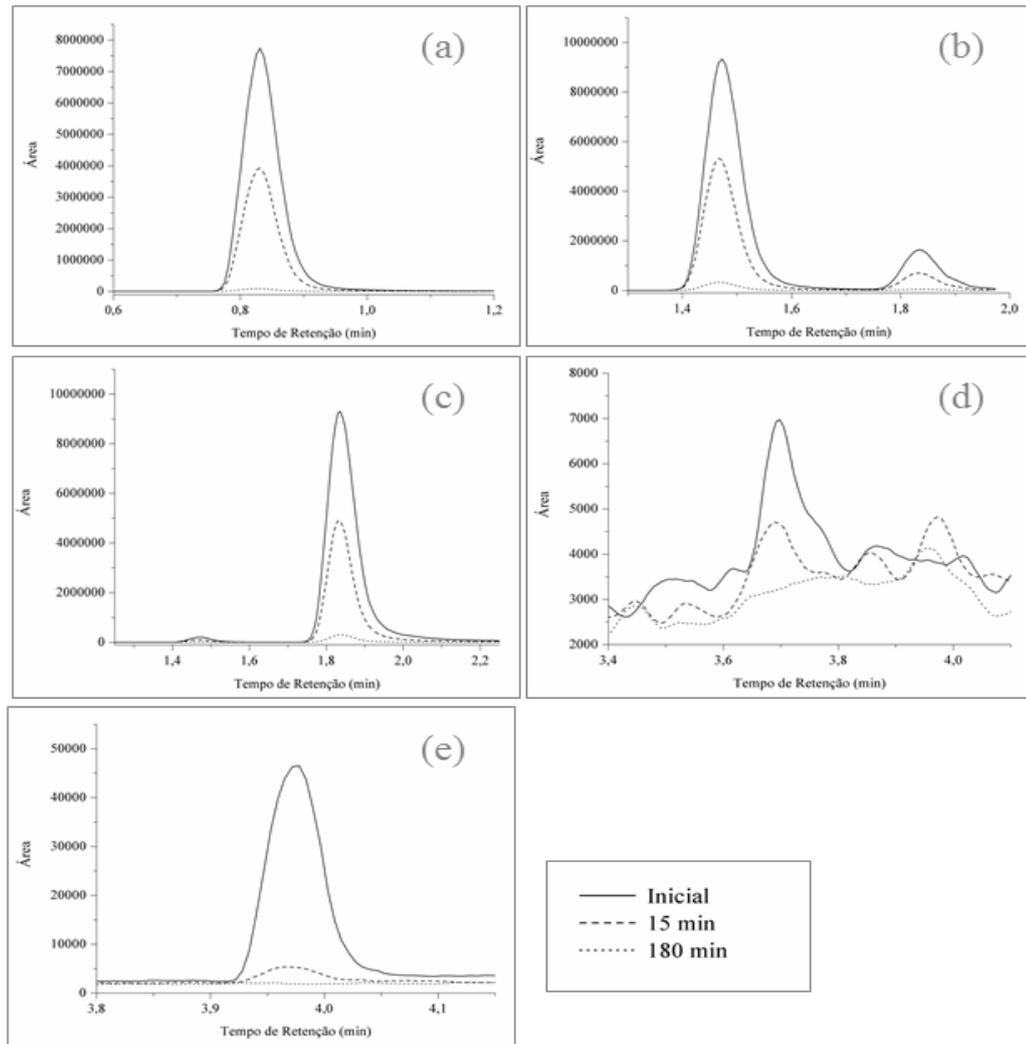
Então, foram preparados 25 mL de solução contendo  $1\text{ mg L}^{-1}$  de cada composto (Quinolina (QUI), Acridina (ACR), Fenazina (PHE), 2-nitrofluoreno (2-NFI) e 1-nitropireno (1-NPi)), a porcentagem de co-solvente foi mantida conforme seção 5.1.1. Confeccionada as amostras, foram deixadas em contato com 0,3 g de adsorvente nos tempos de 15 e 180 minutos. Após cada intervalo uma alíquota de solução era separada e filtrada, para posterior caracterização por LC-MS, conforme método desenvolvido por Gobo (2013).

Os resultados para as taxas de remoção de cada composto em função dos tempos determinados e os adsorventes avaliados são descritos na Tabela 13. Um dos cromatogramas obtidos a partir deste ensaio é apresentado na Figura 14



**Figura 14 (a)** – Cromatograma inicial obtido a partir de uma amostra sintética contendo cinco Nitro-HPAs.

Nitro-HPAs: (a) = Quinolina (QUI), (b) = Fenazina (PHE), (c) = Acridina (ACR), (d) = 2-nitrofluoreno (2-NFI), (e) = 1-nitropireno (1-NPi). Concentração inicial individual:  $1\text{ mg.L}^{-1}$ . Temperatura:  $20^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 14 (b)** – Cromatogramas obtidos a partir de uma amostra sintética contendo cinco Nitro-HPAs em diferentes tempos de contato adsorvente/adsorvato.

