

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Lucas Mironuk Frescura**

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE  
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM EPU,  
PEAD, AMBERLITE XAD-2

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

SANTA MARIA, 2017

**Lucas Mironuk Frescura**

**CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM EPU, PEAD, AMBERLITE XAD-2**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) com requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS, Brasil  
2017

## **DEDICATÓRIA**

A meus pais Moisés e Rozelaine Frescura  
faz-se necessário agradecer a toda educação e o amor dedicado que me faz fortalecido  
até hoje.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por me dar força, saúde e paz para continuar batalhando e conquistando novos desafios.

Agradeço aos meus pais, por todo amor, empenho e dedicação em sempre me proporcionar uma vida melhor. Agradeço por serem meus exemplos de seres humanos, sempre me ensinando que as melhores qualidades que alguém pode ter são a humildade e um caráter idôneo. Obrigado por compreenderem minhas falhas e muitas vezes minha imaturidade, acreditem eu cresci. Dedico essa conquista a vocês, uma vez que meu objetivo sempre foi e sempre será orgulhar vocês ao máximo. AMO VOCÊS.

A minha irmã, Natalie, que mesmo longe sempre me amou incondicionalmente e, sempre foi um exemplo de que não importa a distância, o amor sempre será maior e junto com nossos pais me ensinou a viver com humildade e bom coração, assim vamos longe.

A minha namorada, Bianca, sem o seu amor e apoio nada disto seria possível. Você foi minha grande motivação na etapa final, obrigado por me fazer continuar mesmos nos momentos difíceis, obrigado por sempre confiar na minha capacidade e obrigado principalmente por estar sempre ao meu lado. TE AMO.

Agradeço ao professor Marcelo pela paciência e ensinamentos transmitidos ao longo desta orientação.

Por fim agradeço aos colegas e amigos de laboratório, Fábio e Hércules, pelas ajudas e contribuições para o trabalho

“O aspecto mais triste da vida de hoje  
é que a ciência ganha em conhecimento  
mais rapidamente o que a sociedade  
em sabedoria “

(Issac Asimov)

## RESUMO

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM EPU, PEAD, AMBERLITE XAD-2

AUTOR: Lucas Mironuk Frescura

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são moléculas orgânicas estáveis constituídas por anéis aromáticos fundidos. Os HPA nitrogenados e oxigenados (Nitro-HPA e Oxi-HPA) compõem essa classe de compostos, onde há a presença de um heteroátomo de nitrogênio e oxigênio, respectivamente, na sua constituição. Uma de suas principais fontes é a combustão incompleta de combustíveis fósseis. A inserção do heteroátomo acarreta numa maior mobilidade e aumento do potencial toxicológico. Processos de adsorção vem sendo utilizados a fim de diminuir a concentração de HPA e seus derivados em amostras aquosas ou atmosféricas. Neste trabalho avaliou-se os diversos modelos cinéticos existentes para determinar aquele que melhor se adequasse ao processo de adsorção de Nitro-HPA e Oxi-HPA nos adsorventes polietileno de alta densidade (PEAD), espuma de poliuretano (EPU) e Amberlite- XAD-2 nas temperaturas de 20 e 60°C para os dados obtidos experimentalmente por Colim, A.N. (2014). Além disto, avaliou-se também através da análise de agrupamentos à similaridade com que os adsorvatos se comportam frente aos adsorventes, de modo que esta análise permite que se estabeleça um padrão de comportamento comparando os compostos entre si para cada adsorvente. O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem mostrou ser o modelo adequado para expressar a cinética de adsorção e cálculo da constante cinética. Este modelo foi escolhido pois apresentou melhor correlação dos dados e vai ao encontro com a literatura encontrada sobre o assunto. Pela análise de agrupamento destacou-se o composto 2-hidroxi fluoreno demonstrando comportamento distinto e em maior proporção em relação aos demais. Tornam-se necessários estudos mais aprofundados a respeito da adsorção destes compostos, assim como procedimentos a uma terceira temperatura intermediária devem ser realizados para determinar o tipo de adsorção e estabelecer um mecanismo para tal.

**Palavras-Chave:** Nitro- HPA, Oxi-HPA, Adsorção, Cinética.

## ABSTRACT

### ADSORPTION KINETICS OF DERIVATIVES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PUF, PEHD, AMBERLITE XAD-2

AUTHOR: Lucas Mironuk Frescura  
ADVISOR: Marcelo Barcellos da Rosa

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) are organic molecules stable constituted by aromatic rings fused. The PAH, nitrogenous and oxygenates (Nitro-PHA and Oxy-PHA) composes this class of compounds where there is the presence of a heteroatom of nitrogen and oxygen, respectively in your constitution. One of your main sources is the incomplete combustion of fossil fuels. The insertion of the heteroatom entails a greater mobility and increase of the potential toxicological. Adsorption processes are used for the purpose to decrease the concentration of PAH and its derivatives in aqueous samples or atmospheric. In this study is has evaluated various kinetic models existing to determine that one which best would suit to process of adosption of Nitro-PAH and Oxi-PAH at the adsorbents high density polyethylene (PEHD), Polyurethane foam (PUF) and Amberlite XAD-2 in the temperatures of 20 and 60°C for the data obtained experimentally by Colim, A.N. (2014). In addition, is has evaluated as well through the groupings analysis the similarity as which the adsorvatos behave in front of the adsorbents, this analysis allows that establish a pattern of behavior by comparing the compounds among themselves for each adsorbent. The kinetic model of pseudo-second-order showed to be the suitable model for expressing the adsorption kinetics and calculation of the kinetic constant, this model was chosen because has presented better correlation of the data and meet with the literature found about the subject. Through the grouping analysis is has highlighted the compound 2-hydroxyfluorene demonstrating distinct behavior and in greater proportion in relation to the others. Becomes necessary more deepened studies concerning the adsorption of these compounds, procedures in a third intermediate temperature must be performed to determine the type of adsorption and establish a mechanism for such.

**Keywords:** Nitro-PAH; Oxy-PAH; Adsorption; Kinetics.

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Parâmetros físicos, químicos e físico-químicos, a 25 °C, dos principais HPA listados pela US EPA.....	18
<b>TABELA 2:</b> Propriedades físicas e químicas dos 16 HPA listados pela US EPA e seus respectivos TEFs.....	20
<b>TABELA 3:</b> Nome, estrutura, fórmula molecular e características dos Nitro-HPA estudados.....	24
<b>TABELA 4:</b> Nome, estrutura, fórmula molecular e propriedades físico-química dos Óxi-HPA estudados.....	26
<b>TABELA 5:</b> Comparação entre as características de algumas isotermas e suas respectivas equações.....	28
<b>TABELA 6:</b> Parâmetros experimentais e cinéticos, obtidos mediante modelo de pseudo-segunda-ordem, para os NHPAs em estudo nos substratos PEAD, EPU e XAD-2. Considerando o maior tempo de contato HPA-adsorvente nas temperaturas de 20 e 60°C.....	35
<b>TABELA 7:</b> Parâmetros experimentais e cinéticos, obtidos mediante modelo de pseudo-segunda-ordem, para os NHPAs em estudo nos substratos PEAD, EPU e XAD-2. Considerando o maior tempo de contato HPA-adsorvente nas temperaturas de 20 e 60°C.....	37

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Síntese pirolítica de HPA a partir do etano.....	15
<b>FIGURA 2:</b> Estrutura dos 16 HPA prioritários.....	16
<b>FIGURA 3:</b> Esquema do mecanismo de formação dos Óxi e Nitro-HPA.....	22
<b>FIGURA 4:</b> (a) Perfil da capacidade adsorptiva pelo versus tempo a 20°C. (b) Perfil cinético de pseudo-segunda-ordem t/q versus tempo a 20° .....	34
<b>FIGURA 5:</b> Dendograma mostrando o grau de similaridade entre os adsorvatos para cada adsorvente.....	39

## LISTA DE ABREVIACOES

1-MeNap- 1-metilnaftaleno.  
2-MeNap- 2-metilnaftaleno.  
Ace – acenafteno.  
Ant – antraceno.  
BaA - benzo[a]antraceno.  
BaP - benzo[a]pireno.  
BbF - benzo[b]fluoranteno.  
BeP - benzo[e]pireno.  
BghiPe - benzo[g,h,i]perileno.  
BkF - benzo[k]fluoranteno.  
BP – bifenil.  
Chr -criseno.  
Cor – coroneno.  
DBA - dibenzo[a,h]antraceno.  
EPU - espuma de poliuretano.  
Flt – fluoranteno.  
Flu – fluoreno.  
Hads – entalpia de adsorção.  
HPA- hidrocarboneto policíclico aromáticos.  
Nap – naftaleno.  
PEAD - polietileno de alta densidade.  
XAD-2 – Amberlite – XAD 2

