

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

Fábio Vieira da Silva Junior

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE, ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA
ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

Santa Maria, RS, Brasil

2018

Fábio Vieira da Silva Junior

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE,
ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA ADSORÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS, Brasil

2018

Silva Junior, Fábio

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS / Fábio Silva Junior.- 2018.

110 p.; 30 cm

Orientador: Marcelo Barcellos da Rosa

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2018

1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos 2. Adsorção
3. Cinética 4. Isoterma I. Barcellos da Rosa, Marcelo
II. Título.

Fábio Vieira da Silva Junior

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE,
ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA ADSORÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Química**.

Aprovado em 10/08/2018



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



Gláucia Oliveira Islabão, Dr^a. (IFFar) - Parecer



Giancarlo Zuchetto Belmonte, Dr. (IFFar) - Parecer



Marcos Antônio Villetti, Dr. (UFSM)



Ionara Regina Pizzutti, Dr^a. (UFSM)

Santa Maria, RS, Brasil

2018

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Marcelo Barcellos da Rosa, meus sinceros agradecimentos pela orientação, apoio, confiança e amizade nesses anos de trabalho;

Aos professore(a)s: Dr. Paulo Cícero do Nascimento, Dr^a. Denise Bohrer, Dr^a Denise de Castro Bertagnolli e Dr. Marcos Antonio Villetti, pelas colaborações na qualificação para defesa da tese;

Aos professore(a)s: Dr^a. Gláucia Oliveira Islabão, Dr. Giancarlo Zuchetto Belmonte, Dr^a. Ionara Regina Pizzutti e Dr. Marcos Antonio Villetti, pelas colaborações na defesa da tese;

Aos colegas Lucas e Hércules, pelo incentivo, auxílio e aprendizado. Obrigado pela torcida;

A todos os demais colegas, pela convivência e apoio;

Ao Instituto Federal Farroupilha – Campus Alegrete, por oportunizar as adequações em meus horários de trabalho, que permitiram a conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas do Campus Alegrete: obrigado pela compreensão e incentivo;

Aos meus pais, por entenderem meus longos momentos de ausência, pelo incentivo constante e auxílio, e por acreditarem em mim;

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de cursar o doutorado, a mim oferecida.

RESUMO

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

AUTOR: Fábio Vieira da Silva Junior

ORIENTADOR: Marcelo Barcellos da Rosa

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são compostos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias podem ser encontradas no meio ambiente e sua contaminação pode levar a riscos à saúde. Para o monitoramento ambiental e biológico dos HPA, pode ser utilizada a amostragem passiva ou ativa constituída por um material adsorvente. Neste trabalho, polietileno de alta densidade (PEAD) e espuma de poliuretano (EPU) foram comparados com Amberlite XAD[®]-2 para adsorção de naftaleno (NAP), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FLN), fenantreno (PHE), antraceno (ANT) e criseno (CHR). A adsorção de HPA nestes materiais foi estudada usando espectrofotometria UV-vis. Os experimentos foram realizados em batelada e a quantidade de HPA adsorvida durante o tempo foi obtida a partir da concentração destes compostos em solução em relação à concentração inicial. O efeito do modificador químico, quantidade de adsorvente e a capacidade de adsorção foram estudados. Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula foram aplicados. Experimentos de adsorção em temperatura constante forneceram dados para aplicação das isotermas de Langmuir e Freundlich. A análise de agrupamento hierárquico (HCA) foi utilizada como ferramenta quimiométrica para avaliar as semelhanças e diferenças do comportamento de adsorção dos HPA entre os adsorventes. Ao reduzir a quantidade dos adsorventes para 0,1 g, nenhuma mudança significativa foi observada, permanecendo acima de 90% a adsorção dos HPA, com exceção do criseno. Dois comportamentos foram observados para a capacidade de adsorção na faixa de 0 a 180 min. De 0 a 60 min, altas taxas foram encontradas e entre 60 e 180 min, pouca variação foi observada. O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem se aplica aos HPA com exceção do naftaleno. As isotermas de Langmuir apresentaram perfis favoráveis para adsorção de naftaleno e antraceno em PEAD e EPU e criseno em EPU e XAD-2. A adsorção de acenaftileno, acenafteno e criseno em PEAD apresentou melhores correlações com o modelo de Freundlich. Os resultados permitem concluir que as porcentagens de adsorção permaneceram constantes ao reduzir a massa dos adsorventes, com exceção do criseno. As isotermas apresentaram formas favoráveis, a partir do HCA a separação dos diferentes grupos possibilitou verificar as semelhanças e diferenças entre os adsorventes. PEAD e EPU são materiais de fácil acesso, baixo custo e operação que podem ser adaptados e testados para uso em amostradores de adsorção.

Palavras chaves: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, adsorção, cinética, isoterma.

ABSTRACT

COMPARISON OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE, POLYURETANE FOAM AND AMBERLITE XAD-2 FOR ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN AQUEOUS MEDIUM

AUTHOR: Fábio Vieira da Silva Junior

ADVISOR: Marcelo Barcellos da Rosa

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are compounds that present two or more condensed aromatic rings. These substances can be found in the environment, and its contamination could lead to health risks. For environmental and biological monitoring of PAH passive or active sampling could be used containing an adsorbent material. In this work, high density polyethylene (HDPE) and polyurethane foam (PUF) were compared to Amberlite XAD[®]-2 for adsorption of naphthalene (NAP), acenaphthylene (ACY), acenaphthene (ACE), Fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), and chrysene (CHR). The adsorption of PAH in these materials were studied using UV-vis spectrophotometry. The experiments were performed in batches and the amount of PAH adsorbed during the time was obtained from the concentration of these compounds in solution in relation to the initial concentration. The effect of chemical modifier, amount of adsorbent, and the adsorption capacity were studied. Kinetic models of pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion were applied. Adsorption experiments at constant temperature provided data for application of *Langmuir* and *Freundlich* isotherm models. Hierarchical cluster analysis (HCA) was used as a chemometric tool to evaluate the similarities and differences of PAH adsorption behaviour among adsorbents. If the amount of adsorbents is reduced to 0.1 g no significant change was observed with adsorption of more than 90% of PAH, with exception of chrysene. Two behaviours were observed for adsorption capacity within the range from 0 to 180 min. From 0 to 60 min high rates were found and between 60 and 180 min low variation was observed. The pseudo second order kinetic model was applied to PAH with exception of naphthalene. The isotherms (Langmuir) presented favorable profiles for adsorption of naphthalene and anthracene in HDPE and PUF and chrysene in PUF and XAD-2. The adsorption of acenaphthylene, acenaphthene and chrysene in HDPE presented better correlations with Freundlich model. The isotherms presented favorable forms and the adsorption remained constant for the reduction of adsorbents amount, with the exception for chrysene. Using HCA similarities and differences among adsorbents were observed, with separation in different groups. HDPE and PUF could be considered as promising adsorbents due to their availability, low cost and facile adaptation and evaluation in adsorption sampling devices.

Palavras chaves: Polycyclic aromatic hydrocarbons, adsorption, kinetics, isotherm.

LISTA DE TABELAS

Revisão Bibliográfica

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPA.....	20
Tabela 2 - Classificação dos HPA de acordo com sua mutagenicidade e carcinogenicidade.....	28
Tabela 3 - Limites de exposição ocupacional.....	29
Tabela 4 - Diferenças básicas entre fisissorção e quimissorção.....	36
Tabela 5 - Adsorventes para remoção de HPA em meio aquoso.....	38
Tabela 6 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	49

Artigo

Tabela 1 - Limites de exposição ocupacional.....	58
Tabela 2 - Estrutura, massa molar, coeficiente de partição, número de elétrons π , área de superfície e volume molecular dos HPA.....	60
Tabela 3 - Comprimentos de onda de máxima absorção e absortividade molar para os HPA estudados.....	62
Tabela 4 - Valores de q_{eexp} ; q_{ecalc} ; K_2 ; C e coeficientes de determinação dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris.....	72
Tabela 5 - Porcentagens de remoção no tempo de máxima adsorção dos HPA, entre as três fases avaliadas.....	74

Discussão

Tabela 7- Parâmetros de Langmuir (L) e Freundlich (F) - isotermas de adsorção.....	87
Tabela 8 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich, adsorção de HPAs em diferentes adsorventes.....	90

LISTAS DE FIGURAS

Revisão Bibliográfica

Figura 1 - Estruturas dos 16 HPA prioritários	17
Figura 2 - Rota esquemática de formação de HPA por meio de pirólise..	18
Figura 3 - Distribuição dos HPA na atmosfera.....	23
Figura 4 - Nitração do pireno em reações com N_2O_5 ou $NO_2^+NO_3$	24
Figura 5 - Região de baía dos HPA.....	25
Figura 6 - Ativação metabólica do B[a]P.....	26
Figura 7 - Representação amostrador de Adsorção.....	31
Figura 8 - Processos de adsorção e absorção.....	33
Figura 9 - Difusão intrapartícula em dois estágios.....	45
Figura 10 - Isotermas de adsorção.....	46
Figura 11 - Classificação das isotermas, segundo Giles.....	47

Artigo

Figura 1- Esquema em batelada utilizado nos experimentos de adsorção dos 7 HPA, adsorventes PEAD, EPU e XAD-2.....	63
Figura 2 - Influência do modificador orgânico. (a) PEAD, (b) EPU, Concentração das soluções individuais de ANT e CHR: 3,0 mg/L; volume:25 mL; tempo de remoção 120 minutos, temperatura: 20°C.....	66
Figura 3 - Porcentagens de remoção para os HPA em que ocorreram diferenças ao variar a massa dos três adsorventes de 0,1 para 0,5 g.....	68
Figura 4 - a, b, c - Capacidade de adsorção do PEAD (a), EPU (b) e XAD-2 (c) em função do tempo (solução:25 mL - 3 mg L ⁻¹ em 10% v / v de acetonitrila; 0,1g de adsorvente a 20°C).....	70
Figura 5 - Gráfico q vs t ^{1/2} para o naftaleno em PEAD.....	74

Discussão

Figura 12 - a-i: - Isotermas de adsorção dos HPA: (a, b) – naftaleno em PEAD e EPU; (c) - acenaftileno em PEAD; (d) – acenafteno em PEAD; (e, f) - antraceno (PEAD e EPU); (g, h, i) – criseno em PEAD, EPU e XAD-2. volume das soluções: 25 mL em 10% de acetonitrila, tempo de contato 180 minutos, massa de adsorvente: 0,1 g.....	82
Figura 13 - Dendogramas resultantes da análise de agrupamentos aplicada aos dados cinéticos de adsorçãodos 7 HPA em PEAD, EPU e XAD-2.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACE - Acenafteno
ACGIH - *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
ACY - Acenaftileno
ANT - Antraceno
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATSDR - Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)
B[a]P - Benzo[a]Pireno
BPDE - Benzo[a]Pireno-7,8-diol-9,10-epóxido
C - Constante relacionada a resistência à difusão intrapartícula (mg g^{-1})
C_e- Concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (mg L^{-1})
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
C_f: - Concentração final do HPA em solução após remoção (mg L^{-1})
CHR - Criseno
C_i- Concentração inicial do HPA (solução de trabalho mgL^{-1})
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPY - Enzimas citocromo P 450
DNA - Ácido desoxirribonucleico
EPU - Espuma de poliuretano
ε - Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
F - Parâmetros de Freundlich
FLN - Fluoreno
HCA - Análise de Agrupamento Hierárquico (*Hierarchical Clusters Analysis*)
HMW – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alta massa molecular
HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High performance liquid chromatography*)
IARC - Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer*)
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
k₁ - Constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (min^{-1})
K₂- Constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_F- Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção
K_L- Constante de Langmuir – constante de equilíbrio do processo de adsorção (L mg^{-1})
K_{oa} - Coeficiente de partição octanol-ar
K_{ow} - Coeficiente de partição octanol-água
k_p- Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
L - Parâmetros de Langmuir
LMW - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de baixa massa molecular

m - Massa (g)
n - Constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
NAP - Naftaleno
NIOSH - Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (*National Institute for Occupational Safety and Health*)
OSHA - Administração de saúde e segurança ocupacional no trabalho (*Occupational Safety and Health Administration*)
PEAD - Polietileno de alta densidade
pH - Potencial Hidrogeniônico
PHE - Fenantreno
POP's - Poluentes Orgânicos Persistentes
PTFE - Politetrafluoretileno (teflon)
 q_e - Quantidade de adsorvato (HPA) retida por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
 $q_{e\text{calc}}$ - Capacidade de equilíbrio do adsorvente calculada a partir do modelo proposto (mg g^{-1})
 $q_{e\text{exp}}$ - Capacidade de equilíbrio do adsorvente, obtida de dados experimentais (mg g^{-1})
 $q_{\text{máx}}$ - Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) – constante de Langmuir
 q_t - Quantidade de adsorvato (HPA) retida por grama do adsovente no tempo t, (mg g^{-1}).
r - Coeficiente de correlação
R% - Porcentagem de remoção dos HPA
 r^2 - Coeficiente de determinação
 R_L - Fator de separação adimensional de Langmuir
RNA - Ácido ribonucléico
SN1 - Reação de substituição nucleofílica monomolecular
T - Temperatura (K ou °C)
t – Tempo (s, min. ou h)
US - EPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*).
UV - Ultravioleta
UV-VIS - Ultravioleta e visível
V -Volume da solução (L ou mL)
WHO -*World Health Organization*
 χ^2 – Teste não linear Qui-quadrado
XAD-2 - Amberlite XAD[®]-2
 λ - Comprimento de onda (em nm)
 π - Elétrons de Ligação pi
 ΔG - Variação de energia livre de Gibbs
 ΔH - Variação de entalpia
 ΔS - Variação de entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	15
2.1.1 Aspectos gerais	15
2.1.2 Formação	17
2.1.3 Propriedades Físico-Químicas	19
2.1.4 Distribuição ambiental	21
2.1.5 Toxicidade	24
2.1.6 Valores de Referência - Ocupacionais e Ambientais	28
2.1.7 Monitoramento de Exposição aos HPA	29
2.1.7.1 Biomonitoramento	30
2.1.7.2 Amostradores de Adsorção	30
2.2 ADSORÇÃO	31
2.2.1 Adsorção Física e Química	35
2.2.2 Fatores que Influenciam a Adsorção	36
2.2.3 Adsorção de HPA no Meio Aquoso	37
2.2.4 Mecanismos de Adsorção	39
2.2.4.1 Cinética de adsorção	40
2.2.4.1.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira-Ordem.....	41
2.2.4.1.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda-Ordem.....	43
2.2.4.1.3 Modelo de Difusão Intrapartícula	44
2.2.4.2 Isotermas de Adsorção.....	45
2.2.4.2.1 Modelo de Langmuir	48
2.2.4.2.2 Modelo de Freundlich	49
2.3 QUIMIOMETRIA.....	51
2.3.1 Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)	52
3 OBJETIVOS	55

3.1 Objetivo Geral	55
3.2 Objetivos específicos.....	55
4 ARTIGO	56
1 INTRODUÇÃO	57
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.2.1 Soluções, Solventes e Padrões	60
4.2.2 Preparo dos Adsorventes	61
4.2.3 Soluções de Trabalho e Instrumentação	61
4.2.4 Experimento de Adsorção	62
4.2.5 Estudos Cinéticos.....	64
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.3.1 Influência do modificador orgânico	65
4.3.2 Quantidade de adsorvente	67
4.3.3 Capacidade de adsorção.....	69
4.3.4 Cinética de sorção	72
4.3.5 Estudos comparativos	74
4.4 Conclusões.....	75
4.5. Referências.....	76
5 DISCUSSÃO	82
5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	82
5.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS HIERÁRQUICO - HCA.....	91
6 CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são moléculas orgânicas estáveis constituídas por anéis aromáticos fundidos. Uma de suas principais fontes é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, tendo ampla distribuição ambiental. A complexidade e a composição das misturas de HPA encontradas no meio ambiente dependem de suas fontes emissoras. Os HPA são onipresentes no ar, água, solo e sedimentos, onde são encontrados em concentrações da ordem de nanogramas ou microgramas, sendo um dos poluentes ambientais mais difundidos. Devido às suas propriedades físico-químicas, principalmente os HPA de quatro ou mais anéis aromáticos, são difíceis de se degradarem tendendo ao acúmulo nos diferentes compartimentos ambientais (NETTO et al., 2000, COTTA et al., 2009; TRAN-DUC et al., 2010; MENG et al., 2016). Ao serem emitidos durante a combustão, os mais pesados são rapidamente condensados e adsorvidos em material particulado, como por exemplo, adsorvidos pelas partículas de fuligem. Os mais voláteis permanecem por mais tempo na fase gasosa, e sua distribuição nesta fase é sensível às variações, como a temperatura, havendo desta forma diferentes razões de distribuição na fase gasosa e no material particulado atmosférico. Partículas pequenas tem longo tempo de residência na atmosfera, podendo se estender por semanas o que facilita a distribuição global destes compostos. (KISS et al., 1996; LOPES & ANDRADE, 1996). No meio aquoso por serem moléculas de elevada hidrofobicidade, além de dissolvidos, são comumente encontrados adsorvidos no material particulado suspenso, bem como em sedimentos (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, 2001).