Nitro-HPAs: (a) = Quinolina (QUI), (b) = Fenazina (PHE), (c) = Acridina (ACR), (d) = 2-nitrofluoreno (2-NFl), (e) = 1-nitropireno (1-NPi). Concentração inicial individual:  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Adsorvente: Carvão Ativado (CA). Tempo de contato: Zero (inicial), 15 e 180 minutos. Temperatura:  $20^{\circ}\text{C}$ .

Observando-se os valores obtidos para a remoção dos compostos presentes na amostra sintética (Tabela 13) verifica-se que as taxas de remoção foram semelhantes as dos ensaios individuais.

Na condição imposta, lembrando que para este ensaio a concentração individual foi de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , novamente observa-se que XAD-2 e CA foram os melhores adsorventes, com porcentagens superiores a 90% para a maioria dos compostos, exceto para o 2-nitrofluoreno (2-NFl) (em ambos os adsorventes) e Quinolina (QUI) em XAD-2 (74,42%). Novamente fica evidente que o composto de maior peso molecular (aqui, representados pelo 1-nitropireno (1-

NPi)) apresenta as maiores taxas de remoção para todos os substratos sólidos investigados. Estando em acordo com a literatura, a qual afirma que os compostos de maior peso molecular e  $K_{ow}$  são apresentados sua remoção facilitada devido a diminuição de solubilidade. Assim como o aumento do número de elétrons  $\pi$  proporcionaria uma maior interação com a superfície do adsorvente, promovendo uma maior fixação do composto.

**Tabela 13** – Porcentagens de remoção obtida a partir de uma amostra sintética contendo Nitro-HPAs.

Adsorvente	Tempo (min)	Porcentagem de Nitro-HPAs removidos (%)				
		QUI	ACR	PHE	2-NFl	1-Npi
XAD-2	15	42,89	70,65	59,25	21,61	100,00
	180	74,42	96,44	93,43	41,15	100,00
EPU	15	15,93	64,35	37,99	42,40	100,00
	180	20,63	67,92	41,08	6,10	100,00
CA	15	51,16	52,68	47,21	25,62	100,00
	180	99,14	97,14	96,90	48,63	100,00
PEAD	15	4,85	23,40	10,13	32,90	40,50
	180	1,27	23,18	10,93	32,22	100,00
Si	15	2,42	3,41	2,12	5,53	45,04
	180	2,65	4,60	1,87	20,40	100,00
FQ	15	6,62	6,41	8,88	20,05	92,22
	180	3,94	0,33	4,09	21,08	100,00
PTFE	15	9,83	2,23	3,37	22,41	72,51
	180	17,74	14,22	2,53	4,76	100,00

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFl = 2-nitrofluoreno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorvente: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Concentração inicial individual: 1 mg.L<sup>-1</sup>. Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20°C.

## 6. CONCLUSÕES

A investigação de materiais adsorventes que possibilite a remoção de compostos orgânicos voláteis como Nitro-HPAs e Oxi-HPAs, oriundos de diversas matrizes, torna-se cada vez mais necessária uma vez que expõem os seres humanos (no caso dos fumos de asfalto, principalmente os trabalhadores envolvidos no processo de pavimentação) a uma gama de compostos altamente prejudiciais à saúde. Mesmo que tais substâncias possam se apresentar em concentrações baixas, os períodos prolongados de contato com as mesmas podem ocasionar problemas.

Ensaio do tipo batelada, em diferentes temperaturas (20 e 60 °C) e tempo de contato (15, 60, 120 e 180 minutos) foram realizados a fim de se verificar a remoção de compostos Nitro-HPAs e Oxi-HPAs em distintos materiais adsorventes. Fica claro que a temperatura inferior favorece a adsorção tanto para Nitro-HPAs quanto para Oxi-HPAs. O aumento da concentração, em geral, favorece o aumento da adsorção, atuando como força motriz para que ocorresse a transferência do soluto em solução.

Em ambos os grupos (Nitro e Oxi-HPAs) o aumento do peso molecular dos compostos, bem como o aumento do coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) favorecem a remoção dos compostos para todos os adsorventes investigados. O número de elétrons  $\pi$  presentes no composto tem influência sob a remoção, uma vez que o aumento deste promove uma maior interação com a superfície do substrato sólido. Observou-se ainda que os grupos de Nitro-HPAs e Oxi-HPAs não são removidos igualmente, mesmo para os compostos pertencentes à mesma classe (Nitro ou Oxi-HPA).