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 Objetivo geral .....	14
2.2 Objetivos específicos .....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
3.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	15
3.2 Toxicidade de HPA .....	19
3.3 Fontes e formação dos derivados Nitro-HPA e Oxi-HPA.....	20
3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (Nitro-HPAS) .....	22
3.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (Oxi-HPAS) .....	25
<b>3.6 ADSORÇÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>3.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO</b> .....	<b>31</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
4.1 Modelo cinético .....	32
4.2 Análise de agrupamento .....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
5.1 Modelo Cinético .....	33
5.1.1 Cinética de adsorção para derivados de HPA nitrogenados (Nitro-HPA) e oxigenados (Oxi-HPA) .....	33
5.2 Análise de agrupamento .....	38
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>41</b>
<b>7. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>42</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de compostos aromáticos em diferentes cadeias de hidrocarbonetos é rigorosamente dependente do petróleo, mais precisamente da sua origem, de suas características, e dos processos pelos quais a matéria-prima é submetida. Diversos processos industriais, principalmente da indústria petroquímica, utilizam compostos de hidrocarbonetos como insumos ou solventes. Dentre estes compostos, encontram-se especificamente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), estes compostos são considerados contaminantes ambientais e possuem potencial carcinogênico e mutagênico comprovado (DE LUNA, 2007).

Os HPA estão presentes no ar, água, solo e nos sedimentos e são encontrados em baixas concentrações. Devido a suas propriedades físico-químicas, principalmente os HPA de quatro ou mais anéis aromáticos, são de difícil degradação e tendem a se acumular nos diferentes compartimentos ambientais. Ao serem emitidos durante a combustão, os mais pesados são rapidamente condensados e adsorvidos em aerossóis na ordem de submicrons. Os mais voláteis permanecem por mais tempo na fase gasosa e sua distribuição nesta fase é sensível às variações de temperatura, havendo então diferentes formas de distribuição na fase gasosa e no material particulado (SILVA JUNIOR, 2014).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrogenados e oxigenados são originados durante a combustão incompleta da matéria orgânica, queima dos combustíveis fósseis e/ou por reações químicas atmosféricas com espécies oxidativas como ozônio, radicais hidroxilas e nitratos, ademais podem ocorrer também a partir de foto reações na presença de radiação ultravioleta (COLIN, 2014).

Há evidências que os HPA e seus derivados possam favorecer modificações na expressão genética de células, também existem estudos que apontam que esta classe de compostos desempenha papel na alteração do desenvolvimento de crianças, favorecendo o aparecimento de problemas comportamentais. Tais substâncias apresentam grande risco de contaminação, uma vez que apresentam caráter lipofílico, ou seja, existe a possibilidade de ocorrer uma distribuição rápida no organismo vivo (BUTLER et al., 2000; LIBALOVA et al., 2014; YANG, W. et al., 2015; PERERA et al., 2014).

Desta maneira, nos últimos anos, há o aumento de estudos buscando alternativas para o monitoramento e a remoção dos HPA e seus derivados N-HPA e Oxi-HPA. Uma alternativa para redução dos teores deste composto é a utilização do processo de adsorção, processo este

que visa a melhor e maior seletividade na remoção dos HPAs e derivados. A adsorção já vem sendo utilizada como processo de separação de aromáticos (CAVALCANTE Jr., 1998). Porém, para a aplicação deste processo, é necessário avaliar materiais adsorventes como maior tamanho de poros e que seja mais seletivo à remoção, preferencialmente dos compostos estudados.

Além disso, ao utilizar este método de remoção torna-se necessário o conhecimento de aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos para se ter maior detalhamento a respeito da performance e mecanismo do fenômeno. O estudo da cinética é de extrema importância para a aplicação de um dado adsorvente, sendo que esta análise permite determinar a taxa de adsorção a partir de diversos formalismos matemáticos, formalismos estes que veem sendo desenvolvidos e empregados para descrever os processos cinéticos de adsorção, tais como: pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich, equação de segunda-ordem (VON MÜHLEN, 2016).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a cinética de adsorção de três diferentes adsorventes para a remoção de derivados nitrogenados e oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Realizar uma revisão bibliográfica a respeito das características, toxicidade e potencial poluente ambiental dos HPA e seus derivados.
- 2- Estudar diferentes modelos cinéticos que se adequam ao processo de adsorção dos compostos Nitro e Óxi-HPA nos adsorventes, Espuma de poliuretano (EPU), Polietileno de alta densidade (PEAD) e Amberlite - XAD-2.
- 3- Avaliar estatisticamente a similaridade dos processos de adsorção para os diferentes adsorvatos e adsorventes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

São uma classe de compostos que possuem como principal característica anéis aromáticos condensados em sua estrutura. Integram uma classe de poluentes de importância, levando a graves problemas ambientais. Estes compostos, assim como os derivados nitrados e oxigenados, possuem ampla distribuição e são encontrados de forma onipresente no meio ambiente na forma de misturas complexas. Os HPA são provenientes da combustão incompleta de materiais de origem petrogênica, sendo assim dispostos no meio ambiente em quantidades consideráveis seja no solo, água ou ar (FINLASON- PITTS e JAMES N. PITTS, 2000).

Estes compostos podem ainda ser sintetizados através de hidrocarbonetos saturados na presença de baixa concentração de oxigênio. Pequenos hidrocarbonetos formam HPA pelo processo de pirossíntese. No momento que a temperatura ultrapasse 500 °C, as ligações C-H e C-C quebram-se e originam radicais livres, que, ao combinarem-se, formam acetileno. A partir disto o acetileno sofre reações de condensação formando assim estruturas aromáticas que são resistentes à degradação térmica (RAVIANDRA et. al., 2008).

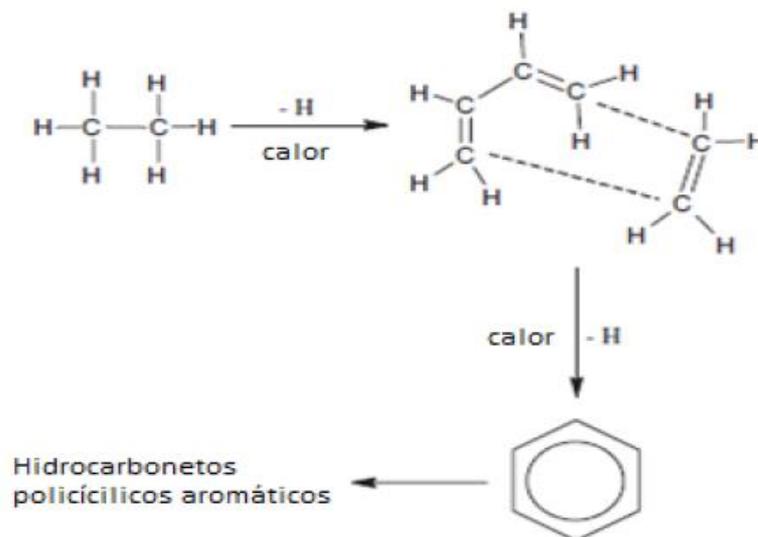


Figura 1: Síntese pirolítica de HPA a partir do etano  
(Adaptado de: RAVINDRA et. al., 2008)

Existe uma associação que distingue a formação de HPA via fonte pirolítica ou petrogênica. Esta relação é feita de acordo com o número de anéis da estrutura dos HPA, aqueles HPA de maior massa molecular que apresentam 4,5 e 6 anéis caracterizam-se como de origem predominantemente pirolítica, pois os processos cinéticos a altas temperaturas favorece a formação de HPA mais pesados. Já os de menor massa, com 2 e 3 anéis são caracterizados pela origem petrogênica podendo ser diretamente derivados do petróleo, formado a partir de processos termodinâmicos a baixa temperatura (YUNKER et al., 2002; DE LUCA et al., 2005).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês United States Environmental Protection Agency) especifica 16 HPA com base em sua classificação toxicológica conforme figura 2.