No solo os HPA encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte das camadas superiores (NETTO et al., 2000).

Comprovadamente diversos HPA e seus derivados nitrogenados e oxigenados apresentam potências tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas ao homem.

Devido ao caráter lipofílico e de sua grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias, juntamente com seus derivados é grande, podendo ser absorvidos através da pele, por ingestão e inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo (NETTO et al., 2000).

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR*) encontrou nos Estados Unidos valores basais de alguns HPA representativos, onde suas concentrações no ar variaram de 0,02 – 1,2 ng m⁻³, em áreas rurais; e de 0,15 – 19,3 ng m⁻³ em áreas urbanas (ASTDR, 1995).

No Brasil, estudos sobre as concentrações de HPA e/ou do benzo[a]pireno B[a]P, demonstraram concentrações na ordem de 0,28 ng m⁻³ na área urbana de São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2003). Na região de Tubarão, localizada no estado de Santa Catarina, os níveis médios de B[a]P encontrados foram de 8,61 – 20,30 ng m⁻³, apontando as usinas termoelétricas como uma das principais fontes de emissão destes compostos (SANTOS et al., 2004).

Do ponto de vista ocupacional, como por exemplo, os trabalhadores envolvidos na preparação e aplicação do asfalto, correm um maior risco devido à exposição direta as emissões asfálticas que contêm HPA. Ainda que não se tenham evidências consistentes de tais efeitos nocivos dos HPA neste ambiente de trabalho, não se pode excluir o risco carcinogênico destes elementos nestes locais (*National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, 2000*).

Uma das formas de monitorar a exposição a estes compostos é através do uso de amostradores passivos ou ativos. Os amostradores foram inicialmente projetados para poluentes gasosos no ar, seguido da sua aplicação a matrizes aquosas, e mais recentemente também para matrizes sólidas, como solos e sedimentos (SEETHAPATHY S, GORECKI T & Li X. 2008). Basicamente a maioria dos amostradores são constituídos de uma barreira, como por exemplo um tubo, recheado com um material adsorvente, que após a amostragem são enviados para análise.

Uma ampla variedade de materiais tem sido utilizada como adsorventes para HPA, um exemplo é o carvão ativado, frequentemente encontrado na literatura, por apresentar boa eficiência, no entanto apresenta desvantagens como o risco de combustão e a dificuldade de regeneração. As resinas poliméricas à base de poli(estireno-divinilbenzeno) também foram estudadas como adsorventes para HPA. Embora eficientes estas resinas têm como principal desvantagem o elevado custo de produção (MASTRAL, et al.,2002; HALL et al.,2009; KONG. H et al.,2012; SILVA et al., 2015).

A adsorção em comparação a outras técnicas oferece uma abordagem simples, robusta e econômica de monitoramento e remediação de poluentes orgânicos,

encontrados no ambiente aquático (SHARMA et al., 2017). A técnica é particularmente atraente quando o adsorvente é de baixo custo e dispensa etapas complexas de pré-tratamento (HALL et al, 2009).

A partir de tais proposições, este trabalho estrutura-se sobre a seguinte questão: quais parâmetros podem determinar o desempenho de adsorção dos polímeros PEAD e EPU, em comparação ao amberlite-XAD[®]-2, comum em amostradores comerciais?

Este questionamento conduz ao objetivo geral de avaliar o potencial adsorativo do polietileno de alta densidade (PEAD), e da espuma de poliuretano (EPU) em comparação ao amberlite-XAD[®]-2, na adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em meio aquoso.

A presente tese está organizada na forma de artigo científico. Inicialmente é apresentado o resumo, a introdução geral, revisão bibliográfica, objetivo geral e objetivos específicos. A seguir, é apresentado o artigo científico referente aos resultados experimentais desse trabalho, além de uma seção integrando a discussão do mesmo. Na finalização é apresentada a conclusão geral da pesquisa realizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

2.1.1 Aspectos gerais

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, são moléculas orgânicas estáveis que constituem uma ampla classe de compostos lipofílicos, constituídos basicamente por carbono e hidrogênio, formando dois ou mais anéis aromáticos condensados, distribuídos em diversos arranjos, podendo conter substituintes alquila ou heteroátomos. São de ocorrência ubíqua, isto é, estão presentes no ar, água, solo e sedimentos, além de serem encontrados em organismos vivos. Esses compostos orgânicos, assim como seus derivados são extensamente investigados na literatura científica, principalmente em razão do seu potencial tóxico para os organismos dos ecossistemas naturais e artificiais (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; STANKOVIĆ et al., 2014; VERMA et al., 2015; YANG, et al., 2015).

A composição e a complexidade das misturas de HPA encontradas no meio ambiente dependem de suas fontes emissoras. Como fontes naturais, tem-se a queima espontânea de florestas, as erupções vulcânicas, podendo também serem originados através de sínteses feitas por algumas bactérias, plantas e fungos. As fontes antrópicas são as principais emissoras de HPA. Uma delas é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, outras envolvem os incêndios provocados em florestas, produção de carvão vegetal, as queimas do carvão, lixo, madeira, biomassa, substâncias orgânicas e plantações, a fumaça do cigarro, os processos industriais, como a produção do alumínio e gaseificação do coque, incineração, produção de asfalto, derramamentos envolvendo petróleo e derivados, combustão de gás natural, alimentos chumascados ou queimados, frituras e até fotocopiadoras são fontes emissoras (BAEK et al., 1991; LAW e BISCAYA, 1994; LOPES e ANDRADE, 1996; VO DINH et al., 1998; MANOLI e SAMARA, 1999; NETTO et al., 2000; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; DUNBAR et al 2001; STRACQUADANIO et al., 2003; SERUTO, C. et al., 2005; COTTA et al., 2009; TRAN-DUC et al., 2010).

Historicamente, os primeiros relatos sobre toxicidade envolvendo produtos químicos e sua relação com o câncer surgiram das observações de Percival Pott, em 1775, que notou a grande incidência de câncer de escroto em limpadores de chaminés

ingleses. Embora ele tenha deduzido corretamente que a fuligem era responsável pelo câncer, na época ainda não era possível determinar os compostos responsáveis pelo desenvolvimento do câncer (SIMKO, 2002). A identificação dos HPA como risco ao desenvolvimento de câncer ocorreu no início dos anos de 1900, quando foram isolados: benzo [a] antraceno, dibenzo [a, h] antraceno, benzo [a] pireno (B[a]P), e outros compostos de HPA. Foi demonstrado que essas substâncias podem induzir câncer em animais de laboratório (IARC, 2006). Em 1953, estudos epidemiológicos e estatísticos provaram que o tabagismo era uma das principais causas do câncer de pulmão. Posteriormente, a análise do fumo e do alcatrão mostrou que o cigarro continha muitos HPA cancerígenos, dos quais o B[a]P foi avaliado como o composto mais perigoso (SIMKO, 2002). Em 1970, o B[a]P foi caracterizado como um agente cancerígeno de distribuição mundial em ambientes respiráveis, e como constituinte de aerossóis urbanos. Embora o benzo [a] pireno seja o marcador da exposição à HPA mais frequentemente utilizado, há evidências de que alguns HPA congêneres, como por exemplo, o dibenzo [a, l] pireno, são mais potentes em sua capacidade de induzir câncer de pele ou pulmonar em condições experimentais (*International Agency for Research on Cancer*, IARC, 2006).

Os HPA significativos em termos ambientais variam do naftaleno (C₁₀H₈) até o coroneno (C₂₄H₁₂), diferindo no número, na posição dos anéis aromáticos, e nas eventuais substituições químicas (BOONYATUMANOND et al., 2006; CHEN et al., 2007; BARROSO, 2010). Desse conjunto de HPA significativos, a Agência Ambiental Americana - US EPA - listou 16 com base em seu perfil toxicológico, como sendo prioritários, conforme a figura 1, a seguir. A ATSDR também considera os mesmos 16 prioritários, e também o benzo [j] fluoranteno. Para as duas agências o B[a]P é o de maior relevância, devido ao seu poder carcinogênico (BAIRD, 2005; RAVIANDRA et al., 2008).

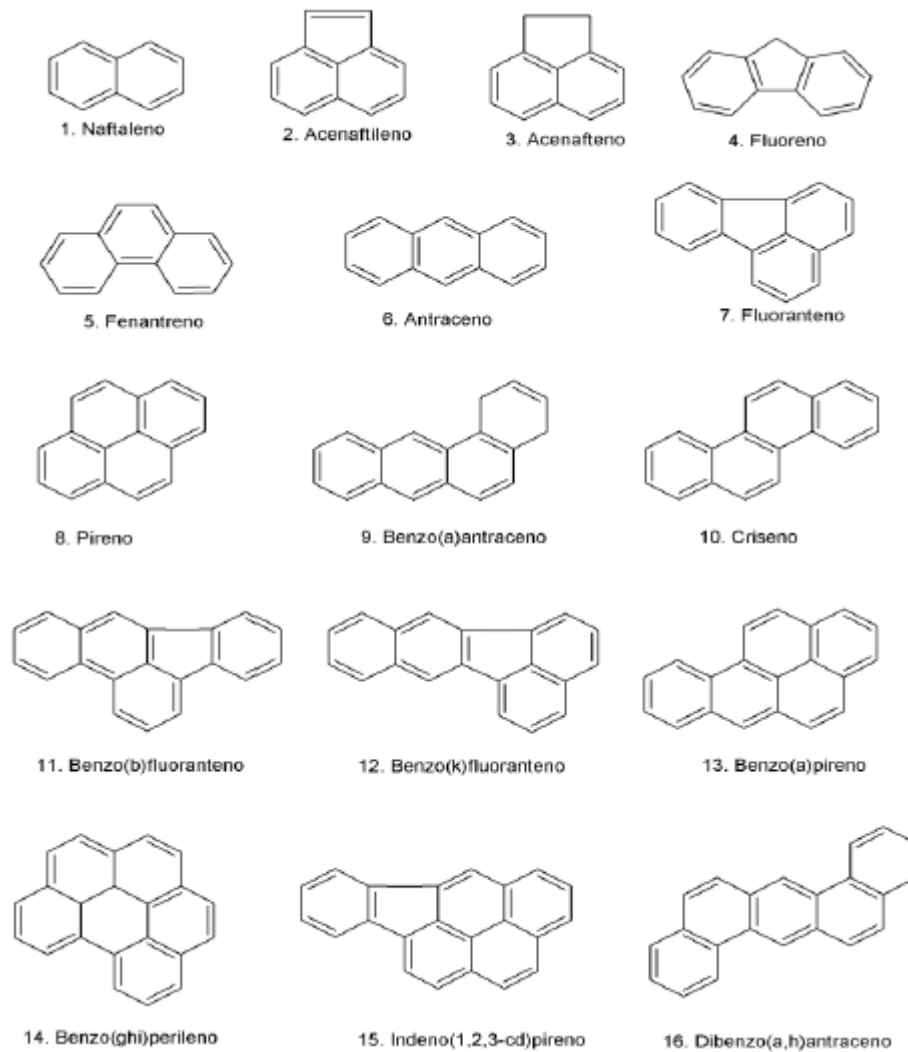


Figura 1 - Estruturas dos 16 HPA prioritários (US EPA).

Adaptado de Chemical Structure Drawing Software

2.1.2 Formação

O mecanismo de formação dos HPA, não está completamente elucidado. (SIMONEIT, 2002). Pressupõe-se que a formação ocorra por dois mecanismos principais, a pirólise e a pirossíntese da matéria orgânica. A pirólise ocorre em altas temperaturas, entre 300 a 800 °C, e com baixas concentrações de oxigênio. Compostos orgânicos de elevada massa molecular são fracionados em moléculas menores e radicais livres, resultando na formação de HPA de 2 ou 3 anéis aromáticos. Na pirossíntese, os HPA e os radicais livres formados durante a pirólise podem se recombinar, produzindo moléculas de HPA maiores e mais estáveis. A formação pirolítica é bastante complexa e variável, dependente de fatores como: tipo de

biomassa presente, quantidade de oxigênio, pressão e temperatura. A via reacional aceita para esta reação é a polimerização via radicais livres, envolvendo diversas etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados, conforme figura 2.

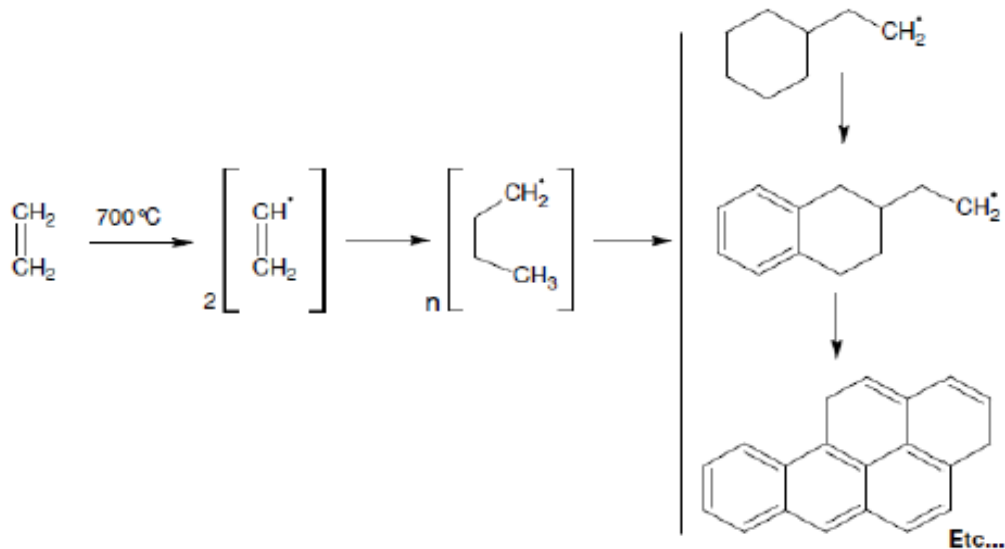


Figura 2 - Rota esquemática de formação de HPA por meio de pirólise (Fonte: LOPES, 2007)

A formação dos HPA também pode ocorrer a temperaturas menores, entre 100°C a 150°C , no entanto, requer um tempo maior sob aquecimento, resultando em hidrocarbonetos alquilados (MORET; CONTE, 1999; SIMONEIT, 2002). São principalmente as temperaturas elevadas que favorecem a formação desses compostos. Até aproximadamente 500°C é favorecida a formação de HPA como naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno e pireno, ou seja, HPA com massas moleculares entre 128 a 220. A partir de 500°C observa-se a formação de HPA com massas entre 228 a 252, como criseno, benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno. Acima de 600°C , a tendência é a formação de HPA com massas moleculares acima de 278, como por exemplo indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno (WILLIAMS; HORNE, 1995; MCGRATH et al., 2003).