Os adsorventes espuma de poliuretano e carvão ativado mostraram-se propícios a remoção de ambas as classes de compostos em substituição as resinas Amberlite XAD-2.

Quanto à confecção de amostradores do tipo lapela, para a coleta de amostras de campo, a de se considerar a mistura de adsorventes e não apenas a utilização de um único substrato sólido, uma vez que os resultados apresentados neste trabalho demonstram que os compostos derivados de HPAs não são adsorvidos com a mesma eficiência.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z. and TEZER, S., “Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature”, **Process Biochemistry**, Vol. 36, pp. 431 – 439, 2000.
- ANBIA, M.; ALVAND, M., “Fast and efficient removal of orthophenanthroline and 2, 2'-bipyridine from aqueous solutions by adsorption on modified nanoporous carbon” **Scientia Iranica, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering**, Vol. 19, pp. 1573 – 1579, 2012.
- ARAÚJO. R.S., et al., “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity”, **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 108, pp. 213 – 222, 2008.
- AREY, J., et al., “Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NO<sub>x</sub> episode in the Los Angeles basin”, **Atmospheric Environment**, Vol. 21, No. 6, pp. 1437 – 1444, 1987.
- ATKINS, P.W. & de PAULA, J., **Físico-química**, Vol. 2, Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BARRETO, R.P.; ALBUQUERQUE, F.C.; NETTO, A.D.P., “Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry”, **Journal of Chromatography A**, Niterói, No 1163, pp. 219 – 227, 2007.
- BELAND, F., et al., “Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis”, Ronald G. Harvey Editor, **American Chemical Society**, Washington D.C., 1985. Disponível em: [<http://books.google.com.br/books?id=YahOAAAAIAAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>].
- BOFFETTA, P., et al., “IARC epidemiological study of cancer mortality among European asphalt workers”, **Lyon: IARC Internal Report**, No 01/003, pp. 52, 2001.
- BORBA, C. E., “Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo”. **Dissertação de mestrado** - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

- BRANDT, H.C.A. and DE GROOT, P.C., “Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt”, **Pergamon**, Vol. 35, No. 17, pp. 4200 – 4207, Amsterdam, 2001.
- CASTELLS, P., SANTOS, F.J., GAICERAN, M.T., “Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols”, **Journal of Chromatography A**, Vol. 1010, pp. 141 – 151, 2003.
- CAVALCANTE, R. M., et al., “Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais”, **Química Nova**, Vol. 3, pp. 560 – 564, 2007.
- CHATTOPADHYAY, S. and TRAINA, S.J., “Spectroscopic study of sorption of nitrogen heterocyclic compounds on phyllosilicates”, **Langmuir**, Vol. 15, pp. 1634 – 1639, 1999.
- CHEN, J.P.; WU, S. and CHONG, K.H., “Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption”, **Pergamon, Carbon**, No 41, pp. 1979 – 1986, 2003.
- CLARISSE, M.D., “Síntese e caracterização de resinas porosas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa”, **Tese de Doutorado** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- COSTA, A.A., et al., “Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples”, **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 149, pp. 186 – 192, 2012.
- DAIGNAULT, S. A., et al., “A Review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water”, **Water. Research**, Vol. 22, No. 7, pp. 803 – 813, 1988.
- FEILBERG, A., et al., “Occurrence and photostability of 3-nitrobenzanthrone associated with atmospheric particles”, **Atmospheric Environment**, Vol. 36, pp. 3591 – 3600, 2002.
- FERNANDES, P.R.N.; CAVALCANTE, R.M.; SOARES, J.B., “Avaliação da presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em ligante asfáltico Brasileiro”, **In 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, Campinas, ABPG, pp 7, 2007.

- FERNANDES, R., “Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa”, **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FURUYA, E., “Effect of Functional Groups on Adsorption of Organics Dissolved in Water onto Macroreticular Resin Particles”, **Studies in Surface Science and Catalysis - Fundamentals of Adsorption**, Vol. 80, pp. 185 – 192, 1993.
- GOBO, L. A., “Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas”, **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal de Santa Maria, 2013.
- GUIMARÃES, F.J.R.P., “Apostila de riscos químicos”, **Senac**, Santos/SP, 2003.
- HAGHSERESHT, F., et al., “Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon”, **The Journal of Physical Chemistry B**, Vol. 106, pp. 10935 – 10943, 2002.
- HO, Y. S., “Review of second-order models for adsorption systems”, **Journal of Hazardous Materials B**, Vol. 136, pp. 681 – 689, 2006.
- HO, C.H., et al., “Analytical and biological analyses of test materials from the synthetic fuel technologies\*: IV. Studies of chemical structure-mutagenic activity relationships of aromatic nitrogen compounds relevant to synfuels”, **Mutagenesis and Related Subjects**, Vol. 85, pp. 335 – 345, 1981.
- HO, Y. S., and McKAY, G., “A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents”, **Institution of Chemical Engineers (Trans IChemE)**, Vol 76, Part B, 1998.
- HO, Y. S., and McKAY, G., “A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith”, **Resources, Conservation and Recycling**, Vol. 25, pp. 171 – 193, 1999.
- JUNG.W.M., et al., “Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)”, **Microchemical Journal**, Vol. 70, pp. 123 – 131, 2001.
- KRIECH, A.J. et al., “Total versus inhalable sampler comparison study for the determination of asphalt fume exposures within the road paving industry”, **Journal of Environmental Monitoring**, No 6, pp. 827 – 833, 2004.