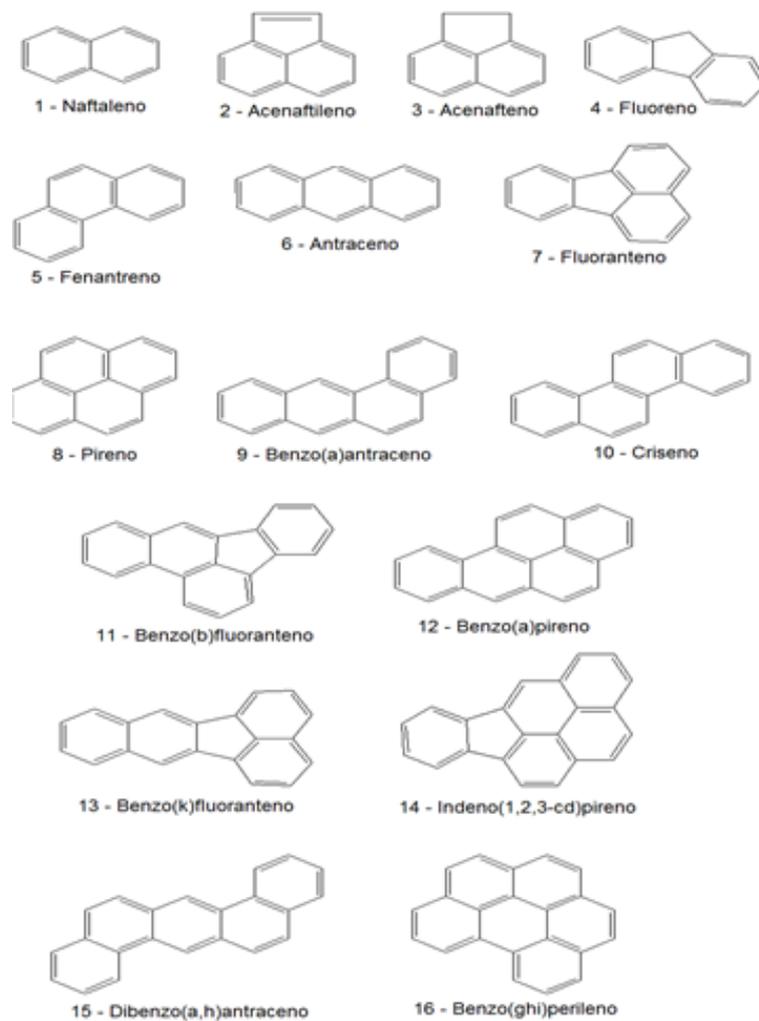


Figura 2: Estrutura dos 16 HPA prioritários (Fonte: US EPA)

Os HPA apresentam baixa solubilidade em água devido ao seu caráter apolar. Aqueles compostos com dois anéis são os mais solúveis, uma vez que a solubilidade é reduzida com o aumento do número de anéis. Devido ao caráter lipofílico e a ampla distribuição ambiental, o risco de contaminação humana e outros seres vivos por esses compostos e seus derivados é grande. Essa contaminação ocorre pela absorção desses pela pele, por ingestão ou mesmo pela inalação, sendo distribuído rapidamente no organismo. Há evidências que a presença de HPA no solo leve ao aumento da biotoxicidade dos mesmos, uma vez que causa a redução do número de micro-organismos presentes, reduzindo assim a fertilidade do solo e levando a uma possível contaminação dos alimentos que são cultivados naquele local (FINLAYSON-PITTS e JAMES N. PITTS, 2000; NETTO et al., 2000; HARRIS et al., 2013; LI et al., 2015). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas de 22 HPA de importância para estudos.

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

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

### 3.2 TOXICIDADE DOS HPA

A toxicidade dos HPA para os seres humanos se dá através de inalação, pelo contato com a pele ou mesmo pela ingestão de comida contaminada. Humanos expostos ao fumo (de forma ativa ou passiva) também estão sujeitos ao potencial carcinogênico dos HPA. O risco de carcinogenicidade é influenciado também pela quantidade de composto a qual se está exposto, ou seja, longos períodos de exposição a um composto considerado pouco carcinogênico é tão prejudicial quanto curtos períodos e contato com um composto mais carcinogênico (NETTO et al., 2000, FINLAYSON-PITTS e JAMES N. PITTS, 2000; SCHRORDER, 2011; YANG, W. et al., 2015).

O potencial carcinogênico (tabela 2) dos HPA começa a ser estudado a partir do final do século XIX, onde surgiram diversos casos de câncer de pele em trabalhadores de indústrias de refino de parafina, óleo de xisto e carvão de alcatrão. A provável causa, porém, foi apontada anos depois, quando pesquisadores japoneses identificaram a formação de tumores malignos em orelhas de coelhos e ratos após serem pintadas com extrato de carvão de alcatrão. Foram realizados estudos sistemáticos, onde passou pela síntese do primeiro composto químico puro a demonstrar carcinogenicidade, o dibenzo[a,h]antraceno, e através da destilação e fracionamento de piche, confirmou então que HPA apresentam risco de desenvolvimento de tumor em seres vivos.

Os tipos de câncer que podem estar relacionados aos HPA são geralmente de pulmão e de pele. Há, porém, relatos da aparição de leucemia, câncer na boca e faringe (FINLAYSON-PITTS e JAMES N. PITTS, 2000, NIOSH 2000).

Os HPA no ambiente atmosférico podem reagir com óxidos de nitrogênio e/ou ácido nítrico e originar Oxi-HPA e Nitro-HPA. Estes últimos apresentam também um alto potencial mutagênico (NETTO et al., 2000).

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas dos 16 HPA listados pela US EPA e seus respectivos TEF.

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

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

### 3.3 FONTES E FORMAÇÃO DOS DERIVADOS NITRO-HPAS E OXI HPAS

A partir dos anos 80 começou-se as avaliações e estudos sobre hetero-HPA. Também naquela década descobriu-se que os HPA podem reagir com espécies oxidantes, principalmente ozônio, radicais hidroxilas e óxidos de nitrogênio, reações estas que levaria a formação de Oxi e Nitro-HPA (PITTS et al., 1985; AREY, 1987). Segundo o mecanismo proposto por Pitts e colaboradores (1985) (Figura 3), a partir de fluoranteno (Fa) e pireno (Pi) poderiam formar nitrofluoranteno (2-NFa) e 2-nitropireno (2-NPi) respectivamente. Estes

seriam formados a partir da reação dos HPA com radicais OH gerando espécies intermediárias hidroxiladas, seguindo então da 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 levando então a formação dos produtos finais. Da mesma maneira que uma reação com NO<sub>3</sub> geraria radicais nitratociclodienilas que, pela eliminação de uma molécula de ácido nítrico formar-se-ia o derivado nitrogenado (VASCONCELLOS, 1998).

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

Os hetero-HPA, assim como seus precursores podem ser formados a partir de diversas fontes podendo elas serem naturais ou não. Os Nitro-HPA e Oxi-HPA além de serem formados por reações atmosféricas também podem ser formados por foto reações na presença de radiação ultravioleta (UV) a partir do HPA correspondente (WALGRAEVE et al., 2010; ZHANG et al., 2011). Assim, uma quantidade significativa de HPA e hetero-HPA estão diretamente na atmosfera, hidrosfera e litosfera, levando assim a contaminação ambiental e exposição humana aos hetero-HPA (CALVALCANTE et al., 2007).

Os Nitro-HPA e Oxi-HPA de menor peso molecular como Naftaleno e seus nitro e Oxi-derivados são encontrados principalmente na fase gasosa do ar, já os de maior peso molecular (Pirenos, Fluorantenos, Antracenos, Criseno e seus respectivos análogos nitrogenados e oxigenados) são encontrados adsorvidos ao material particulado, de acordo com suas pressões de vapor (BARRETO, 2007).