2.1.3 Propriedades Físico-Químicas

As duplas ligações conjugadas e suas massas moleculares determinam, em grande parte, suas propriedades físico-químicas. Em temperatura ambiente os HPA são encontrados na forma sólida; a coloração varia do incolor ao amarelo; possuem geometria planar e elevada estabilidade química, mas podem sofrer degradação fotoquímica ou biológica. As propriedades físico-químicas de alguns HPA estão apresentadas na tabela 1.

Os HPA com dois e três anéis aromáticos são considerados de baixa massa molecular (LMW); os de alta massa molecular (HMW) possuem 4,5 e 6 anéis na sua estrutura (EHRHARDT et al., 1992; ASTDR, 1995; YAN et al., 1998; BAIRD, 2002; CELINO & QUEIROZ, 2006; CHEM et al., 2007).

De acordo com a tabela 1, os HPA são compostos hidrofóbicos, pouco solúveis em água, exceto o naftaleno (32 mg L^{-1}). Com o aumento do número de anéis, e consequentemente da massa molecular, a solubilidade diminui, chegando a $0,00026 \text{ mg L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o benzo[ghi]perileno. Para uma faixa de variação de temperatura entre 5 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, os dados experimentais reportam um aumento da solubilidade entre duas a cinco vezes, dependendo do HPA. A solubilidade em água é avaliada através do parâmetro coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). O K_{ow} é definido como a relação da concentração em equilíbrio de um contaminante orgânico, na fase octanol, em relação à concentração do contaminante na fase aquosa.

O K_{ow} , juntamente com o coeficiente de partição octanol-ar (K_{oa}) são considerados parâmetros importantes para avaliar a mobilidade dos compostos orgânicos. O K_{ow} define a hidrofobicidade do composto orgânico que não interage eletricamente com uma superfície, que pode ser, por exemplo, a superfície do solo ou da água. O K_{ow} é um parâmetro muito utilizado na área de estudos relativos à distribuição ambiental de um composto orgânico (U.S DHAHS, 1995; D'AGOSTINHO & FLUES, 2006; MENICIONI, 2007).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos HPA.

HPAs	Nº de anéis aromáticos	Massa molecular(u)	PF (°C)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água (mg/L)	Coef. de partição octanol/água (K_{ow})
Naftaleno	2	128,17	81	217,9	0,0492	32	2300
Acenaftileno	2	152,20	92-93		$10^{-3} - 10^{-2}$ a 20°C	3,93	12000
Acenafteno	2	154,21	95	279	$10^{-3} - 10^{-2}$ a 20°C	3,4 a 25°C	21000
Fluoreno	2	166,22	115	295	$10^{-3} - 10^{-2}$ a 20°C	1,9	15000
Antraceno	3	178,23	216,4	342	2×10^{-4} a 20°C	0,05-0,07 a 25°C	28000
Fenantreno	3	178,23	100,5	340	$6,8 \times 10^{-4}$ a 20°C	1,0 – 1,3 a 25°C	29000
Fluoranteno	3	202,26	108	375	10^{-6} a 10^{-4} a 20°C	0,26 a 25°C	340000
Pireno	4	202,26	150,4	393	$6,9 \times 10^{-9}$ a 20°C	0,14 a 25°C	2×10^5
Benzo[a]antraceno	4	228,29	160,7	400	5×10^{-9} a 20°C	0,01 a 25°C	4×10^5
Criseno	4	228,29	253,8	448	10^{-11} a 10^{-6} a 20°C	0,002 a 25°C	4×10^5
Benzo[b]fluoranteno	4	252,31	-	-	10^{-11} a 10^{-6} a 20°C	-	4×10^6
Benzo[k]fluoranteno	4	252,32	215,7	480	$9,6 \times 10^{-7}$ a 20°C	-	7×10^6
Benzo[a]pireno	5	252,32	178,1	496	5×10^{-9}	0,0038 a 25°C	10^6
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278,35	266,6	524	$\sim 10^{-10}$	0,0005 a 25°C	10^6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	276,34	163,6	536	$\sim 10^{-10}$	-	5×10^7
Benzo[ghi]perileno	6	276,34	278,3	545	$\sim 10^{-10}$	0,00026 a 25°C	10^7

(Fonte: adaptado de Manoli e Samara, 1999).

Os pontos de fusão e ebulição variam de 81 °C a 278 °C e de 128 °C a 545 °C, respectivamente. De forma geral, a volatilidade, a pressão de vapor e a constante de Henry, diminuem com o aumento da massa molecular, exceto para os HPA de LMW, onde muitos desses podem sublimar a temperatura ambiente, tendendo a se concentrar na fase gasosa do ar (MENICIONI, 2007; MENEZES, 2011; ZHANG et al., 2012c).

Os HPA reagem por meio de reações de substituição do hidrogênio ou de adição nas insaturações, sendo que geralmente os sistemas de anéis são mantidos (SILVA, 2009). Dessas reações podem ser formados compostos mais solúveis, como nitro-HPA, oxi-HPA, cetonas, quinonas, lactonas e ácidos dicarboxílicos, sendo muitos desses mais tóxicos do que os compostos de origem (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; NETTO et al., 2000; HARRIS et al., 2013; LI, Y et al., 2015).

As propriedades físico-químicas determinam a distribuição, o comportamento e o intemperismo químico desses compostos, nos diferentes compartimentos ambientais: atmosfera, água, solo e sedimentos (STOUT et al., 2002; NEFF, 2002).

2.1.4 Distribuição ambiental

Devido às suas propriedades já descritas, alguns HPA são altamente móveis, em termos de deposição no meio ambiente, onde os processos de volatilização e re-volatilização contribuem para a distribuição entre ar, solo e corpos d'água, estando sujeitos ao transporte atmosférico por longas distâncias, *World Health Organization* (WHO, 1998, WHO, 2003).

No ambiente, esses compostos não são encontrados isoladamente, mas como misturas, contendo grande variedade de HPA em diferentes concentrações. A composição e a complexidade das misturas dependem das fontes emissoras (NETTO et al., 2000). Apesar de serem encontrados nos vários compartimentos ambientais, os HPA não são sintetizados para fins comerciais, pois não apresentam aplicações, com exceção do naftaleno (BAIRD, 2002).

Os HPA com 2 e 3 anéis aromáticos são encontrados, predominantemente, na fase de vapor; os de 5 ou mais anéis no material particulado, em geral nas partículas menores de 2,5 µm, como cinzas e fuligem,

enquanto que os de 4 anéis encontram-se distribuídos intermediariamente entre essas fases (U.S. DHAHS, 1995; LOPES & ANDRADE, 1996; CARUSO & ALABURBA, 2008).

A persistência dos HPA no meio ambiente varia de acordo com a massa molecular. Os mais leves são degradados com mais facilidade. O tempo de meia vida do naftaleno e do antraceno presentes em sedimentos é de 9 e 43 dias, respectivamente. Os mais pesados têm maior persistência, e os valores de meia vida em solos e sedimentos podem chegar a anos. O benzo [ghi] perileno, apresenta tempo de meia vida superior a 9,5 anos (NETTO et al., 2000; CETESB, 2001; ALMEIDA, 2003).

No ambiente, a distribuição dos HPA entre as fases aquosa e sólida é determinada por diversos fatores, como a solubilidade, temperatura, pressão, pH, salinidade, concentração / composição da matéria orgânica dissolvida, dos sólidos dissolvidos e em suspensão, taxa de sedimentação e dos processos biológicos presentes (WHITEHOUSE, 1984; NISHIGIMA, 2004). A ocorrência de HPA na atmosfera se dá na forma de gases, sólidos adsorvidos ou absorvidos na superfície de aerossóis, e pela distribuição entre as fases gasosa e particular, simultaneamente. A 25 °C, os HPA semivoláteis (3 e 4 anéis) encontram-se distribuídos entre as fases; o naftaleno é encontrado na fase de vapor, enquanto os HPA de 5 ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos ao material particulado atmosférico (LOPES & ANDRADE, 1996). A figura 3 apresenta a distribuição vapor-partícula de alguns HPA, mostrando a dependência da pressão de vapor, com a tendência do HPA se encontrar na fase de vapor ou material particulado no ambiente.

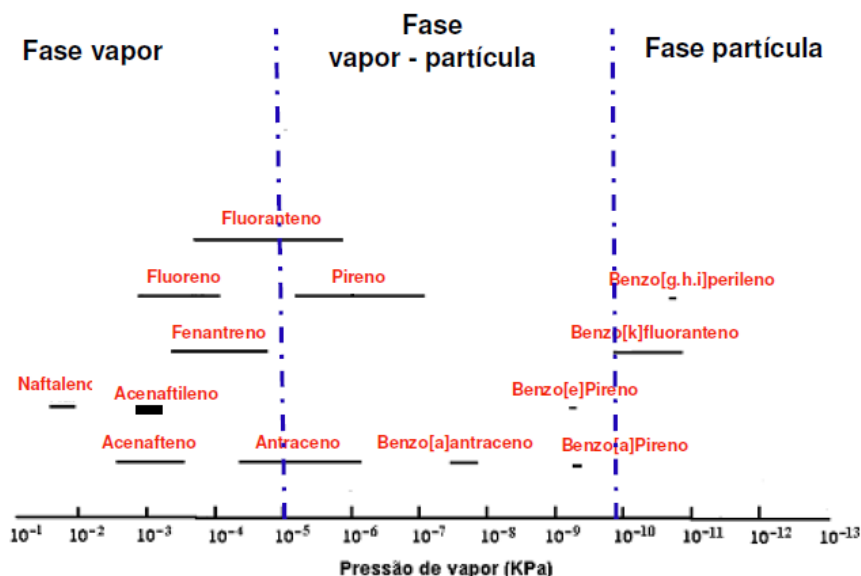


Figura 3 – Distribuição dos HPA na atmosfera (Fonte: SILVA, 2009)

A ATSDR encontrou nos Estados Unidos valores basais de alguns HPA representativos, cujas concentrações no ar variaram de 0,02 – 1,2 ng m⁻³, em áreas rurais, e de 0,15 – 19,3 ng m⁻³ em áreas urbanas. No Brasil, estudos sobre as concentrações de HPA, demonstraram concentrações na ordem de 0,28 ng m⁻³ na área urbana de São Paulo (ATSDR, 1995; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; VASCONCELLOS et al., 2003).

Na atmosfera, participam de diversas reações químicas, produzindo derivados nitrogenados e oxigenados, preferencialmente via reações de adição e substituição. As condições do ambiente determinam a ocorrência dessas reações (GREENBERG et al., 1993; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). Um exemplo da influência destas condições é ilustrado pela figura 4: a reação de nitratação do pireno com o pentóxido de nitrogênio (N₂O₅), que pode resultar em produtos diferentes, conforme a fase em que a reação ocorre: Em soluções polares, ou no estado sólido, o N₂O₅ está na forma do sal formado pelo ânion nitrato e o cátion nitrônio (NO₂⁺NO₃⁻), mas em soluções apolares ou em fase gasosa, este composto é molecular. Em soluções polares ou no estado sólido, o provável produto (via NO₂⁺) da reação será a formação do 1-nitropireno, enquanto que em soluções apolares ou na fase gasosa será o 2-nitropireno (GREENBERG, 1995).

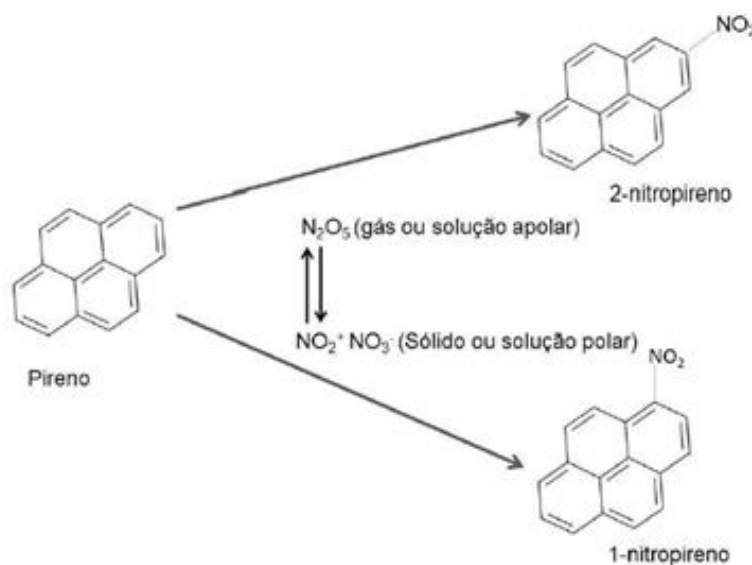


Figura 4 - Nitração do pireno em reações com N_2O_5 ou $NO_2^+NO_3^-$
(Fonte: adaptado de GRENER, 1995 *apud* FERRAZ, 2015).

2.1.5 Toxicidade

A elevada afinidade dos HPA por fases orgânicas, lipofílicas (log Kow 3,4 a 7,1), indicam que podem facilmente serem absorvidos por diversos tecidos biológicos, através da pele, por inalação e exposição oral (NETTO et al., 2000). A preocupação com a presença desses compostos no ambiente se deve à possibilidade reagirem com o DNA, tornando-se mutagênicos ou carcinogênicos às pessoas e animais (NETTO et al., 2000).

Os efeitos tóxicos dos HPA variam de acordo com a estrutura, massa molecular, grau de alquilação e com o modo de acumulação desses compostos no organismo, que podem ocorrer através da água, ar, solo e alimentos. No ambiente ocupacional a principal via de exposição é a inalação e o contato com a pele. Os compostos são rapidamente dissolvidos e transportados pelas lipoproteínas das membranas celulares.

A taxa de absorção pelo organismo depende da via de entrada e do HPA, podendo estar distribuídos por todo o organismo, órgãos e tecidos, em especial os ricos em lipídios, e no trato gastrointestinal (WHO, 1998).

Os HPA maiores, mais hidrofóbicos, tendem a ser mais carcinogênicos, enquanto que os menores (2 e 3 anéis) não são carcinogênicos, embora sejam tóxicos. Diversos estudos demonstram que sob o efeito da luz eles podem se tornar extremamente tóxicos (ANKLEY et al., 1995). Os HPA que possuem uma região côncava, conhecida como região de baía (figura 5), formada pelas ramificações na sequência dos anéis benzênicos, são considerados carcinogênicos mais potentes, pois essa organização dos átomos de carbono favorece a reatividade bioquímica. Na região de baía ocorre uma sequência de reações finalizada pela ligação do hidrocarboneto oxigenado, após sua metabolização, com as bases nitrogenadas do DNA (PLATT et al., 2009; LAGERQVIST 2011).

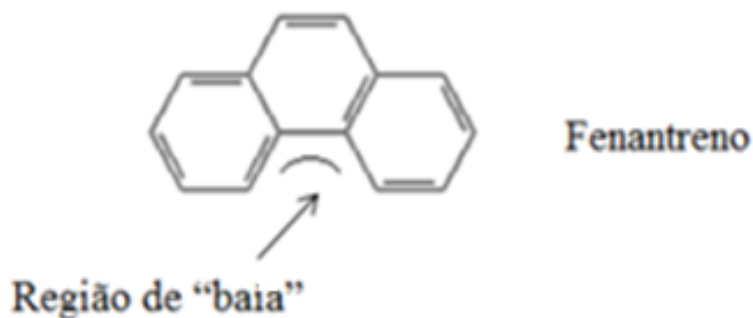


Figura 5 - Região de baía dos HPA
(Fonte: adaptado de Chemical Structure Drawing Software)

Estudos sobre a toxicidade dos HPA tiveram início no trabalho de Morimura et al. (1964), sobre o efeito desses compostos em culturas de tecidos humanos. Harrison e Raabe (1967) mostraram que o benzo[a]pireno pode ser letal para culturas de *Escherichia Coli*. Outros diversos trabalhos relativos as propriedades mutagênica e carcinogênica dos HPA foram realizados (BARROSO, 2010). A análise de riscos à exposição aos HPA considera o B[a]P como principal indicador. Embora se apresente em concentrações menores do que os demais, é um dos mais tóxicos e com maior potencial carcinogênico (NARDOCCI, 2010).