- LEE, J.J., et al., “Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents”, **Atmospheric Environment**, Vol. 38, pp. 6185 – 6193, 2004.
- LINTELMANN, J.; FISHER, K.; MATUSCHEK, G., “Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, **Journal of Chromatography A**, Neuherberg, No 1133, pp. 241–247, 2006.
- LOPES, J.L., “Riscos para a saúde de trabalhadores de pavimentação com asfalto”, **InterfacEHS**, Vol.3, No 3, 2008.
- LOPES, W.A; ANDRADE, J.B., “Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera”, **Química Nova**, Vol. 19, No 5, pp. 497 – 516, 1996.
- LUNDSTEDT, S. et al., “Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated Sites”, **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, No 36, 475 – 485, 2007.
- LUTES, C.C. et al., “Evaluation of Emissions from Paving Asphalts”, **US EPA/600/SR-4/135**, New York, 1994.
- MCGUFFIN, V.C.; HOWERTON, S B.; LI, X. “Thermodynamic and kinetic characterization of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography”, **Journal of Chromatography A**, Vol. 1073, pp. 63 – 73, 2005.
- MEYER S., CARTELLIERI, S. and STEINHART, H. “Simultaneous determination of PAHS, hetero-PAHS (N, S, O), and their degradation products in creosote-contaminated soils. method development, validation, and application to hazardous waste sites”, **Analytical Chemistry**, Vol. 71, pp. 4023 – 4029, 1999.
- MORI, M. e CASSELLA, R.J. “Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio”, **Química Nova**, Vol. 32, No. 8, pp. 2039 – 2045, 2009.
- NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health, “Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt”, **DHHS (NIOSH)**, No 2011 –110, 2000.