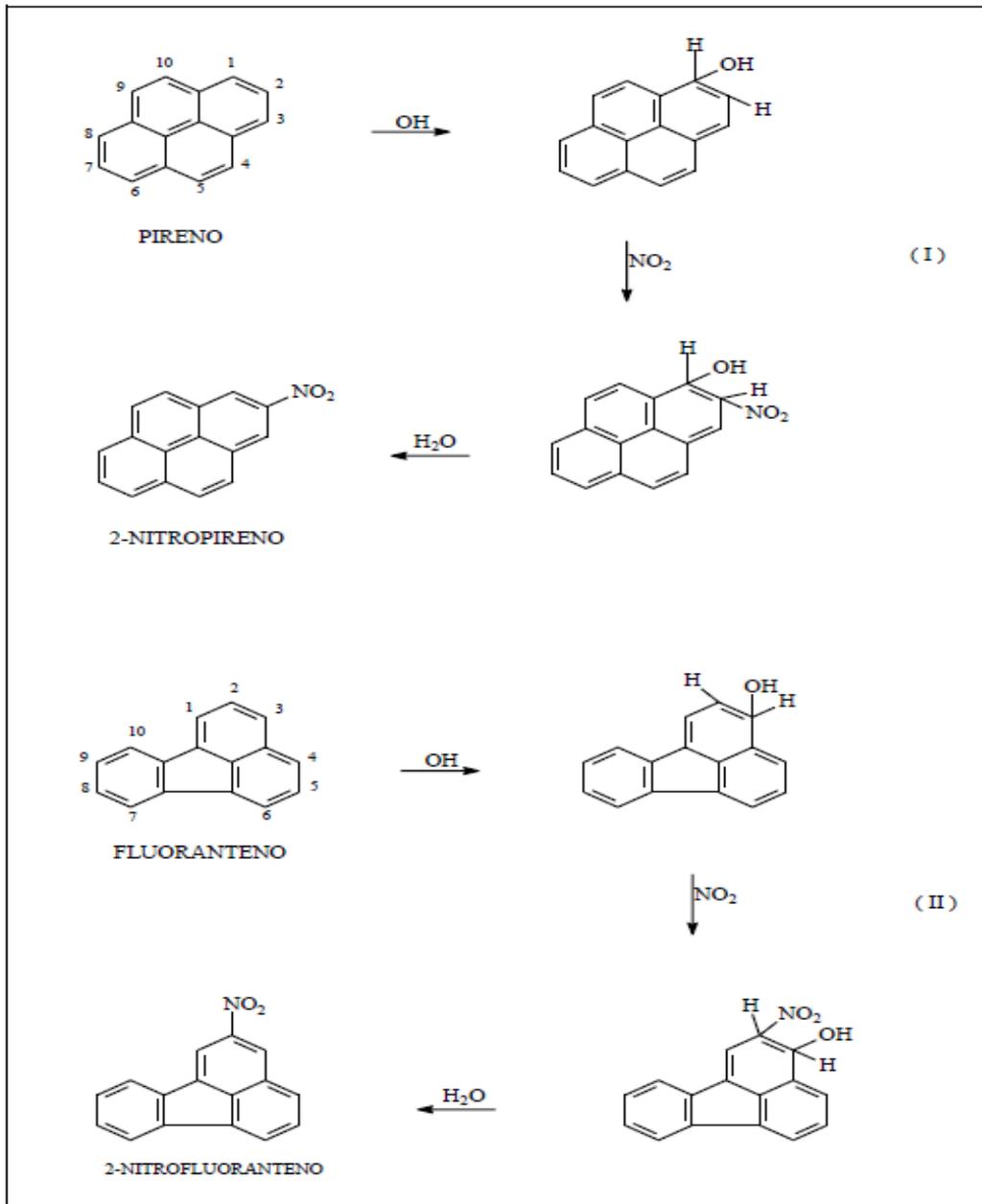


Figura 3: Esquema do mecanismo de formação de Oxi-HPA e Nitro-HPA. Fonte: Pitts, J.N. et al., (1985)

### 3.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITROGENADOS (NITRO-HPAS)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (Nitro-HPA) integram uma classe de compostos onde um heteroátomo de nitrogênio está presente na estrutura do HPA. Este heteroátomo pode estar substituindo um átomo de carbono no grupo aromático formando

um azoareno ou estar diretamente ligado ao grupamento aromático na forma um grupo nitro ou amino pela substituição de um átomo hidrogênio (McGUFFIN, 2005).

Os Nitro-HPA apresentam toxicidade genética dependente da estrutura do HPA de origem, depende também do número e da posição dos átomos de nitrogênio que estão presentes na estrutura (LOPES e ANDRADE, 1996). Comparando-se o Nitro-HPA com seu HPA precursor, o primeiro apresenta maior solubilidade em água, o que leva à uma maior mobilidade hidrogeológica aumentando assim o risco para a saúde humana (PEARLMAN et al., 1984; MAYER, 1999; ANBIA 2008).

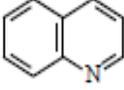
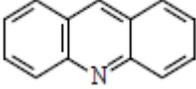
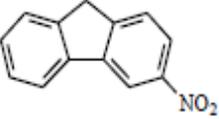
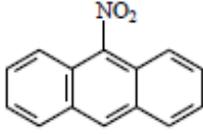
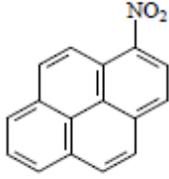
Estudos relatados por HO e colaboradores (1983) onde se investigava a mutagenicidade dos compostos nitrogenados de HPA observando a atividade do 1-amino pireno que quando comparado ao pireno, seu HPA precursor, sofria um aumento de 50 vezes mais em sua mutação (HO et al,1981).

Estipula-se que os nitroarenos contribuam com 20% da atividade mutagênica direta em ambientes atmosféricos urbanos (AREY et al., 1987).

As estruturas de alguns Nitro-HPA, seus valores de algumas constantes físico-química importantes para a compreensão do seu comportamento ambiental e de toxicidade são listados na tabela 3.

Quinolina 1-nitronaftaleno são Nitro-HPA derivados do Naftaleno onde, respectivamente, na posição 1, um carbono é substituído por um átomo de nitrogênio e um hidrogênio é substituído por um grupo nitro. Acridina é derivada do Antraceno, onde a inserção de um heteroátomo de nitrogênio ao anel aromático central leva a sua formação. Fluoreno e 1-nitropireno são, respectivamente, os precursores de 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno ambos originados pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo nitro. Dentre os compostos apresentados na tabela 2, 1-nitropireno e 2 nitrofluoreno são considerados os Nitro-HPA de maior importância carcinogênica (BARRETO, 2007).

Tabela 3: Nome, estrutura, fórmula molecular e características dos Nitro-HPA 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
Acridina		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,22	3,40	34,4
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

De acordo com o coeficiente de partição octanol-água (K<sub>ow</sub>), 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).

### 3.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS OXIGENADOS (Oxi-HPAS)

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Oxi-HPA) representam a classe dos compostos que contém um átomo de oxigênio na estrutura do HPA. Segundo Lundsedt e colaboradores (2007), os HPA oxigenados podem ser divididos em dois subgrupos: (i) Oxi-HPA que possuem um ou mais oxigênio carbonílico inserido na estrutura aromática, cetonas e quinolinas por exemplo; (ii) HPA hidroxilados em que um ou mais grupo hidroxila estão ligados aos anéis aromáticos.

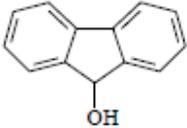
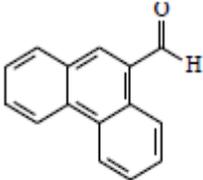
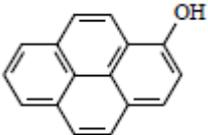
Com a inserção do oxigênio na estrutura do HPA precursor (na forma de grupo carbonílico ou hidroxílico) torna o Oxi-HPA mais polar em comparação ao seu HPA precursor o que lhe confere maior solubilidade em água. Estas moléculas apresentam pesos relativamente altos e uma menor volatilidade, assim, existe maior tendência a se dispersar no ambiente, principalmente sobre o material particulado (LUNDSTEDT, 2007; WALGRAEVE, 2010).

A toxicidade dos Oxi-HPA é definida como mutagênicos diretos, uma vez que não necessitam de nenhuma ativação metabólica prévia pelo organismo, tornando-os mais tóxicos que seu HPA precursor, já que estes requerem uma prévia ativação enzimática (YU, 2002).

Estes compostos são suspeitos de desregular o sistema endócrino (SIDHU et al., 2005). Ainda, segundo Lundstedt e colaboradores (2007) alguns dos Oxi-HPA, como quinonas, podem causar grave estresse oxidativo no interior das células, devido a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS - do inglês Reactive Oxygen Species) pela formação de macromoléculas celulares que podem ser oxidadas como lipídeos, proteínas e DNA.

A tabela 4 mostra as estruturas de alguns Oxi-HPA, bem como em destaque aqueles que são estudados neste trabalho. Além disto, a tabela traz informações sobre constantes físico-químicas que são relevantes para a compreensão do seu comportamento ambiental e toxicológico.

Tabela 4: Nome, estrutura, fórmula molecular e propriedades físico-química dos Oxi-HPA 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-hidroxifluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182,22	3,50	---
Fenantreno-9-carboxialdeído		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O	206,24	3,90	---
1-hidroxipireno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218,25	4,60	---

### 3.6 ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para denominar a ligação que ocorre de partículas sob uma superfície. Ao composto que é adsorvido dá-se o nome de adsorvato, e o adsorvente é o material onde ocorre a reação da adsorção. Existe também o processo inverso da adsorção, processo este é denominado dessorção. O processo de adsorção é amplamente utilizado em processos industriais, como processos catalíticos, por exemplo, e também utilizado para a remoção de poluentes em meios que estão contaminados (ATKINS e DE PAULA, 2002; QIU et al., 2009).