As estruturas planas, conjugadas e inertes dos HPA, parecem expressar pouca reatividade. Em contrapartida, processos químicos e bioquímicos transformam esses compostos em produtos mais reativos, e conseqüentemente mais tóxicos (ORIS & GIESY, 1987, *apud* BARROSO, 2010).

Os HPA não são mutagênicos diretos, precisam sofrer ativação metabólica antes de reagir com o DNA (LOPES & ANDRADE, 1996; NETTO et al., 2000). A ativação ocorre por ativações enzimáticas, através do citocromo P450, formando metabólitos com elevada natureza eletrofílica, denominados carcinógenos efetivos. Os novos compostos podem agora interagir com o DNA e RNA, e possibilitar o surgimento de tumores (BERNARDO et al., 2016). A oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diolepóxidos é o mecanismo mais aceito.

Na Figura 6 é apresentado o exemplo da ativação metabólica do B[a]P, com formação de diolepóxido, que ocorre em três etapas. Uma vez formado o metabólito, é provável que ele ataque eletrofilicamente o DNA, através do mecanismo SN1, com a formação de carbocátions estáveis. Desse modo, a reatividade entre o metabólito e o DNA está diretamente ligada à facilidade de formação dos cátions (BERNARDO et al., 2016).

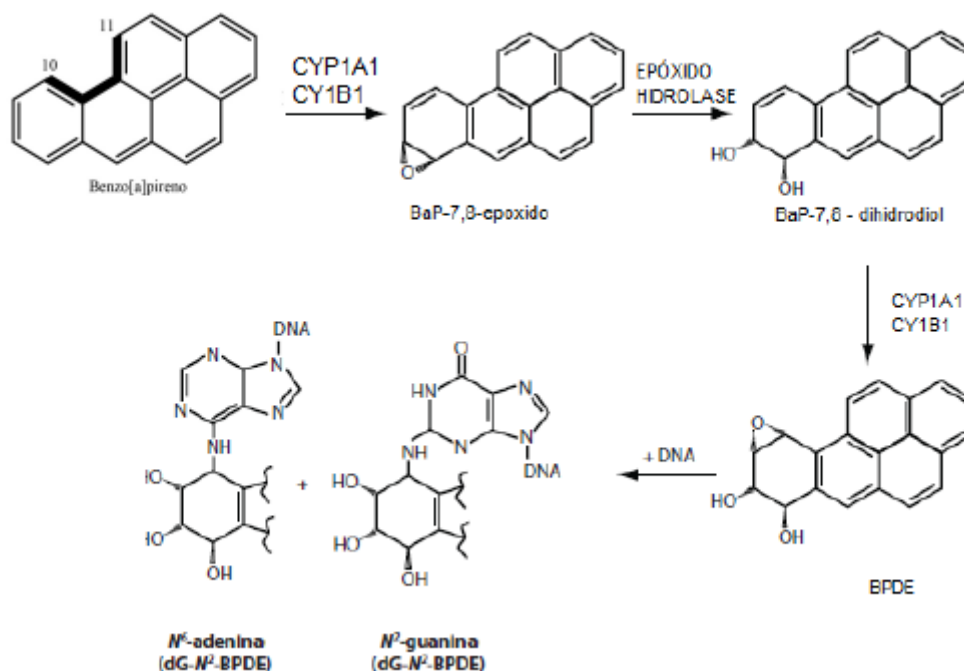


Figura 6 - Ativação metabólica do B[a]P.
(Fonte: MOSEROVÁ et al., 2009; BERNARDO et al., 2016).

As enzimas CPY (citocromo P 450) em combinação com enzimas epóxido-hidrolases oxidam o B[a]P, formando um epóxido que é convertido a um dihidrodiol.

O diolépoído formado é o B[a]P-7,8-diol-9,10-epóido (BPDE). Este metabólito possui maior tendência à carcinogenicidade, em relação a outros metabólitos do B[a]P, que possuem o anel epóido em outras posições, ou seja, a interação com o DNA é favorecida quando o BPDE é formado durante a ativação metabólica, onde os oxigênios são inseridos próximos à região de baia. O anel epóido formado no diol fará parte da região de baia dos HPA, que no caso do B[a]P fica entre as posições 10 e 11, apontados na figura 6. A região de baia é o local onde ocorre a perda da ressonância para o envelope aromático, provocando a delocalização dos elétrons π , o que aumenta o caráter eletrofílico da região, favorecendo o processo. Como resultado desse fenômeno, a ativação metabólica e a ligação entre HPA e DNA tem maior possibilidade de ocorrer nessa região da estrutura. O suporte experimental para a Teoria de Baia veio de interpretações dos dados sobre a carcinogenicidade dos HPA, que indicam uma redução do potencial carcinogênico, quando são adicionados radicais metila à região de baia. Para os HPA que não possuem esta região, outros caminhos de ativação metabólica podem ocorrer (BERNARDO et al., 2016).

Os produtos da biotransformação dos HPA são eliminados, principalmente, através das fezes e da urina (NETTO, 2000). Além do B[a]P, há dados disponíveis para a comprovação como cancerígenos: os HPA apresentados na tabela 2:

Tabela 2: Classificação dos HPA de acordo com sua mutagenicidade e carcinogenicidade

HPA	Mutagênico	Carcinogênico
Naftaleno	-	?
Acenaftileno	?	Não estudado
Acenafteno	?	?
Fluoreno	-	-
Fenantreno	?	?
Antraceno	-	-
Fluoranteno	+	+
Pireno	?	?
Benzo[a]antraceno	+	+
Criseno	+	+
Benzo[e]pireno	+	?
Benzo[e]acefenantrileno	+	+
Benzo[k]fluoranteno	+	+
Benzo[a]pireno	+	+
Dibenzo[a,h]antraceno	+	+
Benzo[g,h,i]perileno	+	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	+	+

+ positivo, - negativo, ? questionável, n.c. não consta na lista IARC.

(Fonte: WHO, 1998 *apud* SILVA, 2009)

2.1.6 Valores de Referência - Ocupacionais e Ambientais

Até o momento não existe uma legislação que estabeleça os teores de HPA no ambiente e nos alimentos. Na falta dos limites legais, algumas comunidades e países passaram a adotar limites próprios. A União Europeia estabeleceu o valor de 1 ng m^{-3} para o benzo[a]pireno no ar ambiente, e valores máximos de 1,0 a $10,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de B[a]P em alimentos, além de recomendar o monitoramento do benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[ah]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Em 1980, a DIRETIVA 80/778 EEC estabeleceu um nível máximo de HPA em água para consumo humano, de $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de fluoranteno, benzo[k]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno, como compostos de referência. Na Alemanha, a *German Society for Fat Science* fixou para alimentos defumados o limite de $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$,

para HPA de alto peso molecular (HOWARD et al., 1980; HUSAIN et al., 1997; DIRETIVA EUROPÉIA 2004/107 EC, 2004; GALINARO & FRANCO, 2009).

No Brasil, a Resolução n.º. 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define para as águas de classes 1 a 3 o valor máximo de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de B[a]P (BRASIL, 1986). Já a portaria 2.914, do Ministério da Saúde, estabelece como valor máximo permitido $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de B[a]P (BRASIL, 2011). Os aromas de fumaça em alimentos não devem transferir mais $0,03 \mu\text{g Kg}^{-1}$ de 3,4- benzopireno (B[a]P) ao alimento final (ANVISA, 2007). Somente o Estado de São Paulo possui uma legislação que estabelece limites de contaminação de HPA no solo e nas águas subterrâneas. Os valores de referência para 10 HPA foram estabelecidos pela CETESB, na lista de valores orientadores (CETESB, 2016).

Em relação ao ambiente ocupacional, são encontrados limites para alguns HPA, conforme a tabela 3, estabelecidos por agências internacionais de saúde ocupacional e ambiental.

Tabela 3: Limites de exposição ocupacional

HPA	OSHA	NIOSH	ACGIH
benzo [a] pireno	$0,2 \text{ mg/m}^3$	$0,1 \text{ mg/m}^3$	
Naftaleno	10 ppm	10 ppm	10 ppm
Criseno	$0,2 \text{ mg/m}^3$		
Fenantreno	$0,2 \text{ mg/m}^3$		

(Fonte: NIOSH METHOD 5515, 1994).

2.1.7 Monitoramento de Exposição aos HPA

Os HPA são substâncias que frequentemente causam câncer de origem ocupacional (SILVA, 2009). No público geral, as evidências de indução ao câncer, cuja a exposição está em níveis de ordens de grandeza menores do que a das pessoas que se encontram nesses ambientes ocupacionais, é menos nítida, apresentando uma maior dificuldade em deduzir a influência desses poluentes a partir de estatísticas sanitárias (BAIRD, 2002).

2.1.7.1 Biomonitoramento

O biomonitoramento à exposição aos HPA pode ser realizado através da identificação de compostos individuais, misturas ou metabólitos. Biomarcadores relacionados à sua ação tóxica podem ser determinados na urina. O tempo de meia vida dos metabólitos para excreção urinária apresenta uma ampla faixa de variação (BUCHET et al., 1992). O pireno é um HPA abundante nas emissões resultantes de combustão; por essa razão tem-se utilizado o 1-hidróxipireno como biomarcador urinário, para avaliar a exposição de trabalhadores expostos a emissões de combustíveis fósseis. Entretanto grandes variações são observadas entre os indivíduos expostos, possivelmente devido a variações individuais das taxas de biotransformação (HUANG et al., 2007). Em um trabalho realizado com trabalhadores de incineradores de material orgânico, foi encontrado 1-hidroxipireno na urina, em concentrações na faixa de 0,01 a 0,25 µg por grama de creatinina na urina (ICHIBA et al., 2007). Outros metabólitos hidroxilados do naftaleno, fenantreno, fluoreno, antraceno, benzo[a]pireno estão sendo propostos para avaliar os índices de exposição aos HPA (BURATTI et al., 2007; FOSTER et al., 2007).

A amostragem a potenciais riscos de exposição aos HPA no ambiente ocupacional, como por exemplo, as que ocorrem nas empresas de fundições, produção de alumínio, processamento e uso de carvão, com os trabalhadores de asfalto dentre outras; e também considerando o ambiente não ocupacional, como no caso da inalação passiva da fumaça de cigarro, o preparo de alimentos assados e defumados, a utilização de biomarcadores, também demonstrou grandes variações entre os indivíduos expostos (WHO, 1998; IARC, 2006).

2.1.7.2 Amostradores de Adsorção

O monitoramento também pode ser feito com o uso dos chamados dosímetros passivos, ou amostradores ativos, que utilizam bombas de vazão regulável. Estes são recipientes que contém uma determinada quantidade de material adsorvente, geralmente fixado na lapela dos uniformes dos

trabalhadores, onde após um determinado período de uso são enviados para a análise do conteúdo. O NIOSH recomenda o uso de tubos recheados com material adsorvente, comercialmente chamado de ORBO™ 43, usados para coleta de amostragem pessoal. ORBO™ 43 são tubos que podem ser de vidro ou PVC, conforme figura 7, recheados com aproximadamente 0,1 grama da resina polimérica amberlite XAD-2, com tamanho de partícula 20 – 60 mesh ou equivalente. O tubo pode ser ligado a uma bomba de amostragem pessoal, capaz de operar a uma vazão de 2 L min⁻¹, durante oito horas. Após a amostragem, os tubos de ORBO™ 43 são enviados para análise (NIOSH 5506, 1994; POSNIAK, 2005).

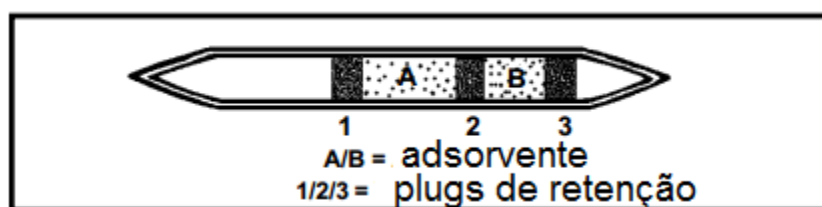


Figura 7 - Representação amostrador de adsorção
(Fonte: SUPELCO, 1997).

Uma outra forma de monitoramento à exposição a esses compostos é através da coleta de amostras de limpeza de pele dos trabalhadores. Em 2000, um estudo realizado pelo NIOSH apresentou uma ampla relação de HPA, após a retirada de amostras de limpeza de pele dos trabalhadores em pavimentação de ruas, aplicadores de mantas de asfalto em telhados, e trabalhadores que operam tanques na transferência de asfalto para caminhões (LOPES, 2008).

2.2 ADSORÇÃO

A contaminação dos alimentos e do ambiente, pelos HPA, desencadeou a necessidade de pesquisas e o desenvolvimento de tecnologias, com o propósito de monitoramento e de remoção destes poluentes. Considerando a importância e os impactos ambientais que estes compostos representam, a adsorção é considerada uma das mais eficazes e simples abordagens para remoção de HPA, e demais poluentes orgânicos e inorgânicos. Os materiais

utilizados como adsorventes incluem uma grande variedade de sólidos orgânicos, inorgânicos ou híbridos, como exemplo, os polímeros, produtos e subprodutos naturais e industriais. Além da alta eficiência, outras vantagens desse método incluem a viabilidade econômica, facilidade de operação, praticidade de execução, baixo consumo de energia e a possibilidade de reutilização do adsorvente.

Historicamente, em 1777, Fontana observou a adsorção de um gás em carvão calcinado, resfriado em mercúrio. No mesmo ano, Scheele observou o mesmo fenômeno. Mas somente em 1881 o termo adsorção foi inicialmente utilizado por Kayser, para referir-se à adsorção de gases em superfícies, termo ao qual contrapunha-se à absorção, que ocorre quando o gás penetra a massa do sólido adsorvente. Em 1814, Saussure sugere a relação entre eficiência da adsorção e a área de superfície do adsorvente, observação de grande contribuição para o conhecimento do fenômeno. Mitscherlich, em 1843, estimou o diâmetro médio dos poros na superfície de seu material adsorvente. Ainda no contexto histórico, provavelmente uma das aplicações mais importantes da adsorção foi durante a Primeira Guerra Mundial, quando foram criadas as máscaras de gás, tendo como adsorventes a sílica gel, e depois o carvão ativado. As primeiras aplicações industriais da adsorção também ocorreram neste período, com a remoção do álcool e do benzeno de correntes gasosas, para a recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural. Outra importante aplicação, já na Segunda Guerra, foi a utilização da sílica gel como agente secante, que mantinha a penicilina seca, e prevenia que a umidade enferrujasse os equipamentos militares (NASCIMENTO, 2014).

A adsorção é definida como uma operação unitária de transferência de massa, que envolve a concentração de substâncias na interface de uma fase fluida (líquida ou gasosa), para uma determinada fase sólida. Define-se interface como o limite entre duas ou mais fases existentes. O material sobre o qual ocorre a adsorção é denominado de adsorvente, e a espécie química adsorvida é o adsorvato (GOMIDE, 1998; DABROWSKI, 2001; GUPTA et al., 2009).