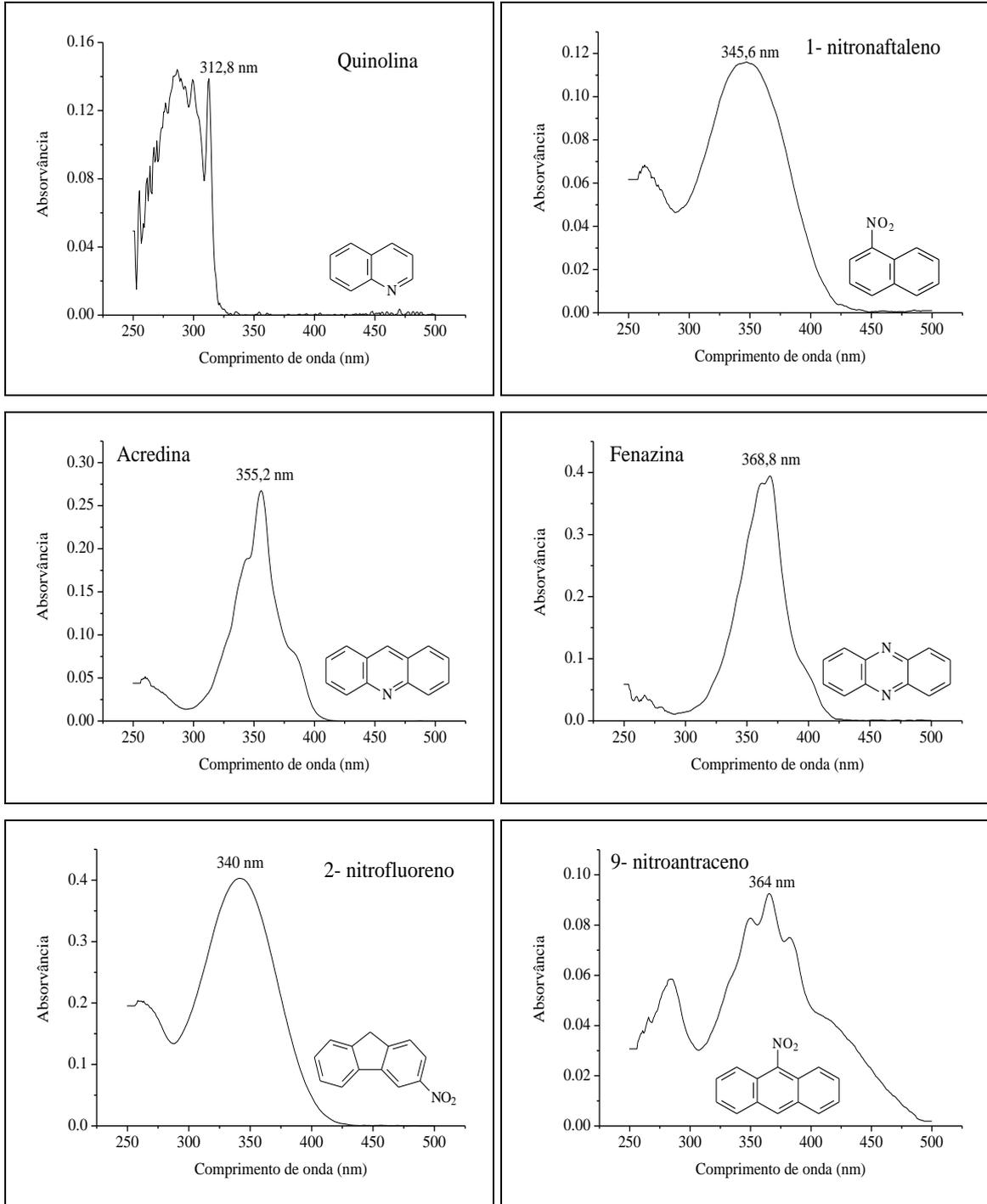
- NETTO, A.D.P. et al., “Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): uma revisão metodológica”, **Química Nova**, Niterói, No 23, pp. 765 – 773, 2000.
- PARTANEN, T.J. et al., “Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta-analysis of epidemiologic studies”, **American Journal of Industrial Medicine**, No 26, pp 721 –740, New York, 1995.
- PEARLMAN, R.S., YALKOWSKY, S.H. and BANERJEE, S. “Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds”, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Vol. 13, pp. 555 – 562, 1984.
- PITTS, J.N. et al., “Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions”, **Atmospheric Environment**, Vol. 19, No 10, pp. 1601 – 1608, 1985.
- QIU, H. et al. “Critical review in adsorption kinetic models”, **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, Vol. 10, pp 716 – 724, 2009.
- SALAME, I.I and BAANDORZ, J.T., “Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons”, **Journal of Colloids and Interface Science**, Vol. 264, pp. 307 – 312, 2003.
- SCHREINER, C.A. “Review of mechanistic studies relevant potential carcinogenicity of asphalts”, **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Meadowbrook, No 59, pp. 270 – 284, 2011.
- SIDHU, S., “Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions”, **Atmospheric Environment**, Vol. 39, No 5, pp 801 – 811, 2005.
- SIGMA-ALDRICH, “Amberlite XAD-2 polymeric adsorbent – Product specification”. **Supelco**, 1997.
- SILVA JUNIOR da, F.V., “Remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por substratos sólidos – estudos com amberlite xad-2, polietileno, poliuretano, sílica e fibra de quartzo”, **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

- SRIVASTAVA, V.C. et al., “Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics”, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, Vol. 272, pp. 89 – 104, 2006.
- TALASKA, G. et al., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS), Nitro-PAHS and related environmental compounds: Biological markers of exposure and effects”, **Environmental Health Perspectives**, No 104, pp 901 – 906, 1996.
- VALDERRAMA, et al., “Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients”, **Journal of Hazardous Materials**, No 157, pp. 386 – 396, 2008.
- VASCONCELLOS, C.P. et al., “Determinação dos Hidrocarbonetos Saturados e Policíclicos Aromáticos Presentes no Material Particulado da Atmosfera Amazônica”, **Química Nova**, No 21, pp. 385 – 393, 1998.
- WANG, Z. et al., “Correlations between physicochemical properties of PAHs and their distribution in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic”, **Environmental Pollution**, No 157, pp 3132 – 3136, 2009.
- WANG, L.; YANG, Z. and NIU, J., “Temperature-dependent sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on natural and treated sediments”, **Chemosphere**, No 82, pp. 895 – 900, 2011.
- WALGRAEVE, C. et al., “Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence”, **Atmospheric Environment**, Ghent, No 44, pp 1831 – 1846, 2010.
- YU, H., “Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity”, **Journal of Environmental Science and Health C**, Vol. 20, pp. 149 – 183, 2002.
- ZHANG, Y. et al., “Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO<sub>3</sub> radicals”, **Atmospheric Environment**, Beijing, No 45, pp. 2515 – 2521, 2011.
- ZHANG, J.; ZENG, J. and HE M.; “Effects of temperature and surfactants on naphthalene and phenanthrene sorption by soil”, **Journal of Environmental Sciences**, No 21, pp. 667 – 674, 2009.