Este processo pode ser separado de duas maneiras, que maneiras baseiam-se no tipo de ligação que os átomos ou moléculas se ligam ao adsorvente. Quando as interações ocorrem via ligações de Van der Waals o processo é denominado fisiossorção, ou adsorção física. Neste caso as interações são fracas e de longo alcance, sendo assim não ocorre a formação de ligações químicas, mas sim interações dipolo-dipolo. O valor de energia liberada para que ocorra uma fisiossorção é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação da espécie. Valor de entalpia de adsorção ( $H_{ads}$ ) é geralmente encontrada na faixa de 20 kJ.mol<sup>-1</sup> (ATKINS e DE PAULA, 2002).

O outro processo descrito é o da quimiossorção, ou adsorção química. Neste caso, o adsorvato une-se à superfície do composto adsorvente por ligações químicas, que normalmente possuem caráter covalente, sendo que a acomodação do adsorvato propicia um número de coordenação máximo com o substrato, como ocorre a formação de ligação química os valores de  $H_{ads}$  serão mais elevados que o processo de fisiossorção, em torno de 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . É de grande importância saber que as substâncias quimicamente adsorvidas podem ser decompostas, em virtude de forças de valência dos átomos da superfície (ATKINS e DE PAULA, 2002).

A expressão da medida do recobrimento de uma superfície de adsorção é dada pelo grau de recobrimento ( $\theta$ ) (equação 1). Quando a representação da variação de  $\theta$  a uma temperatura constante é feita, obtém-se uma isoterma de adsorção. Existem diversos modelos matemáticos que tentam descrever as isotermas de adsorção, cada modelo destes tem como base diferentes visões dos processos, como o recobrimento em monocamada, múltiplas camadas, equivalência dos sítios de adsorção e diferentes hipóteses para a variação, seja linear ou logarítmica. Os modelos mais divulgados estão listados na tabela 5.

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 5: Comparação entre as características de algumas isotermas e suas respectivas equações

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

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

### 3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Tratando-se dos fenômenos de adsorção deve-se levar em conta aspectos termodinâmicos e cinéticos que ocorrem ao longo do processo a fim de obter melhores e maiores detalhes referente à performance e como se dá o mecanismo no curso da adsorção,

sendo que a performance cinética para um dado adsorvente é de extrema importância para diversos processos de monitoramento como, por exemplo, monitoramentos ambientais e ocupacionais a exposição de HPA e derivados. A análise cinética permite determinar a taxa de adsorção, a qual determina o tempo de acomodação necessária para a completa adsorção de certo substrato e, até mesmo, pode-se determinar a escala de um equipamento e adsorção (QIU et al., 2009).

Diversos modelos matemáticos vêm sendo propostos para a melhor descrição dos dados adsorptivos e aos processos cinéticos, sendo que podem ser classificados como modelos de reações adsorptivas e modelos de adsorção por difusão. Os modelos por difusão levam em conta a difusão através de um filme líquido que envolve as partículas do adsorvente, a difusão em líquido contidos nos poros e/ou através das paredes dos poros do adsorvente, e o equilíbrio de adsorção-dessorção do adsorvato nos sítios ativos. Em contrapartida, os modelos de reações adsorptivas originam-se da velocidade de reações químicas e baseiam-se no processo adsorptivo como um todo, não considerando os pontos mencionados no modelo de adsorção por difusão (QIU et al., 2009).

### 3.7.1 Ordem de reação

A equação de primeira-ordem, elaborada por Lagergren em 1898, pode ser considerada como sendo o primeiro modelo que trata da taxa de remoção de adsorção baseada na capacidade adsorptiva. A equação 2 mostra a maneira mais usual da equação que foi desenvolvida por Lagergren, sendo que  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) são, respectivamente, as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), e  $K_{p1}(\text{min}^{-1})$  é a constante de pseudo-primeira-ordem do modelo. Para a diferenciação das equações cinéticas baseadas na capacidade de sorção daquelas baseada na concentração da solução, a equação de Lagergren é denominada de equação de pseudo-primeira-ordem (VON MÜHLEN, 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad (\text{Equação 2})$$

No ano de 1995 foi apresentado o processo de adsorção de íons metálicos divalentes em turfa, assumiu-se que o processo se dava por cinética de segunda-ordem, tendo a quimissorção envolvendo a troca e compartilhamento de elétrons entre a turfa e os íons como

limitante para a taxa de adsorção. A equação 3 está representando a forma usual da equação de segunda-ordem, sendo que, similarmente à equação de primeira-ordem, é também chamada de equação de pseudo-primeira-ordem para distinguir entre as equações baseadas na capacidade adsortiva e as baseadas na concentração da solução. A constante de pseudo-segunda-ordem ( $k_{p2}$ , em  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) está relacionada com o valor da taxa inicial de adsorção ( $V_0$ , em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) como é mostrado na equação 4 (VON MÜHLEN, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$q_t^*$  : quantidade de HPA adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ), considerado o tempo próximo ao  $q$  de equilíbrio ( $q_e$ ).

$q$ : no tempo  $t$  (minutos)

$$V_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$k_2$  : constante de velocidade deste modelo ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Outra equação que nos permite um estudo mais aprofundado sobre o processo cinético de adsorção é a chamada equação de Elovich, que apresenta uma boa aplicabilidade para explicar a adsorção química de gases em sólidos. A partir de determinadas simplificações, a equação de Elovich assume a forma linear apresentada na equação 5, sendo  $q$  a quantidade de gás adsorvido no tempo  $t$ ,  $\alpha$  é a constante de desorção e  $\alpha$  a taxa inicial de adsorção (VON MÜHLEN, 2016).

$$q = \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log (t + t_0) - \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log t_0 \quad (\text{Equação 5})$$

### 3.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

É um grupo de técnicas multivariadas cuja finalidade principal é agregar objetos com base nas características que eles possuem. Esta técnica vem sendo chamada de análise Q, construção de tipologia, análise de classificação e taxonomia numérica. A análise de agrupamentos está prioritariamente interessada em agregar variáveis. Este tipo de análise classifica objetos de modo que cada um deles é semelhante aos outros no agrupamento com base no conjunto de características escolhidas. Os agrupamentos resultantes de objetos devem então exibir elevada homogeneidade interna e elevada heterogeneidade externa. Assim, se a classificação for bem-sucedida, os objetos dentro do agrupamento estarão próximos quando representados graficamente e os diferentes estarão distantes (HAIR, J.F. et al, 2009).

A variável estatística em análise de agrupamentos é determinada de maneira muito diferente do que ocorre em outras técnicas multivariadas. Esta análise é a única técnica multivariada que não se estima a variável estatística empiricamente, mas, em vez disso, usa a variável estatística como especificada pelo pesquisador (HAIR, J.F. et al, 2009).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MODELO CINÉTICO

A partir dos dados a respeito da capacidade adsorptiva ( $q$ ) obtidos experimentalmente por Colin, A.N. (2014) para os compostos em estudo nos diferentes adsorventes para as duas temperaturas, considerando o tempo de maior contato entre o adsorvente e o adsorvato determinou-se o modelo cinético que melhor se adequasse ao processo. Com o auxílio do programa estatístico Sigma plot, versão 10.0, testou-se os diferentes modelos matemáticos para a determinação da cinética de adsorção. Assim, o modelo cujo apresenta melhor coeficiente de correlação ( $r$ ) foi o escolhido para a determinação do modelo matemático cinético pelo qual determinou-se o valor da constante cinética ( $k$ ) do processo de adsorção.

Após a escolha do modelo cinético com melhor adequação calcula-se então o valor numérico para a constante de velocidade através das equações 2 ou 3 de acordo com aquele modelo que apresentou melhor correlação dos dados.

### 4.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Com o software Biostat 5.0 realizou-se a análise de agrupamento, esta análise tem por objetivo agrupar os indivíduos em conglomerados ou clusters, onde os conglomerados são identificados como grupos que compõem as amostras analisadas, afim de estabelecer a similaridade no processo de adsorção, comparando os N-HPA e Oxi-HPA frente aos diferentes adsorventes na temperatura de 20°C.

Para esta análise utilizou-se alguns parâmetros para representar graficamente os agrupamentos combinados. Os critérios escolhidos para estabelecer as semelhanças e diferenças no processo de adsorção dos Nitro-HPA e Oxi-HPA foram a capacidade adsorptiva obtidas teoricamente e experimentalmente por Colin, A.N. (2014) juntamente com a constante cinética de pseudo-segunda-ordem ( $k_2$ ) obtidas neste trabalho.