A transferência de uma fase para outra ocorre devido à diferença de concentração existente entre o seio da solução e a superfície do adsorvente, mediante a existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, ocorrendo a atração das moléculas do adsorvato para a zona

interfacial (IUPAC, 1985; ATKINS, 2004). Como as espécies adsorvidas concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for essa superfície externa por unidade de massa sólida, em tese, mais favorável será a adsorção. Por essa razão, os adsorventes geralmente são partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

A adsorção em superfícies sólidas é um fenômeno bastante complexo, o qual pode ser atribuído a diversos fatores, como a não uniformidade da maioria dos sólidos, diferenças na distribuição do tamanho e forma dos poros, na energia entre os sítios ativos, e a possibilidade dos poros estarem bloqueados e/ou interconectados. As interações intermoleculares que ocorrem entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato são dependentes, não apenas do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura.

A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície, ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser independente das outras, ou apresentar interações com as vizinhas próximas, ou com moléculas mais distantes, o que pode implicar em transição de fase na superfície (ROMANIELO, 1999).

Como descrito, a adsorção é essencialmente um fenômeno de superfície, e deve ser distinguida da absorção, que implica na retenção do adsorvato na estrutura interna do adsorvente. A distinção entre os dois fenômenos nem sempre é clara, e frequentemente ocorrem simultaneamente. Nesses casos, utiliza-se o termo sorção (MONTANHER, et al., 2007; RUTHVEN, 2008). A figura 8, a seguir, ilustra esses dois processos.

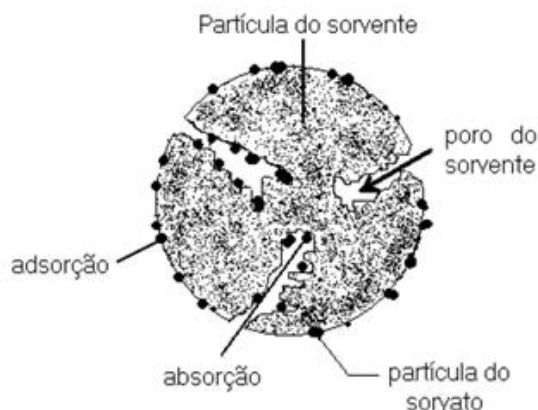


Figura 8: Processos de adsorção e absorção – sorção
(Fonte: MONTANHER, et al., 2007).

Os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS), associados a um processo de adsorção podem ser utilizados para investigar a natureza das interações adsorvato-adsorvente e estabelecer o provável mecanismo de adsorção (LI, Q., et al., 2010). As grandezas determinam se a adsorção é um processo espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Esses parâmetros podem ser determinados a partir dos dados de equilíbrio, como por exemplo, a constante de Langmuir (K_L) que pode ser obtida a partir das isotermas de Langmuir, desde que realizados em, no mínimo, três temperaturas distintas (MONTANHER, 2009; NASCIMENTO, 2014)

Uma vez determinados os parâmetros de equilíbrio, a energia livre da adsorção pode ser estimada a partir da equação 1 ou pela equação 2

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad (1)$$

ou

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (2)$$

Os valores da ΔH_{ads} e da ΔS_{ads} podem ser encontrados a partir da equação de Van't Hoff, a seguir

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (3)$$

Onde K é a constante de equilíbrio correspondente a um modelo específico, por exemplo, K_L ; R é a constante dos gases; T temperatura em Kelvin.

O gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da ΔH_{ads} e da ΔS_{ads} , respectivamente.

Termodinamicamente a adsorção de um fluido sobre uma superfície é um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre superficial do sistema (ΔG) é negativa. Uma molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional comparada à outra na fase fluida, desta forma, a variação de entropia (ΔS) na adsorção é negativa (equação 2). Assim, em um processo adsorptivo, o adsorvato passa de um estado energético maior para outro menor havendo liberação de energia para as vizinhanças do sistema caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico, o que realmente se observa na maioria dos casos. Além

disso, pelo princípio de Le Chatelier pode-se prever que um aumento da temperatura, diminuiria a quantidade de material adsorvido (CARDOSO, 1987). Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, ausência da tendência do adsorvato deslocar-se para a fase fluida ou sólida, assume a seguinte condição: $\Delta G_{ads} = 0$, o que equivale a $\Delta S_{tot} = 0$

2.2.1 Adsorção Física e Química

Dependendo da intensidade das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, interações de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas não específicas como as de dipolo ocorrem entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance, porém fracas. O adsorvato não é fixado na superfície do sólido, sendo capaz de se mover na superfície interfacial. Assim a fisissorção ocorre, normalmente, a baixas temperaturas, de forma rápida, reversível e exotérmica, podendo resultar em multicamadas de adsorção. O calor envolvido na fisissorção, está situado, em geral, abaixo de 10 kcal mol^{-1} , na ordem do calor de condensação/vaporização (KIM, 2004; NASCIMENTO, 2014). Uma segunda interpretação sugere que a adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (NASCIMENTO, 2014). Como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada (NASCIMENTO, 2014).

A adsorção química ocorre quando há uma interação química entre adsorvato e adsorvente. Nesse caso as forças de ligação são de natureza covalente ou iônica alterando a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida. O calor de adsorção é da ordem do calor de reação, ou seja, acima de 20 kcal mol^{-1} . A adsorção química é altamente específica, e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Somente as moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo podem se adsorvidas quimicamente, levando a formação de uma monocamada adsortiva de difícil reversão. As temperaturas nesse processo são altas em comparação a fisissorção, podendo ser até endotérmicas, quando ocorre dissociação da

molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento no grau de liberdade e valores positivos para entalpia e entropia (NASCIMENTO, 2014). Entretanto, conforme já descrito, frequentemente a maioria dos processos de adsorção não ocorrem através de somente um dos tipos de adsorção isoladamente, mas como uma combinação da adsorção física e química (KIM, 2004). A tabela 4 apresenta as diferenças básicas dessa classificação

Tabela 4: Diferenças básicas entre fisissorção e quimissorção

Forças da ligação	Fisissorção	Quimissorção
	Forças de vander Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Calor de adsorção	2 – 6 kcal mol ⁻¹	10 – 200 kcal mol ⁻¹
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Formação de mono ou multicamadas	Geralmente formação de monocamadas
Temperatura	Normalmente a baixas temperaturas	Acontece também a altas temperaturas
Reversibilidade	reversível	Pode ser irreversível

(Fonte: NASCIMENTO, 2014; RAMANIELO, 1999).

2.2.2 Fatores que Influenciam a Adsorção

Os fatores que afetam o processo de adsorção são: (1) área de superfície, (2) natureza e concentração inicial de adsorvato, (3) pH da solução, (4) temperatura, (5) substâncias interferentes e (6) natureza e quantidade de adsorvente (GRASSI et al, 2012).

Por ser um fenômeno de superfície, a extensão da adsorção é proporcional à área de superfície específica do adsorvente que é definida como a porção da área de superfície total que está disponível para adsorção. Assim, quanto mais finamente dividido e mais poroso é o sólido maior é a quantidade adsorvida por unidade de peso de um adsorvente sólido. A principal contribuição para a área da superfície está localizada nos poros de dimensões moleculares. Por exemplo, a área superficial de vários carvões ativados usados para o tratamento de águas poluídas é de cerca de 1.000 m² g⁻¹, com um diâmetro médio de partículas de cerca de 1,6 mm e uma densidade de 1,4 g cm⁻³.

Considerando as partículas como esféricas, apenas cerca de 0,0003% da superfície total é a superfície externa da partícula de carbono (GRASSI et al, 2012). Outro fator relevante é a cinética de adsorção, de modo que a remoção de um determinado contaminante ocorra no menor tempo possível (GUPTA et al., 2009).

Quando a adsorção envolver mais de um soluto e principalmente se um deles for uma macromolécula, poderá haver competição pelos sítios de adsorção. Assim, solutos que são adsorvidos fortemente sobre vários sítios podem ser inibidos estericamente, e as macromoléculas podem ser excluídas de poros pequenos. Com isso, a adsorção de misturas geralmente não apresenta um comportamento padrão (BELTER, 1998).

O processo inverso à adsorção, ou seja, a liberação do adsorvato retido no adsorvente, é denominado dessorção (ATKINS, 2004), feita com uso de soluções extratoras apropriadas para recuperar o composto retido.

2.2.3 Adsorção de HPA no Meio Aquoso

A contaminação das águas por HPA pode ocasionar efeitos nocivos na saúde e no meio ambiente. Estes poluentes podem ser encontrados em corpos d'água de todo o mundo. Devido a hidrofobicidade, no meio aquoso, além de parcialmente dissolvidos, são comumente encontrados adsorvidos no material particulado suspenso, bem como em sedimentos. A dissolução em águas subterrâneas e superficiais é relatada em concentrações que variam de 1 ng L⁻¹ a 74 µg L⁻¹. Conseqüentemente muitas pesquisas são dedicadas a exploração de métodos para remover os HPA do meio aquoso (SANCHES et al, 2011, KONG H. et al., 2012).

Os HPA são resistentes à degradação biológica e não são removidos de forma eficiente por métodos físico-químicos convencionais como a coagulação, floculação, sedimentação, filtração ou ozonização (CRISAFULLY, et al 2008). Alguns processos apresentam desvantagens, como a precipitação química que exige altas concentrações de soluto, a osmose reversa que economicamente pode não ser viável e a fotólise por UV que pode levar a uma possível formação de subprodutos mais reativos e persistentes (HALL et al, 2009; SANCHES et al, 2011).

Conforme descrito, atualmente os processos de adsorção são considerados eficazes, sendo superiores a outras técnicas, devido ao seu baixo custo, simplicidade de operação, alta eficiência, baixa geração de resíduos e a possibilidade de remoção de uma ampla variedade de HPA (CHANG et al, 2004; HARO et al, 2011; SILVA et al., 2015). Uma extensa literatura pode ser encontrada, descrevendo variados tipos de materiais utilizados como adsorventes para remoção de HPA em meio aquoso (KONG. H et al 2012). A tabela 5 apresenta alguns destes adsorventes utilizados nos últimos anos.

Tabela 5: Adsorventes para remoção de HPA em meio aquoso

Adsorvente	HPA	Referência
Polidivinil benzeno e polimetilmetacrilato divinil benzeno	Naftaleno	SILVA et al. (2015)
Organo- Sílica Mesoporosa Ordenada	Naftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fluoranteno e Pireno	VIDAL et al. (2011)
Fibra de turfa e fibra de turfa modificada	Naftaleno, fenantreno e pireno	TANG (2010)
Carbão obtido a partir de resíduo de resina de troca iônica a base de poliestireno	Naftaleno	SHI et al. (2013)
Sedimentos de argila e areia	Naftaleno	OWABOR (2013)
Carvão ativado comercial	Naftaleno, acenafteno e fluoreno	HARO (2011)
Sílica nanohíbrida de base orgânica e inorgânica	Naftaleno, acenaftileno e fenantreno	BALATI (2015)
Lodo ativado	Naftaleno, fenantreno e pireno	MENG et al. (2016)
Biossorventes	Naftaleno, acenafteno, fenantreno e pireno	ZEMIN (2014)
Nanopartículas magnéticas	Acenafteno e metais	YUXIONG (2016)
Carvão ativado em pó	Antraceno e Pireno	RASHEED et al. (2015)
Zeólita modificada	Naftaleno	LI (2017)
Carvão ativado modificado	Naftaleno	He et al. (2018)

A adsorção de HPA é normalmente avaliada em estudos de escala laboratorial, podendo posteriormente serem aplicados em escala industrial e ambiental (POLAKIEWICZ, 2008). O método também tem sido utilizado para

remoção de HPA de outras matrizes, como óleos (LUNA et al.,2007), solos (COTTA et al.,2009) e fase gasosa (POZO et al. 2015).

O carvão ativado é um adsorvente amplamente utilizado em meio aquoso, no entanto possui diversas desvantagens como a possibilidade de combustão, entupimento dos poros, alta higroscopicidade e custos elevados, normalmente não é utilizado para tratar grandes quantidades de efluentes (MASTRAL, et al.,2002; HALL et al.,2009; KONG. H et al.,2012; SILVA et al., 2015).

As resinas poliméricas como os copolímeros macroporosos de estireno-divinilbenzeno, comerciais - Amberlite XAD[®]-2 e Amberlite XAD[®]-4 foram estudadas como adsorventes de HPA. Estas resinas apresentam características vantajosas, como alta estabilidade física, possibilidade de controlar características morfológicas, como estrutura do poro e área de superfície, facilidade de regeneração, desde que a adsorção seja física. A principal desvantagem dessas resinas é o elevado custo de sua produção, resultante da natureza complexa do processo para obtê-las, exigindo preparações em vários estágios e processos sintéticos demorados (KHALILI-FARD et al., 2012; SILVA et al., 2015).

Todos os adsorventes apresentam vantagens e limitações específicas, no entanto o processo de adsorção é particularmente vantajoso quando o adsorvente é barato e não requer pré-tratamento, portanto a necessidade de se avaliar adsorventes, principalmente de baixo custo ainda existe (TORUNO et al. 2007; HALL et al., 2009; BJÖRKLUND & LI., 2015).

2.2.4 Mecanismos de Adsorção

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio, e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos, para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, por afinidade química. O mecanismo cinético está baseado

nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

Nestes estudos, os conhecimentos sobre a cinética, e a avaliação do equilíbrio, obtidos a partir dos dados experimentais, são fundamentais para o entendimento do fenômeno. Os estudos cinéticos fornecem informações sobre a velocidade da adsorção, prevendo com que rapidez um HPA pode ser removido da solução. Com os dados de equilíbrio, adquiridos a partir das isotermas de adsorção, é possível conhecer a capacidade máxima de adsorção, e estimar a quantidade necessária de um determinado adsorvente a ser utilizado para remoção de componentes puros e de misturas reais de HPA. Com base nessas informações, também pode-se conhecer as forças, físicas ou químicas envolvidas no processo.

As forças envolvidas na adsorção de HPA em meio aquoso são geralmente atribuídas a uma combinação de interações Van der Waals e de elétrons π . As interações de Van der Waals são favorecidas pela natureza hidrofóbica do adsorvente, e as interações elétrons π , que ocorrem entre os anéis aromáticos dos HPA e os sítios ativos do adsorvente (DMITRIENKO & ZOLOTOV, 2002; COSTA et al., 2012).

Grande parte dos estudos descritos na literatura envolve somente um HPA, o naftaleno adotado como composto modelo, provavelmente devido a sua estrutura simples, maior solubilidade em água, facilidade de ser encontrado no ambiente, e o menor risco de manuseio, comparado aos demais HPA, servindo como meio de investigação para estudos de HPA mais complexos (CHANG et al., 2004; YUAN et al., 2010; SILVA et al., 2015).

2.2.4.1 Cinética de adsorção

Embora estudos de equilíbrio sejam importantes na determinação da eficácia do processo de adsorção, é necessário relacionar o efeito do tempo nas interações entre adsorvente e adsorvato. A cinética de adsorção deve ocorrer preferencialmente de modo que a remoção dos contaminantes ocorra de forma rápida (KHRAISHED et al 2002; GUPTA et al., 2009). A velocidade de adsorção pode ser dependente da temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do

adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014).

Mais de 25 modelos são relatados na literatura, na tentativa de descrever quantitativamente o comportamento cinético durante a adsorção (KHRAISHED et al., 2002). Cada modelo cinético tem sua própria limitação, e é originado de certas condições iniciais, baseadas em experimentos específicos e de suposições teóricas. Dentre os modelos cinéticos mais comumente utilizados na literatura para adsorção de HPA, na interface líquido-sólido, sob condições que não estejam necessariamente em equilíbrio, destacam-se o modelo de pseudo-primeira-ordem (modelo de Lagergren, 1898), o modelo de pseudo-segunda-ordem (modelo de Ho, 1998), e o modelo de difusão intraparticular de Weber e Morris, 1963 (HO, 2006; QIU et al., 2009).