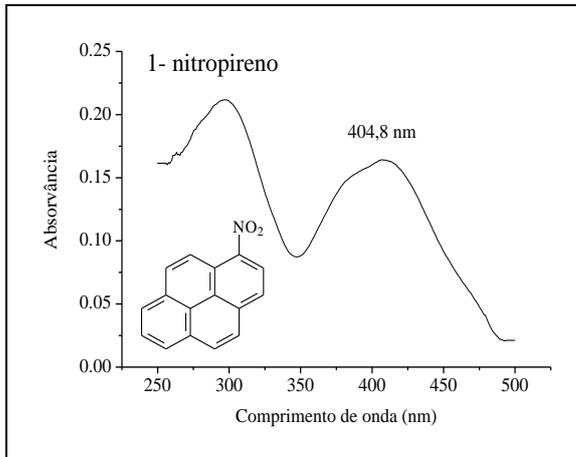
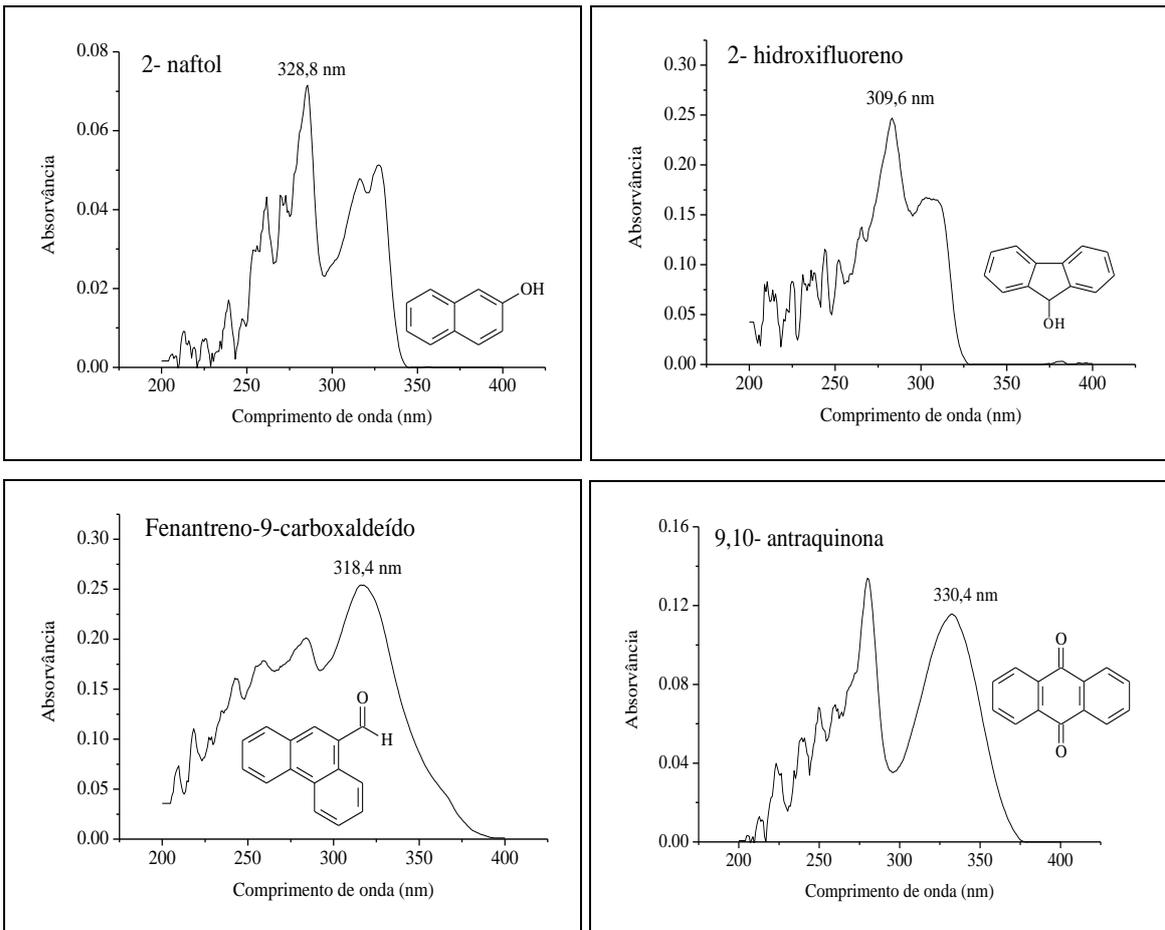
## **APÊNDICE**