Desta maneira utilizou-se o método de medida da distância, esta medida representa similaridade com a proximidades de observações umas com as outras ao longo das variáveis de agrupamento. Neste caso foi utilizada a medida de distância euclidiana, que é a mais comumente utilizada, onde se baseia na medida do comprimento de um segmento de reta

desenhado entre dois objetos, quando representados graficamente. Outro parâmetro utilizado foi o método hierárquico de ligação completa, que é baseado na similaridade de agrupamentos em distância máxima entre as observações em cada grupamento formado, esse método é chamado assim pois todos os objetos em um grupamento são conectados uns com os outros a alguma distância máxima.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 MODELO CINÉTICO**

O parâmetro cinético de adsorção permite tirar informações a respeito de como ocorre o processo de adsorção, referindo-se à velocidade de recobrimento do material adsorvente pelo adsorvato e a ocorrência da reação sobre a resistência da transferência de massa imposta pelo sistema (VIDAL et al, 2011).

Neste trabalho estudaram-se diversos modelos cinéticos existentes a fim de adequar aquele que melhor obtivesse valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) entre os dados. Desta forma, o modelo de pseudo-segunda-ordem foi utilizado para determinação da constante cinética para a adsorção de moléculas de Nitro-HPA e Oxi-HPA em PEAD, EPU e XAD-2. A escolha deste modelo foi dada pois o mesmo apresenta uma boa correlação dos dados (tabelas 5 e 6) além de estarem de acordo com trabalhos envolvendo remoção de moléculas similares em solução aquosas por diferentes adsorventes.

#### **5.1.1 Cinética de adsorção para derivados de HPA nitrogenados (Nitro-HPA) e oxigenados (Oxi-HPA)**

O modelo de pseudo-segunda-ordem foi utilizado para avaliar a cinética de adsorção dos compostos Acridina, Nitroantraceno, Nitrofluoreno, Nitropireno e Quinolina nos adsorventes PEAD, EPU e XAD-2.

Este modelo foi utilizado no tratamento dos dados obtidos experimentalmente, via medida analítica por Colin, A.N. (2014) onde são correlacionados os dados teóricos, obtidos por análise estatística. Desta maneira, a partir de dados da capacidade adsorptiva  $q$ , obteve-se curvas de  $t/q$  versus  $t$  que são apresentados na figura 4.

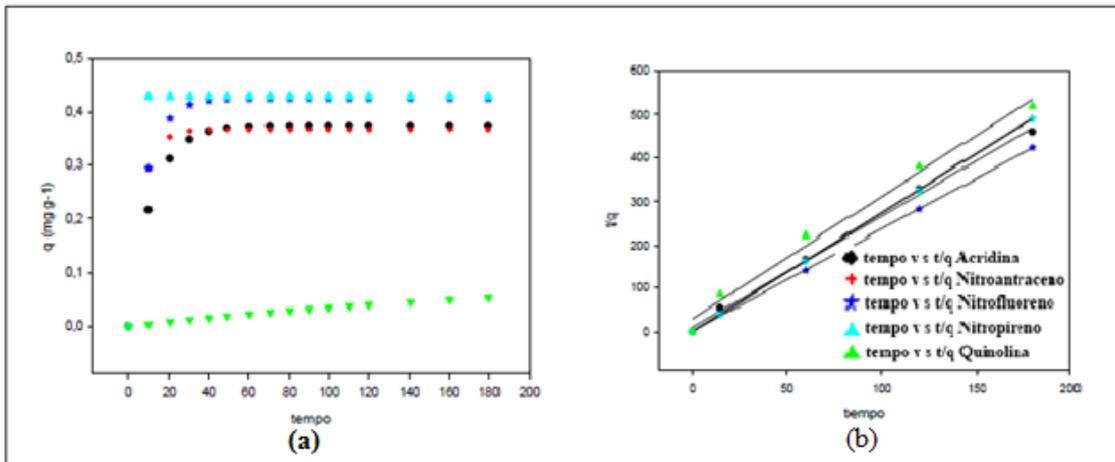


Figura 4: (a) Perfil da capacidade adsorptiva  $q$  versus tempo a 20°C.  
(b) Perfil cinético de pseudo-segunda-ordem  $t/q$  versus tempo a 20°C

Na figura 4 observa-se o perfil genérico das curvas referentes aos Nitro-HPA adsorvidos nos três diferentes substratos avaliados como adsorventes, a partir dos dados de capacidade adsorptiva  $q$ . Vale ressaltar que todas as curvas apresentam comportamento semelhante em relação à cinética de adsorção para ambos os compostos estudados, seja para os Nitro-HPA quanto para os Oxi-HPA. Além disso, a tabela 5 confirma a adequação do modelo de pseudo-segunda-ordem para a análise da cinética de adsorção dos substratos, uma vez que, em todos os casos o coeficiente de correlação ( $r$ ) apresenta valores próximos a 1. Observa-se também na mesma tabela que são apresentados os valores de coeficientes angulares e lineares utilizados para o cálculo da constante de pseudo-segunda-ordem ( $k_2$ ) pelas equações 4 e 5.

Na tabela 6 são apresentados os valores que foram utilizados para o cálculo da constante cinética ( $k_2$ ), bem como os valores de coeficiente de correlação ( $r$ ) e equações da reta para a adsorção dos adsorvatos nos diferentes adsorventes estudados nas temperaturas de 20 e 60 °C respectivamente.

Tabela 6: Parâmetros experimentais e cinéticos, obtidos mediante modelo de pseudo-segunda-ordem, para os NHPAs em estudo nos substratos PEAD, EPU e XAD-2. Considerando o maior tempo de contato HPA-adsorvente nas temperaturas de 20 e 60°C.

		20°C – 180 minutos					60°C – 180 minutos				
		Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>t</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Equação (t/q vs t)	R	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (Mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>t</sub> (Mg g <sup>-1</sup> )	Equação (t/q vs t)	r	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
PEAD	Acridina	0,13	0,14	7,2844x+113,0917	0,9986	0,47	0,01	6,7E-3	147,5x- 13,99	0,8414	-
	Nitroantraceno	0,37	0,37	2,6732x + 8,8051	1,0000	0,81	0,38	0,38	2,5918x+ 12,89	0,9982	0,52
	Nitrofluoreno	0,32	0,32	3,1387x + 7,0185	0,9999	1,40	0,38	0,38	2,5785x+ 6,3729	0,9984	1,04
	Nitropireno	0,44	0,44	2,2814x + 2,4973	1,0000	2,10	0,39	0,39	2,5441x+ 4,5079	0,9998	1,44
	Quinolina	0,05	0,05	17,2650x + 844,83	0,9945	0,35	0,05	0,04	22,6422x+ 282,924	0,9904	-
EPU	Acridina	0,26	0,26	3,8653x+ 4,3225	0,9999	3,46	0,25	0,25	3,9626x+13,0438	0,9985	1,20
	Nitroantraceno	0,45	0,45	2,2059x+ 0,6091	1,0000	8,00	0,43	0,43	2,3025x+0,0717	0,9999	74
	Nitrofluoreno	0,43	0,43	2,3061x + 1,2474	1,0000	4,26	0,39	0,39	2,5499x+1,4120	0,9999	4,60
	Nitropireno	0,37	0,37	2,6903x- 4,2e <sup>-22</sup>	1,0000	1,72e <sup>-22</sup>	0,39	0,39	2,5835x-0,4727	0,9999	14,11
	Quinolina	0,12	0,11	8,5321x + 98,4191	0,9806	0,74	0,04	0,04	22,0947x+385,143	0,9811	1,26
XAD-2	Acridina	0,39	0,39	2,5456x + 10,9007	0,9986	0,59	0,33	0,33	2,9675x+9,7809	0,9995	0,90
	Nitroantraceno	0,37	0,36	2,7260x+ 1,4892	1,0000	4,98	0,35	0,35	2,8761x+1,2559	1,0000	1,25
	Nitrofluoreno	0,43	0,43	2,3338x + 2,7918	0,9999	1,95	0,46	0,46	2,1475x+1,4325	1,0000	3,2
	Nitropireno	0,37	0,37	2,7221x + 0,1800	1,0000	41,16	0,44	0,44	2,2757x+1,5835	1,0000	3,27
	Quinolina	0,35	0,35	2,8086x + 30,4988	0,9945	0,26	0,38	0,38	2,6224x+0,4820	1,0000	14,26

Na tabela 6 pode-se observar a variação da constante cinética ( $k_2$ ) com a mudança de temperatura de 20°C para 60°C em relação aos três adsorventes e aos cinco Nitro-HPA estudados. Analisando estes dados vê-se que, com o aumento da temperatura, o valor de  $k_2$  diminui discretamente para o nitroantraceno, nitrofluoreno e nitropireno quando colocados frente ao adsorvente PEAD, demonstrando um comportamento padrão para os adsorvatos em relação a um mesmo adsorvente, mesmo que, por fatores experimentais não se possa determinar o valor de  $k_2$  para acridina e quinolina à temperatura de 60°C.