O termo *pseudo* tem como objetivo distinguir as equações cinéticas relativas as concentrações de adsorvatos, nas soluções das equações baseadas na capacidade de adsorção dos sólidos (HO, 2006). A regressão linear é frequentemente usada para determinar o modelo cinético que melhor se adéqua aos dados experimentais obtidos (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

A lei da velocidade de uma reação química é bastante útil para elucidar o mecanismo dessa reação. A determinação da lei da velocidade, realizada experimentalmente, é fundamental para o entendimento do processo de adsorção (ATKINS, 2004).

2.2.4.1.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira-Ordem

O modelo de pseudo-primeira-ordem foi a primeira equação proposta para estabelecer a velocidade de adsorção em um sistema líquido/sólido (HO & MACKAY, 1998), que 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 reação de solutos em soluções líquidas. O modelo de Lagergren assume que a velocidade de remoção do adsorvato da solução, com o tempo, é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação, e ao número de sítios ativos no sólido. Esse modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (HO & MCKAY, 1999; SAEED et al., 2005).

A equação deste modelo pode ser escrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}); e t é o tempo (min); q_e e q_t são as quantidades de adsorvato (mg) retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo t . Integrando esta equação, e aplicando as condições de limite iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, Eq. (4) torna-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

A equação (5) é a forma linear deste modelo, q_e e q_t são as quantidades removidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. k_1 (min^{-1}) é calculada pela inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

Os valores de q_e e q_t , são obtidos a partir dos dados experimentais, de acordo com a equação:

$$q = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{m} \quad (6)$$

q = quantidade removida de adsorvato ou capacidade de remoção do adsorvente (mg g^{-1}).

C_i : concentração inicial do adsorvato em solução (mg L^{-1}).

C_f ou C_e : concentração final do adsorvato em solução no tempo t , ou de equilíbrio (mg L^{-1}).

V : volume da solução (L).

m : massa de adsorvente (g).

Muitas vezes, ao fazer uso da equação de pseudo-primeira-ordem, à capacidade de adsorção no equilíbrio é desconhecida, devido a adsorção ser muito lenta. Assim, é preciso estabelecer o real valor de q_e , extrapolando os dados experimentais para o tempo infinito, ou através do método da tentativa e erro (HO & MACKAY, 1998).

Em muitos casos, os dados experimentais não se ajustam ao modelo de pseudo-primeira-ordem em todo o intervalo de tempo de contato, mas somente durante a fase inicial do processo de adsorção (HO & MACKAY, 1998).

2.2.4.1.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda-Ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mackay é baseado na adsorção em fase sólida, e assume que o processo é a adsorção química, envolvendo a participação de forças de valência, ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO & MACKAY, 1999). Ao contrário de Largegren, que descreve a cinética no início do processo, o modelo de Ho e MacKay o descreve em toda extensão, e considera a reação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente através da quimissorção, como sendo a etapa determinante da taxa de adsorção (HO & MACKAY, 2000).

A equação cinética é expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Reorganizando as variáveis da equação (7), obtemos:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (8)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Integrando equação (8) para as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

q_e e q_t são as quantidades removidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da inclinação da reta do gráfico de t/q versus t , k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), pode ser calculado através do quadrado do coeficiente angular dividido pelo coeficiente linear.

2.2.4.1.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato da solução varia com a raiz quadrada do tempo. Assim o coeficiente de difusão intrapartícula pode ser definido como se segue, na expressão:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (10)$$

q_t é a quantidade de HPA adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min), k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de taxa do processo de difusão intrapartícula, e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula. O valor de k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação, e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Se o gráfico q versus $t^{1/2}$ for linear, e passar pela origem, o único mecanismo de adsorção é difusão intrapartícula (HO, 2003). Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito da camada limite (DIZGE et al., 2008).

Estudos prévios mostram que o gráfico pode apresentar a possibilidade de multilinearidade (figura 9), a qual indica que a adsorção ocorreu em diferentes etapas. No gráfico da figura 9, observa-se duas etapas de difusão: A difusão na superfície externa e a difusão intrapartícula respectivamente. Em alguns casos pode-se observar até três etapas distintas: transferência de massa externa (difusão externa), difusão intrapartícula e o equilíbrio (SHI et al., 2013; BALATI et al., 2015).

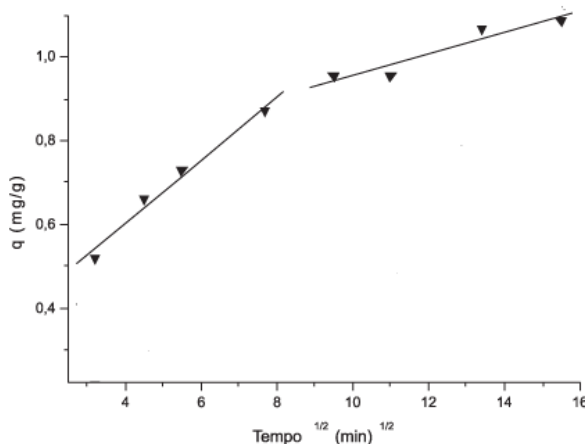


Figura 9 -Difusão intrapartícula em dois estágios. A primeira linearidade representa a adsorção na superfície externa; a segunda representa o estágio de adsorção gradual, por difusão intrapartícula (Fonte: CARVALHO, 2010).

2.2.4.2 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas (GILES et al., 1974 *apud* BERTOLINI, 2014). As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio existente entre a concentração de adsorvato na solução (C_e) e a massa de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente (q_e), a uma determinada temperatura. Essa relação é apresentada traçando-se a curva q_e em função de C_e (MONTANHER, 2009).

Experimentalmente, o método utilizado para obtenção dos valores de q_e e C_e consiste em misturar volumes conhecidos de soluções do adsorvato, em diferentes concentrações, com uma quantidade fixa do material adsorvente. As misturas são agitadas em temperatura constante, até atingir o equilíbrio, onde o sistema de adsorção permanece, teoricamente, em um estado estável, com certas quantidades de espécies imobilizadas na fase sólida, enquanto que a outra porção encontra-se dissolvida na solução (VOLESKY 2003; VOLESKY, 2007). O valor de q_e é obtido a partir da equação 6 – subseção 2.2.4.1.1.

As isotermas podem fornecer informações a respeito da força de adsorção, e da capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente. Traçando-se as isotermas, a concentração inicial do adsorvato não possui um papel importante na caracterização do equilíbrio, pois é a concentração final que influi diretamente sobre ele. Além disso, o tempo de contato entre as duas

espécies deve ser tal que os resultados obtidos mediante experimentação permitam atingir o equilíbrio com facilidade (VOLESKY, 2003).

Na literatura são encontrados uma ampla faixa de intervalos de tempo, considerados de equilíbrio, utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de HPA, em diferentes adsorventes (DMITRIENKO et al., 2002; AMBIA, M; MORADI, 2009; HALL et al., 2009; TANG et al., 2010; VIDAL et al., 2011; HARO et al., 2011; OWABOR et al., 2013; SILVA et al., 2015; BALATI et al., 2015; MENG et al., 2016).

Sistemas de adsorção no equilíbrio são governados por diversos fatores, como a natureza do adsorvato e do adsorvente, composição da solução e temperatura (WU et al., 2005). A forma da isoterma é a primeira ferramenta no diagnóstico da natureza da adsorção (MORENO & CASTILLA, 2004). As isotermas podem apresentar diferentes formas, conforme apresentado na figura 10.

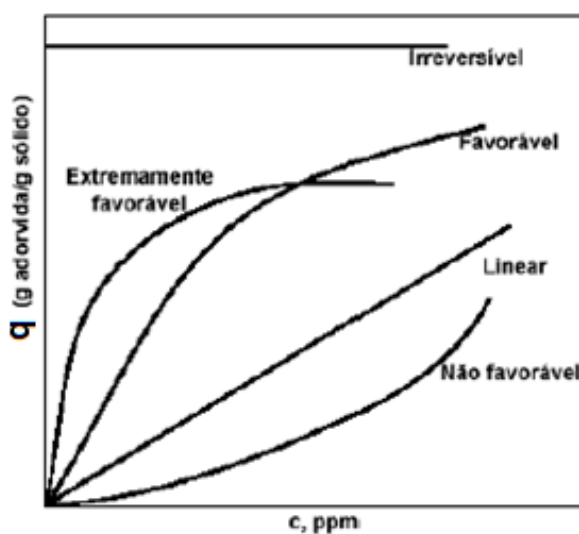


Figura 10 - Isotermas de adsorção
(Fonte: McCABE et al., 1993)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas côncavas são consideradas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são classificadas como desfavoráveis, ou não favoráveis, devido à sua pouca eficiência de remoção. O mecanismo e o tipo de adsorção que ocorrem entre o adsorvente e

o adsorvato podem ser determinados pela forma da curva da isoterma (GILES et al.,1960).

O platô alcançado nas isotermas de forma côncava é um indicativo que houve saturação dos sítios ativos do adsorvente, o que permite obter a capacidade máxima de adsorção, usando modelos matemáticos (MONTANHER et al., 2007).

A classificação dos isotermas proposta por Giles, conforme a figura 11, a seguir, indica quatro classes principais, relacionadas com as formas S, L, H e C, de subgrupos 1, 2, 3, 4, de acordo com a presença de patamares, aclives ou pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo. A isoterma do tipo S sugere uma associação entre as moléculas adsorvidas, descrita como adsorção “cooperativa”, que ocorre se a interação adsorvato-adsorvato é maior que a interação adsorvato-adsorvente; a tipo L (Langmuir) indica uma afinidade relativamente alta entre adsorvato e adsorvente, e normalmente é indicativo do processo de quimissorção. A isoterma do tipo H é um caso especial da isoterma do tipo L, observada quando a superfície do adsorvente interage fortemente com o soluto durante a adsorção. A isoterma do tipo C (constante de partição) sugere uma afinidade relativamente constante das moléculas do adsorvato com o adsorvente, apontando para um aspecto linear da curva (GILES et al., 1974).

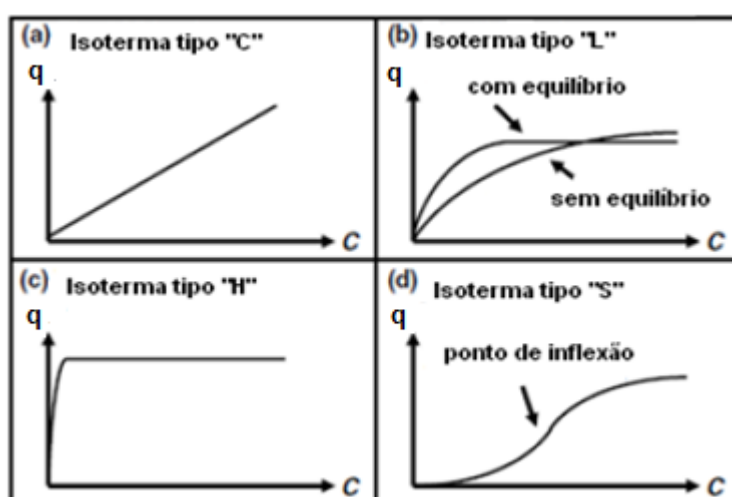


Figura 11 - Classificação das isotermas, segundo Giles

(Fonte: WU et al., 2005)

Existem várias equações matemáticas disponíveis para analisar os dados experimentais de adsorção (WU et al., 2005). A análise das isotermas por

diferentes modelos de equilíbrio é um passo importante para encontrar o modelo apropriado de estudo. Para estabelecer a correlação apropriada para as curvas de equilíbrio, os modelos de Langmuir e Freundlich são muito utilizados, devido à sua simplicidade e à facilidade na interpretação dos dados. Suas equações podem ser linearizadas, possibilitando que as constantes sejam determinadas por regressão linear (FUNGARO, 2004; MONTANHER et al., 2007). Estes dois modelos também são frequentemente descritos nos estudos de equilíbrio de adsorção, envolvendo HPA.

2.2.4.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir considera a adsorção como um fenômeno químico. Esse modelo foi desenvolvido, inicialmente, para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas, sendo posteriormente aplicado em sistemas em fase líquida com o adsorvato em solução (NASIR et al., 2007).

Essa isoterma assume que a adsorção ocorre em monocamada, em um número finito de sítios ativos, distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, em que cada sítio ativo é ocupado por, somente, uma molécula ou íon do adsorvato, não ocorrendo interações entre elas.

A expressão matemática do modelo de Langmuir é apresentada na equação 11, onde C_e é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio; q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (formação da monocamada completa); e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir do processo de adsorção.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

A forma linearizada da equação de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (12)$$

As constantes - q_{\max} e K_L – podem ser obtidas a partir dos coeficientes angular e linear da reta C_e/q_e versus C_e , cujos coeficientes angulares são iguais

a $1/q_{\max}$ e os coeficientes lineares iguais a $1/(q_{\max} \cdot K_L)$ (NASIR et al., 2007; PEHLIVAN et al., 2008). A isoterma de Langmuir falha em aspectos como a entalpia de adsorção ser considerada constante, independente da área recoberta e também não descreve a heterogeneidade da superfície, onde os sítios mais reativos são preenchidos primeiro. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos do fator de separação adimensional, ou parâmetro de equilíbrio de Langmuir R_L , definido pela equação 13, que possibilita avaliar a forma da isoterma (NAMASIVAYA & SANGEETHA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (13)$$

Sendo C_i a concentração inicial do adsorvato na solução (mg L^{-1}).

Valores de R_L que indicam se o processo é favorável, desfavorável ou irreversível estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de separação, R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

(Fonte: NAMASIVAYA & SANGEETHA, 2008).

2.2.4.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente, e a concentração do material em solução no equilíbrio. É aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e a adsorção, podendo ou não ocorrer em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção (CASTELLAN, 2001).

O modelo assume que a energia de adsorção do adsorvente em um determinado sítio ativo está relacionada à existência de sítios adjacentes ocupados ou disponíveis (BAYRAMOĞLU et al.,2005; ZHAO et al.,2011). A equação de Freudlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

O expoente $1/n$ é um indicativo; indica se a adsorção é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ menores que a unidade, no intervalo de $(0,1 < 1/n < 1)$, indicam adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for $1/n$, mais favorável é a migração do soluto para o sólido.

K_F e n são constantes empíricas, características do sistema, e estão relacionadas com a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente (BAYRAMOĞLU et al.,2005). Esses dois parâmetros podem ser obtidos a partir da curva $\log q_e$ versus $\log C_e$, de acordo com a equação linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Os gráficos $\log q_e$ versus $\log C_e$ geram retas cujos coeficientes angulares são iguais a $1/n$, e lineares iguais a $\log K_F$.

O modelo de Freudlich supõe que a adsorção seja um processo ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente. Portanto, embora seja útil para compreensão do processo de adsorção, falha quando a concentração do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 2001; PEHLIVAN et al.,2008).

Em estudos de isotermas com um componente simples, a otimização do procedimento requer que uma análise de erro seja definida, de tal forma que esta seja capaz de avaliar o ajuste da isoterma aos dados experimentais de equilíbrio. Para este fim, pode-se empregar os coeficientes de correlação, r , ou de determinação, r^2 , dos gráficos lineares dos modelos, ou um teste-não linear Qui-quadrado.

Na avaliação do ajuste usando a análise linear, os coeficientes de correlação ou de determinação dos modelos são comparados. O modelo que

melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará um valor de r ou r^2 , mais alto e mais próximo a um.