**Figura 3 – Espectros de Absorção Molecular**

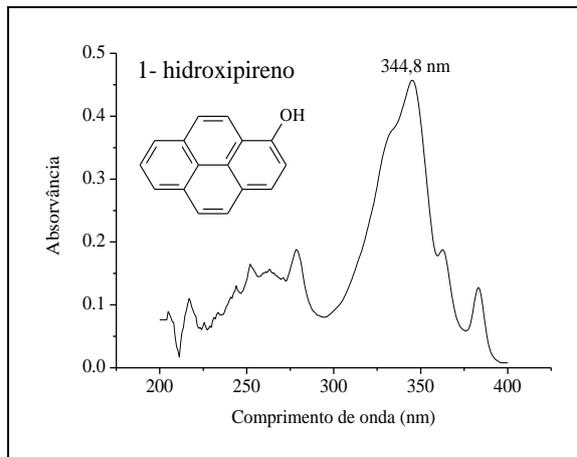
(a) Espectros de absorção molecular e comprimento de onda, de máxima absorvância, para Nitro-HPAs em soluções aquosas 30% metanol (v/v) de concentração 5 mg L<sup>-1</sup>.



Continuação Figura 3 – (a)

(b) Espectros de absorção molecular e comprimento de onda de máxima absorvância para Oxi-HPAs em soluções aquosas 20% metanol (v/v) de concentração  $5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Continuação Figura 3 – (b)



**Tabela 9** – Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Nitro-HPAs sob os diferentes adsorventes avaliados.

Adsorvente	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Porcentagem de Nitro-HPAs removido (%)						
		QUI	1-NN	ACR	PHE	2-NFI	9-NA	1-NPi
<b>XAD-2</b>	0,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	1,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	3,0	84,17	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	5,0	81,54	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	7,0	87,57	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>EPU</b>	0,5	100,00	100,00	32,37	26,10	100,00	100,00	100,00
	1,0	37,93	100,00	52,38	34,89	100,00	100,00	100,00
	3,0	33,59	82,20	65,88	42,84	89,89	100,00	100,00
	5,0	28,65	83,59	68,34	44,13	93,94	100,00	100,00
	7,0	26,46	85,83	72,14	44,71	94,64	100,00	100,00
<b>CA</b>	0,5	100,00	25,10	100,00	100,00	27,32	100,00	100,00
	1,0	100,00	41,94	62,00	63,19	59,10	100,00	100,00
	3,0	100,00	69,84	86,62	87,99	85,72	83,42	100,00
	5,0	88,80	71,26	92,04	90,60	88,15	91,44	100,00
	7,0	89,82	83,11	92,02	93,10	90,75	92,74	100,00
<b>PEAD</b>	0,5	100,00	34,97	26,16	14,16	100,00	100,00	63,64
	1,0	28,28	25,36	35,59	26,87	65,02	58,66	88,72
	3,0	11,30	31,71	39,71	9,45	80,58	100,00	91,06
	5,0	15,02	24,69	33,48	24,59	82,44	87,78	91,29
	7,0	8,88	32,74	33,64	15,85	82,92	87,16	93,23
<b>Si</b>	0,5	100,00	24,84	10,16	8,77	3,04	14,63	14,97
	1,0	3,18	13,89	16,87	3,92	6,42	13,36	49,36
	3,0	16,59	13,22	17,56	0,70	3,66	20,98	71,37
	5,0	9,76	7,28	14,36	0,37	34,48	41,90	86,61
	7,0	11,84	6,64	13,76	0,92	60,16	55,03	90,10
<b>FQ</b>	0,5	-	100	33,33	4,72	100,00	100,00	43,83
	1,0	25,00	17,69	5,27	4,80	100,00	15,95	39,84
	3,0	11,02	4,74	8,86	1,03	86,07	16,63	80,20
	5,0	8,76	4,29	6,05	9,71	89,27	47,12	83,06
	7,0	6,40	3,51	6,32	23,20	90,70	68,18	92,40
<b>PTFE</b>	0,5	52,71	-	23,13	-	-	100,00	100,00
	1,0	91,16	-	31,22	100,00	19,92	55,48	25,85
	3,0	37,55	8,90	13,79	4,99	13,09	30,00	78,15
	5,0	23,48	3,66	9,69	4,00	46,93	98,49	82,20
	7,0	16,60	2,24	7,29	4,37	60,29	23,80	86,79

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFI = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20 °C.