Já para o nitrofluoreno e quinolina houve o aumento de  $k_2$  com o aumento da temperatura para os adsorventes EPU e XAD-2, aumento este mais pronunciado no caso da quinolina. Para o caso do nitropireno houve uma drástica queda no valor de  $k_2$  quando relacionado aos adsorventes EPU e XAD-2 evidenciando que à temperatura mais baixa o sistema entra em equilíbrio tendo sua cinética diminuída com o gradativo aumento da temperatura.

Analisando o Nitro-HPA acridina observa-se que o mesmo obteve uma diminuição no valor de  $k_2$  para o adsorvente EPU a respeito ao aumento de temperatura e um discreto acréscimo neste valor quando posto frente a XAD-2 demonstrando assim comportamento distinto de outros compostos analisados devido a interações do substrato com o adsorvente. Ainda a respeito dos adsorventes EPU e XAD-2, o composto nitroantraceno demonstra comportamento distinto dos outros Nitro-HPA estudados, uma vez que se vê um amplo aumento de  $k_2$  com o aumento de temperatura para o sistema nitroantraceno-EPU e um leve queda neste valor para o sistema nitroantraceno-XAD.

Já a tabela 7 nos fornece os dados a respeito da adsorção dos Oxi-HPA quando colocados em contato com os adsorventes PEAD, EPU e XAD-2. Pode-se observar que para o 1-hidroxipireno há a diminuição no valor de  $k_2$  quando se tem o aumento na temperatura, comportamento este que é visto para todos os adsorventes. Para o 2-hidroxifluoreno, quando se varia a temperatura de 20 para 60°C há a queda do valor da constante cinética nos adsorventes EPU e XAD-2, já quando correlacionado ao PEAD o mesmo composto apresenta o considerável aumento no valor de  $k_2$ . O composto fenantreno-9-carboxialdeído quando colocado frente aos adsorventes PEAD e XAD-2 aumentando-se a temperatura demonstra uma diminuição nos valores de  $k_2$ , em parte para o adsorvente EPU o mesmo apresenta um aumento relevante no valor da constante cinética de pseudo-segunda-ordem.

Tabela 7: Parâmetros experimentais e cinéticos, obtidos mediante modelo de pseudo-segunda-ordem, para os Oxi-HPA em estudo nos substratos PEAD, EPU e XAD-2. Considerando o maior tempo de contato HPA-adsorvente nas temperaturas de 20 e 60°C.

Adsorvente	O-HPA	20°C – 180 minutos					60°C – 180 minutos				
		$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Equação (t/q vs t)	r	$k_2$ ( $\frac{\text{g}}{\text{mg}^1 \cdot \text{min}^{-1}}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Equação (t/q vs t)	r	$k_2$ ( $\frac{\text{g}}{\text{mg}^1 \cdot \text{min}^{-1}}$ )
PEAD	1-hidróxipireno	0,31	0,32	$3,20x + 7,86$	0,999	1,30	0,22	0,23	$4,35x + 27,65$	0,998	0,68
	2-hidróxifluoreno	$1,13e^{-04}$	$1,09e^{-04}$	$9169,67x + 35460,38$	0,993	2371,1767	$2,22e^{-05}$	$1,98e^{-5}$	$50459,2x + 281261,68$	0,948	9052,5
	9-fenantrenocarboxialdeido	0,3447	0,3458	$2,90x + 4,75$	0,999	1,76	0,2838	0,2870	$3,48x + 12,06$	0,999	1,006
EPU	1-hidróxipireno	0,3722	0,3722	$2,69x - 0,42$	1,000	17,2856	0,4433	0,4384	$2,28x + 5,01$	0,9988	1,03
	2-hidróxifluoreno	$3,62e^{-04}$	$3,62e^{-04}$	$2760,1x - 6,98e^{-17}$	1,000	$1,09e^{+23}$	$3,25e^{-04}$	$3,28e^{-04}$	$3041,73x + 7143,9$	0,9996	1295,1070
	9-fenantrenocarboxialdeido	0,4022	0,4039	$2,47x + 1,63$	1,000	3,75	0,3329	0,3338	$2,99Xx + 0,59$	1,0000	15,19
XAD-2	1-hidróxipireno	0,4398	0,4397	$2,27X - 1,39e^{-22}$	1,000	3,72e22	0,4367	0,4367	$2,29x + 1,43e^{-14}$	1,0000	3,65e14
	2-hidróxifluoreno	$3,58e^{-04}$	$3,6e^{-04}$	$2752,2x - 10088,1$	0,999	750,78	$3,80e^{-04}$	$3,9e^{-04}$	$2559,4x + 14397,6$	0,9986	454,971
	9-fenantrenocarboxialdeido	0,4035	0,4060	$2,46x + 2,33$	0,999	2,60	0,3887	0,3926	$2,55x + 7,93$	0,9994	0,82

De acordo com Silva Junior (2013) o aumento da temperatura resulta de um modo geral no aumento da remoção dos HPA em fase aquosa, além disso, Colin, A.N. (2014) também constatou que o aumento na temperatura de 20°C para 60°C apresenta uma melhor remoção de Nitro-HPA para os adsorventes XAD-2, PEAD e EPU.

De maneira geral, observa-se que a constante  $k_2$  é influenciada pelo fator temperatura e o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem sugere ser adequado para descrever a maioria dos processos de adsorção em questão. De acordo com a literatura, este modelo pode estar relacionado com o fenômeno de adsorção do tipo químico (HO & McKAY, 1998; HO, 1999). Porém, somente mediante estudos mais específicos a respeito da adsorção será possível identificar o estágio que controla o processo.

## 5.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Ao realizar a análise de conglomerados busca-se agrupar os Nitro-HPA e Oxi-HPA em clusters, uma vez que estes clusters são identificados como grupos que apresentam certo padrão de comportamento, ou seja, as unidades de um grupo apresentam muitas semelhanças entre si e diferenças em relação à unidade dos demais grupos. A análise é realizada segundo alguns critérios de dados obtidos dos procedimentos, os quais foram selecionados afim de estabelecer um comportamento padrão no fenômeno de adsorção quando postos em contato com os adsorventes nas respectivas temperaturas.

As análises de comportamento foram avaliadas na temperatura de estudo de 20°C e são apresentadas na figura 5.

Na figura 5 é mostrado o dendograma onde são comparados os Nitro e Oxi-HPA no sistema de adsorção comparando os adsorventes EPU, PEAD e XAD-2 na temperatura de 20°C. No item *a* é apresentado os adsorvatos frente a EPU onde vê-se a formação de três grupamentos distintos: primeiro grupamento mostra a similaridade dos compostos acridina, nitroantraceno, nitrofluoreno, fenatreno-9-carboxialdeído e nitropireno; já o segundo grupamento destaca-se apenas o 1-hidroxipireno demonstrando sua discrepância em relação aos demais; o terceiro bloco apresenta os compostos quinolina e 2-hidroxifluoreno mostrando similaridade entre si, porém distanciamento de padrão em relação aos outros. O item *b* mostra o comportamento dos adsorvatos adsorvidos ao PEAD, demonstrando novamente a formação de três blocos: num primeiro grupamento mostra-se os compostos acridina e quinolina com

padrões equivalentes; no segundo bloco vê-se o 2-hidroxi fluoreno com comportamentos distinto dos outros; e o terceiro grupo observa-se o restante dos adsorvatos apresentando leve semelhanças entre si. Por fim o item *c* destaca a semelhança estatística entre os compostos quando colocados em contato com o adsorvente XAD-2, onde se evidenciam os compostos 2-nitrofluoreno e nitropireno quanto ao restante dos compostos que se equiparam entre si.