O teste não linear do Qui-quadrado (χ^2) é empregado como um critério para encontrar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio, devido à inerente tendenciosidade resultante da linearização dos modelos de isotermas. A análise estatística é baseada na soma das raízes quadradas das diferenças entre o dado experimental e o dado calculado pelo modelo, sendo que a diferença é dividida pelo correspondente dado, calculado pelos modelos. O teste Qui-quadrado pode ser representado pela seguinte equação (HO, 2004):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{calc}})^2}{q_{e, \text{calc}}} \quad (16)$$

Neste caso, $q_{e, \text{exp}}$ é a capacidade de equilíbrio do adsorvente, obtida dos dados experimentais (mg g^{-1}), e $q_{e, \text{calc}}$ é capacidade de equilíbrio do adsorvente calculada a partir do modelo proposto (mg g^{-1}). Quanto mais baixo é o valor de χ^2 , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo.

No presente trabalho, optou-se por utilizar como ajuste os coeficientes de determinação (r^2), uma vez que os dados cinéticos e das isotermas de Langmuir e Freundlich foram analisados a partir de suas versões linearizadas.

2.3 QUIMIOMETRIA

A análise de dados é uma etapa importante de verificação dos dados experimentais, sendo univariada quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. A estatística univariada, aplicada a problemas químicos, tornou-se limitada. Nas últimas décadas, a análise multivariada tem sido introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade, e dando origem a uma nova disciplina, a Quimiometria (POPPI e SENA, 2000).

A Quimiometria ainda é uma área recente da Química, de grande importância na interpretação e análise de dados obtidos pelos diversos métodos

instrumentais disponíveis em laboratório. É definida como o desenvolvimento e a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos no planejamento, otimização de procedimentos, ou na obtenção de informações químicas através da análise de dados. Das técnicas quimiométricas, a Análise Multivariada é uma ferramenta bastante empregada, no intuito de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem, por exemplo, às semelhanças na composição química das mesmas (BRUNS e FAIGLE, 1985; ESTEBAN *et al.*, 2006; CORREIA e FERREIRA, 2007).

A extração de informações dos dados de um experimento, normalmente, envolve a análise de um considerável número de variáveis. Sendo que, freqüentemente, apenas um pequeno número dessas variáveis apresenta maior importância, resultando em um grande conjunto de dados, que podem ser redundantes ou que não apresentem relevância para o objetivo do experimento. Basicamente, os métodos de estatística multivariada são utilizados a fim de simplificar ou facilitar a interpretação do fenômeno, que está sendo estudado através da construção de índices ou variáveis alternativas, que sintetizem a informação original dos dados (MINGOTI, 2005).

Das diversas subáreas da Quimiometria, pode-se destacar, por exemplo, a análise por agrupamento hierárquico (HCA – *Hierarchical Clusters Analysis*), que objetiva aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Essa análise é classificada como exploratória, ou não supervisionada (ESTEBAN *et al.*, 2006; CORREIA e FERREIRA, 2007).

2.3.1 Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)

A HCA, ou análise de conglomerados, tem o objetivo de agrupar os elementos da amostra, ou população, em grupos, de forma que os elementos pertencentes ao mesmo grupo sejam similares entre si, com respeito entre às variáveis (características) que neles foram medidas, e os elementos em grupos diferentes sejam heterogêneos em relação a essas mesmas características. (MINGOTI, 2005). É um processo hierárquico no qual, em cada passo, a matriz de dados é diminuída em uma dimensão, pela reunião de pares semelhantes,

até a reunião de todos os pontos, em um único grupo (CORREIA e FERREIRA, 2007).

A técnica examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados, e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional, chamado dendrograma. Por meio do dendrograma, pode-se visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e/ou variáveis. Os dendogramas são construídos com base na proximidade existente entre as amostras no espaço. Isso é feito calculando-se a distância entre todas as amostras (agrupamentos) do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade, cujos elementos são os chamados índices de similaridade, que variam entre zero e um. Um índice alto indica uma distância pequena entre dois agrupamentos e, portanto, uma alta similaridade. A cada passo, os dois grupos mais similares vão se juntando, e o processo vai se repetindo, até que forme um único agrupamento (NØRSKOV-LAURITSEN e BÜRGI, 1985; KHARE *et al.*, 2011).

A escolha da proximidade entre dois agrupamentos pode ser feita por diversos métodos, como: do vizinho mais próximo (ligação simples); do vizinho mais distante (ligação completa); pela média (que pode ser calculada de várias maneiras). A mais simples medida de similaridade entre pontos num conjunto de dados é sua distância Euclidiana (dois elementos amostrais são avaliados em cada variável pertencente ao vetor de observações) (NØRSKOV-LAURITSENA e BÜRGI, 1985).

A conexão pelo vizinho mais próximo é feita buscando, inicialmente, a maior similaridade (ou menor distância) entre dois grupos. A partir de então, a matriz de similaridade vai sendo continuamente atualizada, sempre procurando as menores distâncias, e aproximando os agrupamentos mais similares, até que um único agrupamento seja formado.

Na conexão pela média, as amostras vão se ligar aos agrupamentos cujos centros estiverem mais próximos. Existem vários métodos de conexão pela média, sendo que a diferença entre eles está na maneira como este é calculado. Pelo método do vizinho mais distante, busca-se sempre a maior distância entre as amostras e, dentre estas, o par de maior similaridade é agrupado (BRATCHELL, 1989)

Segundo Valentin (2000), a escolha do melhor método pode ser feita pela imagem do dendrograma, sendo o ideal aquele que fornecer uma imagem menos distorcida da realidade. Pode-se avaliar o grau de deformação provocado pela construção do dendrograma, através do “coeficiente de correlação cofenético”, que serve para medir o grau de ajuste entre a matriz de dissimilaridade (matriz fenética), e a matriz resultante da simplificação proporcionada pelo método de agrupamento (matriz cofenética).

Esse coeficiente de correlação cofenético é o coeficiente (r) de Pearson, sendo calculado entre índices de similaridade da matriz original, e os índices reconstituídos com base no dendrograma. Logo, quanto maior for o (r), menor será a distorção. Conforme Valentin (2000), “há sempre um certo grau de distorção, pois o (r) nunca será igual a 1”.

A HCA pode ser aplicada na identificação de grupos, dentro de um conjunto de dados, para testar hipóteses de agrupamentos na identificação de membros de um dado grupo, ou na formação mais conveniente de agrupamentos, com características um tanto quanto diversas (BRATCHELL,1989).

A técnica de análise por agrupamento hierárquico (HCA), foi a ferramenta multivariada adotada neste trabalho, sendo possível demonstrar as similaridades e diferenças, no comportamento dos HPA frente aos adsorventes.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial adsorptivo do polietileno de alta densidade (PEAD), espuma de poliuretano (EPU) em comparação ao amberlite-XAD[®]-2 (XAD-2) na adsorção hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter dados cinéticos de adsorção em reator de batelada;
- Determinar as isotermas de adsorção e seus respectivos parâmetros ajustados;
- Comprovar a existência de similaridades ou diferenças entre os materiais adsorventes, bem como a eficiência dos mesmos para a adsorção dos HPA.

4 ARTIGO

UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ESPUMA DE POLIURETANO E AMBERLITE XAD-2 NA REMOÇÃO DE DIFERENTES HPA

RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são classificados como poluentes orgânicos persistentes, encontrados em todos os compartimentos ambientais, sendo que em determinadas concentrações podem apresentar riscos à saúde. Uma das formas de monitorar os níveis de HPA é a utilização de amostradores ativos ou passivos, constituídos por um material adsorvente. O presente trabalho comparou o desempenho do polietileno de alta densidade (PEAD), e da espuma de poliuretano (EPU) para remoção dos HPA Naftaleno (NAP), Acenaftileno (ACY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLN), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT) e Criseno (CHR), a partir de soluções aquosas individuais, em relação ao Amberlite XAD-2. Os estudos foram realizados em batelada a 20 °C, e monitorados por espectrofotometria UV-Vis. Investigou-se o efeito do modificador orgânico, quantidade de adsorvente, a capacidade e a cinética de adsorção. Utilizando 10% de acetonitrila como modificador orgânico, a remoção de antraceno e criseno foi superior a 90% em 0,5 g PEAD e EPU. Ao reduzir a quantidade dos três adsorventes para 0,1 g, as porcentagens de remoção não se alteraram significativamente, permanecendo acima de 90% para a maioria dos HPA. As maiores diferenças foram para o criseno, que sofreu uma redução de 87,5% para 37,6% em PEAD, de 91,4% para 63,8% com EPU e de 86,9% para 47,8% em XAD-2. A capacidade de adsorção no intervalo de 0 a 180 minutos foi governada por dois estágios. O primeiro ocorreu em até 60 minutos, onde as taxas de sorção foram elevadas, no segundo, entre 60 e 180 minutos, praticamente não ocorreram variações. Os dados cinéticos foram analisados pelos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris. A exceção do naftaleno, o modelo de pseudo-segunda-ordem se aplica aos demais compostos. Os valores de k_2 variaram entre 0,19 e 1,46 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) em PEAD, entre 0,19 e 2,96 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) para EPU e 0,10 e 3,20 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) no XAD-2. Os resultados demonstram a viabilidade dos polímeros PEAD e EPU como materiais de fácil acesso alternativos ao XAD-2.

Palavras chaves: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, adsorção, cinética.

1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são moléculas orgânicas estáveis, constituídas por dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Eles podem ser formados pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, sendo um dos poluentes ambientais mais difundidos (TRAN-DUC et al., 2010). A complexidade e a composição das misturas de HPA encontradas no ambiente dependem de suas fontes emissoras (PEREIRA NETTO et al., 2000). Os HPA são ubíquos no ar, água, solo (COTTA et al., 2009; TRAN-DUC, et al. 2010) e sedimentos (MARTINEZ et al. 2004; TRAN-DUC et al., 2010).

A solubilidade dos HPA é baixa, $\log K_{ow}$ 3 – 8 (MANOLI & SAMARA, 1999), e os seus valores de concentração em meio aquoso são bastante variados, devido às diferenças de fase, dissolvida ou particulada, em que estão presentes, e dos compostos considerados em cada estudo (CETESB 2001). Os valores basais de concentração encontram-se entre pg a $\mu\text{g/L}$ (MANOLI & SAMARA, 1999; KHALILI-FARD et al., 2012). Os que possuem quatro ou mais anéis aromáticos, como por exemplo, o criseno, devido a suas características físico-químicas, são difíceis de degradar, e tendem a se acumular no ambiente (PEREIRA NETTO et al., 2000; COTTA et al., 2009; TRAN-DUC et al., 2010), são altamente tóxicos e carcinogênicos, e sua toxicidade aumenta com o peso molecular (JUNKER et al., 2000; PERERA et al., 2005). Além disso, quando submetidos a foto-oxidação na presença de radiação UV, eles são transformados em compostos mais reativos (ØSTGAARD et al., 1987).

A sua ampla distribuição ambiental eleva o risco de contaminação humana. Seus derivados podem ser absorvidos de forma cutânea, por ingestão ou inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo. Em geral, as misturas dos HPA envolvem uma grande variedade de moléculas, e em diferentes concentrações (WHO, 1998; PEREIRA NETTO et al., 2000).

Os HPA não são diretamente mutagênicos, e precisam sofrer ativação metabólica, antes de reagirem com o DNA. A ativação se dá via formação de compostos hidrossolúveis, como a formação de epóxidos, seguidos de compostos polihidroxilados que, por serem mais solúveis em água, tem sua eliminação facilitada através da urina. Após seu metabolismo, os intermediários

de di-hidrodiolépidos formados podem reagir com as bases nucleofílicas do DNA, formando adutos e, conseqüentemente, aumentando as possibilidades de se desencadear processos mutagênicos (LOPES & ANDRADE, 1996; PEREIRA NETTO et al., 2000).

No ambiente, os HPA podem ser transformados em nitro-HPA e Oxi-HPA, através de reações com óxidos de nitrogênio e/ou ácido nítrico. Os derivados nitro-HPA apresentam elevado grau mutagênico (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Como resultado do impacto negativo causado por esses compostos no ambiente e à saúde humana, eles foram introduzidos em programas de monitoramento, através de diretivas e protocolos internacionais que definem os limites de concentração, para aqueles encontrados com maior frequência na natureza. Em relação à legislação ocupacional, são encontrados limites de exposição para o antraceno, benzo [a] pireno, naftaleno, criseno e fenantreno, descritos na tabela 1 (NIOSH, 1994).

Tabela 1- Limites de exposição ocupacional

HPA	OSHA	NIOSH	ACGIH
Antraceno	0,2 mg/m ³		
benzo [a] pireno	0,2 mg/m ³	0,1 mg/m ³	
Naftaleno	10 ppm	10 ppm	10 ppm
Criseno	0,2 mg/m ³		
Fenantreno	0,2 mg/m ³		

Fonte: OSHA - Occupational Safety and Health Administration, NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health, ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (NIOSH, 1994).

Uma das formas de se monitorar a exposição a esses compostos é através do uso de amostradores ativos (POZO et al., 2015) ou passivos (STUER-LAURIDSEN, 2005), utilizados normalmente por trabalhadores suscetíveis ao contato com HPA. Quase todos os amostradores disponíveis são constituídos de um material adsorvente. Em geral, amostradores são tubos preenchidos com material adsorvente, que possuem a finalidade de remover os HPA distribuídos no ar, tanto em ambientes fechados, quanto abertos. Os amostradores têm sido desenvolvidos também para matrizes aquosas e sólidas (SEETHAPATHY et al., 2008).

Atualmente, a adsorção é considerada um método eficaz para remoção de poluentes orgânicos persistentes (POP's), devido à sua alta eficiência de remoção, baixo custo, simplicidade, capacidade de pré-concentração e fácil manuseio (SHI et al., 2013).

O fenômeno da adsorção é resultado de interações físico-químicas, que envolvem o adsorvente e o adsorvato (COONEY, 1999). Muitos fatores influenciam a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, tais como a área superficial, área e volume dos poros, grupos funcionais presentes na superfície, hidrofobicidade do material, temperatura do sistema, pH, agitação, natureza do solvente, densidade e propriedades do adsorvato (COONEY, 1999; HAGHSERESHT, 2002; DOTTA FILHO et al., 2017).

Dentre os diversos compostos usados como adsorventes para HPA, o carvão ativado é frequentemente encontrado na literatura, e apresenta uma boa eficiência na remoção (ÖZER GÖK et al. 2008; HALL et al. 2009; SHAARANI & HAMEED, 2011). Há também a sílica modificada (VIDAL et al., 2011), polietileno (FRIES & ZARFL, 2012), espuma de poliuretano (DIMITRIENKO et al., 2002), casca de coco e bagaço de cana (CRISAFULLY et al., 2007), sílica-gel (HALL et al., 2009), amberlite XAD-2 (OLIVELLA 2006), terras diatomáceas (NAKAMURA et al., 2007), Amberlite XAD-2, -4 e -16 (LEE et al., 2004), leonardita (ZELEDON-TORUNO et al., 2007), fibra de quartzo (VASCONCELLOS et al., 1998) e nanopartículas magnéticas (HUANG et al., 2016).

A cinética de adsorção é considerada um requisito básico para implantação de sistemas de adsorção (ÖZER GÖK et al., 2008). Nos estudos cinéticos é comum observar que a taxa de sorção é rápida, no início do processo. Depois se torna mais lenta, à medida que se aproxima do equilíbrio. A rápida adsorção inicial pode estar relacionada ao grande número de sítios disponíveis no adsorvente; assim o gradiente de concentração entre as moléculas do adsorvato e os sítios do adsorvente é elevado. A medida que estes sítios vagos se tornam ocupados, esse gradiente diminui, ocorrendo uma redução na taxa de sorção, até a capacidade máxima de adsorção ser alcançada (HALL et al., 2009; SILVA et al., 2015). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber-Morris são muito difundidos na literatura (ÖZER GÖK et al. 2008; CABAL et al. 2009; VIDAL et al., 2011; DAI et al., 2011; SHI et al.

2013; OWABOR et al. 2013; SILVA et al. 2015; BALATI et al., 2015; BJÖRKLUND & LI., 2015; XIAO et al., 2015; RASHEED et al., 2015).