**Tabela 10** – Influência da concentração inicial na eficiência de remoção de Oxi-HPAs sob os diferentes adsorventes.

Adsorvente	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Porcentagem de Oxi-HPAs removidos (%)				
		2-OHN	2-OHFI	9-FC	9-AQ	1-OHPi
<b>XAD-2</b>	0,5	33,33	-	100,00	100,00	100,00
	1,0	67,62	100,00	100,00	100,00	64,44
	3,0	88,44	100,00	100,00	100,00	87,70
	5,0	76,69	82,53	100,00	100,00	91,55
	7,0	73,06	100,00	100,00	100,00	93,30
<b>EPU</b>	0,5	100,00	-	100,00	100,00	100,00
	1,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	3,0	100,00	100,00	100,00	91,62	100,00
	5,0	100,00	100,00	100,00	93,29	92,12
	7,0	100,00	100,00	100,00	91,81	100,00
<b>CA</b>	0,5	100,00	-	100,00	100,00	100,00
	1,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	3,0	100,00	100,00	85,52	100,00	82,54
	5,0	100,00	100,00	88,31	100,00	91,12
	7,0	100,00	100,00	99,91	100,00	91,94
<b>PEAD</b>	0,5	-	-	100,00	41,07	43,12
	1,0	100,00	35,09	100,00	78,97	63,07
	3,0	17,65	28,80	100,00	84,43	75,86
	5,0	11,51	26,62	89,23	90,81	76,82
	7,0	4,21	24,41	89,76	93,59	75,69
<b>Si</b>	0,5	34,15	-	19,01	39,41	1,81
	1,0	31,90	20,00	21,57	45,95	16,79
	3,0	18,15	19,49	22,32	75,52	22,92
	5,0	12,16	12,84	19,82	84,72	17,15
	7,0	9,26	10,43	22,59	84,58	14,16
<b>FQ</b>	0,5	100,00	-	22,78	22,14	21,96
	1,0	66,67	25,21	19,16	50,00	8,13
	3,0	20,06	12,94	16,78	87,30	76,43
	5,0	10,28	1,07	18,78	85,81	89,82
	7,0	2,92	0,91	44,77	89,56	90,04
<b>PTFE</b>	0,5	-	-	100,00	100,00	100,00
	1,0	72,81	29,01	0,21	100,00	100,00
	3,0	9,19	16,99	0,30	100,00	87,79
	5,0	4,93	34,82	7,58	100,00	86,19
	7,0	3,86	40,22	30,72	100,00	85,22

Oxi-HPAs: 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20 °C.

**Tabela 11** – Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Nitro-HPAs.

Nitro-HPAs	Porcentagem de remoção de acordo com o Adsorvente						
	XAD-2	EPU	CA	PEAD	Si	FQ	PTFE
QUI	81,54	28,65	88,80	15,02	9,76	8,76	23,48
1-NN	100,00	83,59	71,26	24,69	7,28	4,29	3,66
ACR	100,00	68,34	92,04	33,48	14,36	6,05	9,69
PHE	100,00	44,13	90,60	24,59	0,37	9,71	4,00
2-NFI	100,00	93,94	88,15	82,44	34,48	89,27	46,93
9-NA	100,00	100,00	91,44	87,78	41,90	47,12	98,49
1-NPi	100,00	100,00	100,00	91,29	86,61	83,06	82,20

Nitro-HPAs: QUI = Quinolina, 1-NN = 1-nitronaftaleno, ACR = Acridina, PHE = Fenazina, 2-NFI = 2-nitrofluoreno, 9-NA = 9-nitroantraceno, 1-NPi = 1-nitropireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 20% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20 °C.

**Tabela 12** – Comparação entre adsorventes de acordo com as porcentagens de remoção para Oxi-HPAs.

Oxi-HPAs	Porcentagem de remoção de acordo com o Adsorvente						
	XAD-2	EPU	CA	PEAD	Si	FQ	PTFE
2-OHN	76,69	100,00	100,00	11,51	12,16	10,28	4,93
2-OHFI	82,53	100,00	100,00	26,62	12,84	1,07	34,82
9-FC	100,00	100,00	88,31	89,23	19,82	18,78	7,58
9-AQ	100,00	93,29	100,00	90,81	84,72	85,81	100,00
1-OHPi	91,55	92,12	91,12	76,82	17,15	89,82	86,19

Oxi-HPAs: 2-OHN = 2-naftol, 2-OHFI = 2-hidroxifluoreno, 9-FC = fenantreno-9-carboxialdeído, 9-AQ = 9,10-antraquinona, 1-OHPi = 1-hidroxipireno. Adsorventes: XAD-2 = resina amberlite XAD-2, EPU = espuma de poliuretano, CA = carvão ativado, PEAD = polietileno de alta densidade, Si = sílica gel, FQ = fibra de quartzo, PTFE = teflon. Solução aquosa: 25 mL a 30% metanol (v/v); Tempo de contato: 180 min. Temperatura: 20 °C.