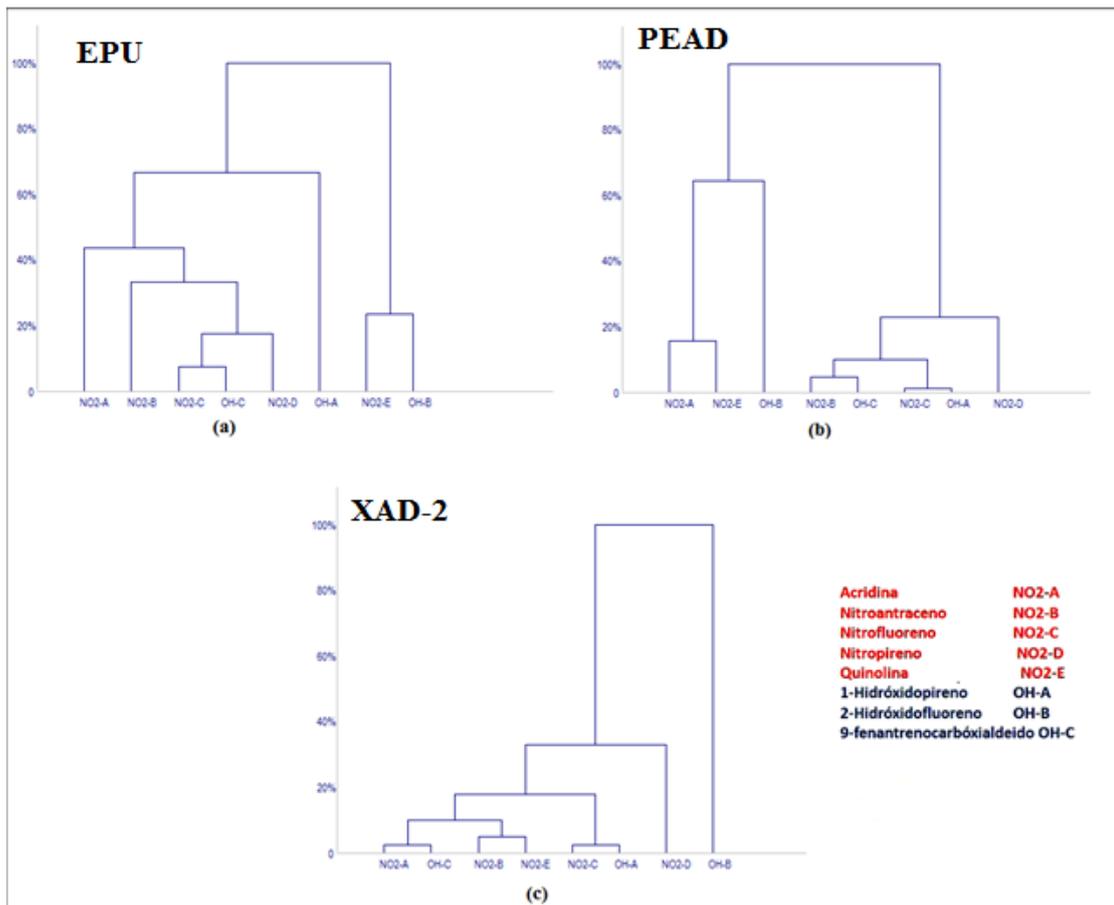


Figura 5: Dendrograma mostrando o grau de similaridade entre os adsorvatos para cada adsorvente. (a) EPU, (b) PEAD e (c) XAD-2 a 20°C.

O quadro 1 apresenta as observações feitas a respeito da figura acima, bem como a ordem de similaridade estatísticas dos compostos.

Adsorvente	Observações
EPU	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formação de três grupos</li> <li>- 1º Grupo: acridina, nitroantraceno, nitrofluoreno, fenatreno-9-carboxialdeído e nitropireno;</li> <li>- 2º Grupo: 1-hidroxipireno;</li> <li>- 3º Grupo: quinolina e 2-hidroxifluoreno;</li> <li>- Ordem de similaridade: 1-hidroxipireno &gt; (nitropireno/2-hidroxifluoreno) &gt; acridina &gt; nitroantraceno &gt; nitropireno &gt; (nitrofluoreno/fenantreno-9-carboxialdeído).</li> </ul>
PEAD	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formação de 3 grupos</li> <li>- 1º Grupo: acridina e quinolina;</li> <li>- 2º Grupo: 2-hidroxifluoreno;</li> <li>- 3º Grupo: nitroantraceno, nitrofluoreno, fenatreno-9-carboxialdeído, nitropireno e 1-hidroxipireno.</li> <li>- Ordem de similaridade: 2-hidroxipireno &gt; nitropireno &gt; (acridina/quinolina) &gt; (nitroantraceno/fenantreno-9-carboxialdeído) &gt; (nitrofluoreno/1-hidroxipireno).</li> </ul>
XAD-2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formação de 4 grupos</li> <li>-1º Grupo: acridina, fenatreno-9-carboxialdeído, nitroantraceno, quinolina, nitrofluoreno, 1-hidroxipireno</li> <li>-2º Grupo: nitropireno</li> <li>-3º Grupo: 2-hidroxipireno</li> <li>- Ordem de similaridade: 2-hidroxifluoreno &gt;&gt; nitropireno &gt; (nitroantraceno/quinola) &gt; (acridina/fenantreno-9-carboxialdeído/nitropireno/acridina)</li> </ul>

Quadro 1: Considerações a respeito da análise de agrupamento

A análise de aglomerados permite observar a similaridade ou diferenças dos compostos comparados entre si. O foco desta análise é a comparação dos Nitro-HPA e Oxi-HPA com base nas variáveis e não na estimação desta em si, se tornando a definição da

variável estatística realizada pelo pesquisador como a escolha dos parâmetros a serem postos frente uns aos outros.

Existem alguns cuidados que devem ser tomados quando se trata deste tipo de análise, uma vez que a análise por agrupamentos não tem base estatística sobre a qual possa esboçar interferências de uma das amostras em relação a população e muitos estudos a classificam apenas como uma técnica exploratória. Outro aspecto é que a análise de agrupamentos sempre criará agrupamentos independentemente da existência real de alguma estrutura nos dados. Ademais, a solução de agrupamentos não é generalizável, pois é totalmente dependente das variáveis usadas como base para a medida de similaridade (HAIR, J.F. et al, 2009).

## 6. CONCLUSÃO

- Fez-se uma revisão da bibliografia a respeito dos compostos estudados obtendo-se maior conhecimento a respeito de sua toxicidade e capacidade como poluentes ambientais.
- Estudou-se os diferentes modelos cinéticos a respeito da adsorção de Nitro-HPA e Oxi-HPA nos diferentes adsorventes. O modelo de pseudo-segunda-ordem mostrou melhor adequação para o processo, pois apresentou melhor correlação dos dados, apresentou valores de  $q$  calculados que coincidem com os valores obtidos experimentalmente e vai de encontro com o disposto na literatura.
- A análise de agrupamento demonstrou ser uma técnica adequada para se estabelecer um comportamento padrão para a similaridade nas características da adsorção.
- Para estudos futuros é necessária a realização de procedimentos em outras temperaturas para que sejam obtidos dados a respeito de energia de ativação ( $E_a$ ) e cálculo de entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) quando se deseja estabelecer um mecanismo de adsorção, seja um comportamento de quimiossorção ou fisisorção, além de confirmar os resultados obtidos através das isotermas de adsorção.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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, n 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, n 1163, pp. 219 – 227, 2007.

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

CAVALCANTE Jr., C.L.; "Separação de mistura por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial", **Tese (Prof Titular)** - Universidade Federal do Ceará, 1998.

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.

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

DE LUCA, G. et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v.50, p. 1223-1232, 2005.

De LUNA, F.M.T. "Estudo de adsorção de poliaromáticos em materiais porosos", **Dissertação (mestrado em engenharia química)** - Universidade Federal do Ceará, 2007.

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

HAIR, J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. **Análise multivariada de dados**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 428 p.

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

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.

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

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

LOPES, W.A; ANDRADE, J.B., “Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera”, **Química Nova**, Vol. 19, n 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**, N° 36, 475 – 485, 2007.

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.

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

NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health, “Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt”, **DHHS (NIOSH)**, N° 2011 –110, 2000.

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.

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

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, n 10, pp. 1601 – 1608, 1985.

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

RAVIANDRA, K; SOKHI, R; GRIEKEN, R.V. **Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution emission factors and regulation. Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

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

SIDHU, S., "Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions", **Atmospheric Environment**, Vol. 39, n 5, pp 801 – 811, 2005.

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. et al., **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 272, p. 89-104, 2006.

US-EPA - United States Environmental Protection Agency. Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs): **PAH Mixtures**, 2003.

VASCONCELLOS, C.P. et al., "Determinação dos Hidrocarbonetos Saturados e Policíclicos Aromáticos Presentes no Material Particulado da Atmosfera Amazônica", **Química Nova**, n 21, pp. 385 – 393, 1998.

VIDAL, C.B. et al. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica". **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 466 – 473, 2011.

VON MÜHLEN, L. "Investigação espectrométrica da transferência Gás-Sólido envolvendo Naftaleno, Antraceno e Criseno em XAD-2, EPU e Sílica", **Dissertação de mestrado**-Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

WALGRAEVE, C. et al., "Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence", **Atmospheric Environment**, Ghent, n 44, pp 1831 – 1846, 2010.

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

YU, H., “Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity”, *Journal of Environmental Science and Health C*, Vol. 20, pp. 149 – 183, 2002.

YUNKER, M.B. et al. “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”. ***Organic Geochemistry***, v. 33, p. 489-515, 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, n 45, pp. 2515 – 2521, 2011.