O presente trabalho visa comparar o desempenho dos polímeros, polietileno de alta densidade (PEAD), e espuma de poliuretano (EPU), que são materiais de fácil aquisição (FRIES & ZARFL, 2012; DMITRIENKO & ZOLOTOV, 2002; BILIR et al., 2013), com Amberlite XAD-2 (XAD-2) para remoção dos HPA Naftaleno (NAP), Acenaftileno (ACY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLN), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT), e Criseno (CHR).

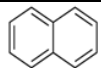
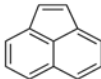
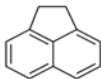
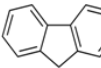
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Soluções, Solventes e Padrões

Em todos os experimentos, foram utilizados solventes de grau HPLC e água ultrapura (resistividade 18.2 MΩ cm), obtida a partir do sistema de purificação Milli-Q, Milipore (Eschborn, Alemanha). Os padrões de NAP (99%), ACY (99%), ACE (99%), FLN (98%), PHE (99.5%), ANT (99%) e CHR (98%) foram obtidos de Sigma - Aldrich (EUA).


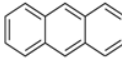
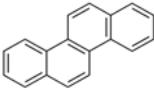
A tabela 2 apresenta as estruturas e suas propriedades físico-químicas dos HPA estudados. Soluções estoque de 100 mg L⁻¹ foram preparadas individualmente, por diluição dos respectivos padrões em metanol, armazenadas a 4 °C e protegidas da luz.

Tabela 2- Estrutura, massa molar, coeficiente de partição, número de elétrons π, área de superfície A^{o2} e Volume Molecular A^{o3} dos HPA.

HPA	Estrutura	Massa Molar g mol ⁻¹	log Kow	Nº de elétrons π	Área de superfície A ^{o2}	Volume Molecular A ^{o3}
NAP		128	3,37	10	155,8	126,9
ACY		152	3,98	12	–	–
ACE		154	4,07	10	180,8	148
FLN		166	4,18	12	194	160,4

(continua)

(continuação)

PHE		178	4,45	14	198	169,5
ANT		178	4,45	14	202,2	170,3
CHR		228	5,16	18	240,4	212,1

(Fonte: MARTINEZ et al. 2004; PEARLMAN et al. 1984)

4.2.2 Preparo dos Adsorventes

A EPU foi preparada a partir de uma esponja doméstica (Scotch-Brite®-3M), imersa em etanol e, posteriormente, triturada. Após, foi separada do excesso de etanol, seca em estufa a uma temperatura de 35 °C, e armazenada em recipiente fechado, à temperatura ambiente.

O PEAD (\cong 80 mesh, Sigma-Aldrich®-EUA) e o XAD-2 (20 – 60 mesh, Sigma-Aldrich®-EUA) foram lavados com água ultrapura, metanol e novamente água ultrapura. Ambos foram armazenados em recipiente fechado, o PEAD em temperatura ambiente e XAD-2 a 4 °C.

4.2.3 Soluções de Trabalho e Instrumentação

As soluções individuais dos HPA (3 mg L⁻¹) foram preparadas diariamente por diluição das soluções estoque, com 10,0%, 30,0% e 40,0% (V/V) de acetonitrila e água ultrapura, até um volume final de 25 mL. As diferentes concentrações de acetonitrila foram utilizadas com a finalidade de verificar se as diferenças poderiam interferir na adsorção. Para a aquisição dos espectros de absorção molecular das soluções de trabalho, empregou-se um espectrofotômetro de feixe duplo, Perkin Elmer Lambda 16, equipado com célula de quartzo de 10 mm. A temperatura do laboratório foi controlada a 20 °C, e os valores de absorvância dos HPA foram determinados nos comprimentos de onda apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Comprimentos de onda de máxima absorção e absorvidade molar para os HPA estudados.

HPA	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
NAP	209,6	30756,08
ACY	224,8	23338,40
ACE	221,6	34961,44
FLN	204,0	16620,49
PHE	248,8	40404,04
ANT	252,0	25549,61
CHR	320,8	7610,35

4. 2.4 Experimento de Adsorção

As soluções de trabalho foram adicionadas em frascos de vidro de 100 mL, com tampa rosca que continham uma massa específica (0,5 ou 0,1 ± 0,01 g) do adsorvente em estudo. Um agitador mecânico orbital de rotação circular foi utilizado em banho termostatizado. Durante os intervalos de adsorção, alíquota de 3,0 mL foi retirada e filtrada em filtro de seringa de PTFE 0.45 µm (MILLEX®) para a quantificação de HPA remanescente, ou seja, através do espectro de absorção molecular desta solução. Após a medida, a alíquota era retornada ao reator. O esquema experimental é representado na figura 1.

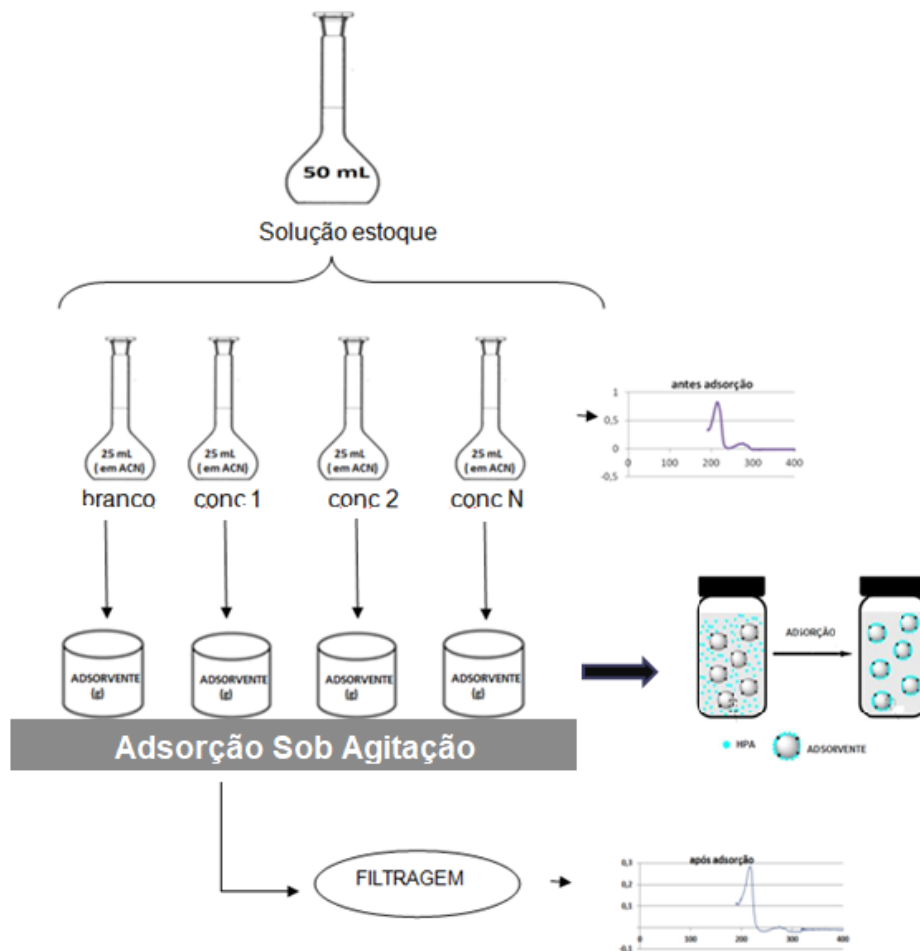


Figura 1- Esquema em batelada utilizado nos experimentos de adsorção dos 7 HPA, adsorventes PEAD, EPU e XAD-2.

Com base nos percentuais de remoção ($R\%$), equação (1) e na capacidade de adsorção (q), equação (2), calculados pelo software Sigma Plot (Sigma Plot 10.0 SPSS INC, EUA), avaliou-se o desempenho dos adsorventes nas condições estabelecidas.

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde: R (%) é a eficiência ou porcentagem de remoção; C_i a concentração inicial do HPA (mg L^{-1}), e C_f a concentração final do HPA em solução após remoção (mg L^{-1}).

$$q = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{m} \quad (2)$$

Onde: q é a quantidade de HPA removida ou capacidade de remoção (mg de HPA g^{-1} adsorvente); C_i a concentração inicial do HPA (solução de trabalho mg L^{-1}); C_f a concentração final do HPA em solução após remoção (mg L^{-1}); V : volume da solução (L) e m : massa de adsorvente (g).

4.2.5 Estudos Cinéticos

Os resultados dos modelos cinéticos, foram calculados com o software Sigma Plot (Sigma Plot 10.0 SPSS INC, EUA). O primeiro modelo cinético aplicado aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira-ordem (ÖZER GÖK et al., 2008; HALL et al., 2009). A equação desse modelo pode ser descrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}); e t é o tempo (min). Integrando esta equação e aplicando as condições de limite iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, Eq. (3) torna-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

A equação (4) é a forma linear deste modelo, q_e e q_t são as quantidades removidas (mg g^{-1}) no equilíbrio (180 min) e no tempo t (min), respectivamente. k_1 (min^{-1}) é calculada pela inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t . O segundo modelo aplicado foi a pseudo-segunda-ordem (ÖZER GÖK et al., 2008; HALL et al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Reorganizando as variáveis da equação (5), obtém-se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (6)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando equação (6) para as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$ obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

q_e e q_t são as quantidades removidas (mg g^{-1}) no equilíbrio (180 min) e no tempo t (min). A partir da inclinação da reta do gráfico de t/q versus t , k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) pode ser calculado.

O terceiro modelo cinético aplicado aos dados experimentais deste trabalho foi o de Weber e Morris (ÖZER GÖK et al., 2008). A equação deste modelo pode ser escrita como:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (8)$$

q_t é a quantidade de HPA adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de taxa do processo de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula. O valor de k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Influência do modificador orgânico

A adição do modificador orgânico ou co-solvente em amostras aquosas contendo HPA, é um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que este pode interferir no processo de adsorção. O uso de um modificador orgânico diminui a possibilidade de adsorção desses compostos nas paredes dos recipientes de armazenagem, o efeito de parede (GARCÍA-FALCÓN et al., 2004). Além de evitar o efeito de parede, estudos em meio aquoso, contendo um modificador orgânico como etanol, metanol, 2-propanol, acetona ou acetonitrila (CORSEUIL et al., 2004; KHALILI-FARD et al., 2012), representam melhor a

condição em que os HPA são encontrados, ou seja, na presença de solventes orgânicos, em contaminações ambientais (D'AGOSTINHO & FLUES, 2006;CAVALCANTE et al., 2007; MARCÉ & BORRUL, 2000).

A acetonitrila foi escolhida como modificador orgânico, uma vez que não provoca interferência na região de absorvância dos HPA. Foram preparadas soluções aquosas com 10, 30 e 40% de acetonitrila (V/V), com a finalidade de verificar um possível efeito sobre a adsorção dos HPA. A figura 2(a - b) mostra as porcentagens de remoção do antraceno e do criseno, em 10, 30, e 40% (V/V) de acetonitrila, em 0,5 g de PEAD e EPU, respectivamente, calculadas de acordo com a Eq. (1).

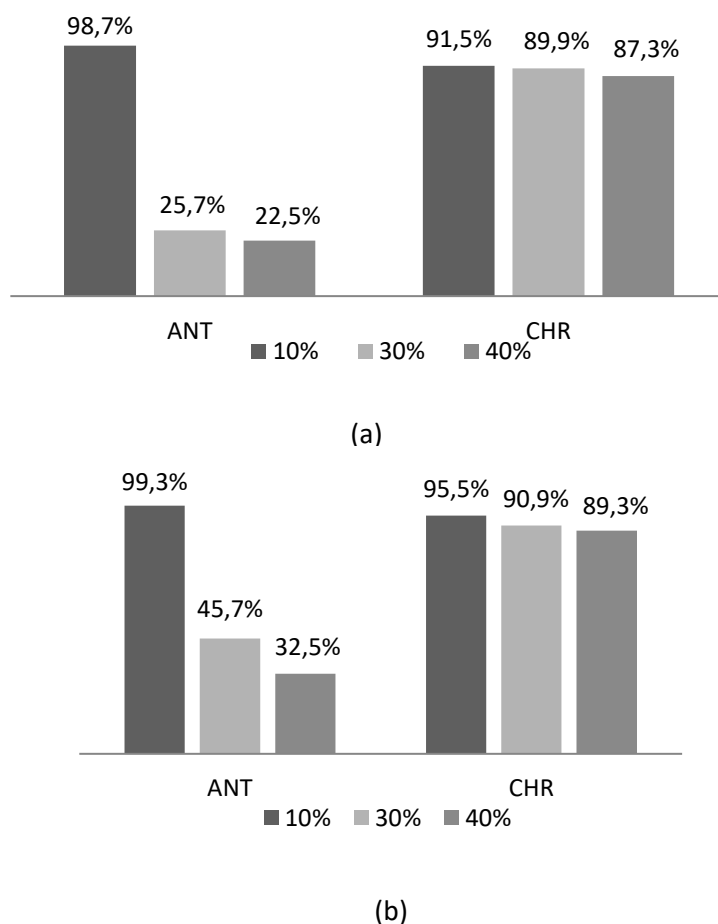


Figura 2- Influência do modificador orgânico. (a) PEAD, (b) EPU, Concentração das soluções individuais de ANT e CHR: 3,0 mg/L; volume:25 mL; tempo de remoção 120 minutos, temperatura: 20°C.

Os dois HPA foram selecionados por serem os mais hidrofóbicos, uma vez que em experimentos envolvendo extração em fase sólida, o efeito do

solvente orgânico mostrou-se mais pronunciado para os compostos com essa característica (KISS et al., 1996; KHALILI-FARD et al., 2012).

De acordo com a figura 2, com 10% (2,5 mL) de acetonitrila, a porcentagem de remoção em PEAD foi de 98,7 e 91,5% para antraceno e criseno, respectivamente. Ao aumentar a concentração de acetonitrila, ocorreu uma redução significativa na remoção do antraceno; em relação ao criseno houve uma pequena redução. Comportamento semelhante ocorreu em EPU, com o aumento da concentração do modificador orgânico, na qual a maior variação também foi para o antraceno. A redução na quantidade removida com o aumento do modificador orgânico é relacionada ao aumento da força eluotrópica, que pode ocasionar um menor avanço na remoção, principalmente para HPA, com dois e três anéis (KISS et al., 1996; KHALILI-FARD et al., 2012). As remoções de HPA com 4 e 5 anéis permanecem relativamente inalteradas (JIN et al., 2010; KHALILI-FARD et al., 2012).

A presença do modificador orgânico, em certas proporções, também interfere no processo de remoção, devido à competição entre o modificador orgânico e o soluto pelos sítios de adsorção na estrutura do adsorvente sólido, e aumenta a viscosidade da solução, dificultando o processo de difusão. A concentração de acetonitrila a 10% (V/V) foi adotada na sequência deste trabalho.

4.3.2 Quantidade de adsorvente

De acordo com a literatura as massas dos adsorventes são variadas e dependentes de suas características, se a análise envolve soluções individuais ou misturas, dependendo do volume, concentração e temperatura dos experimentos (HALL et al., 2009; YUAN et al. 2010; COSTA et al., 2012; SILVA et al., 2015; BALATI et al., 2015). Estes são fatores a ser considerados na escolha de um adsorvente para remoção de HPA em meio aquoso

Para avaliar a influência da quantidade de adsorvente, foram utilizadas duas massas 0,1 e 0,5 ($\pm 0,01$) g dos adsorventes PEAD, EPU e XAD-2. Soluções individuais (25 mL) dos sete HPA na concentração de 3 mg L^{-1} (10% v / v acetonitrila) foram misturadas a cada adsorvente, e agitadas em mesa

agitadora orbital durante 180 minutos, a 20° C. As diferenças observadas nas porcentagens de remoção são mostradas na figura 3.

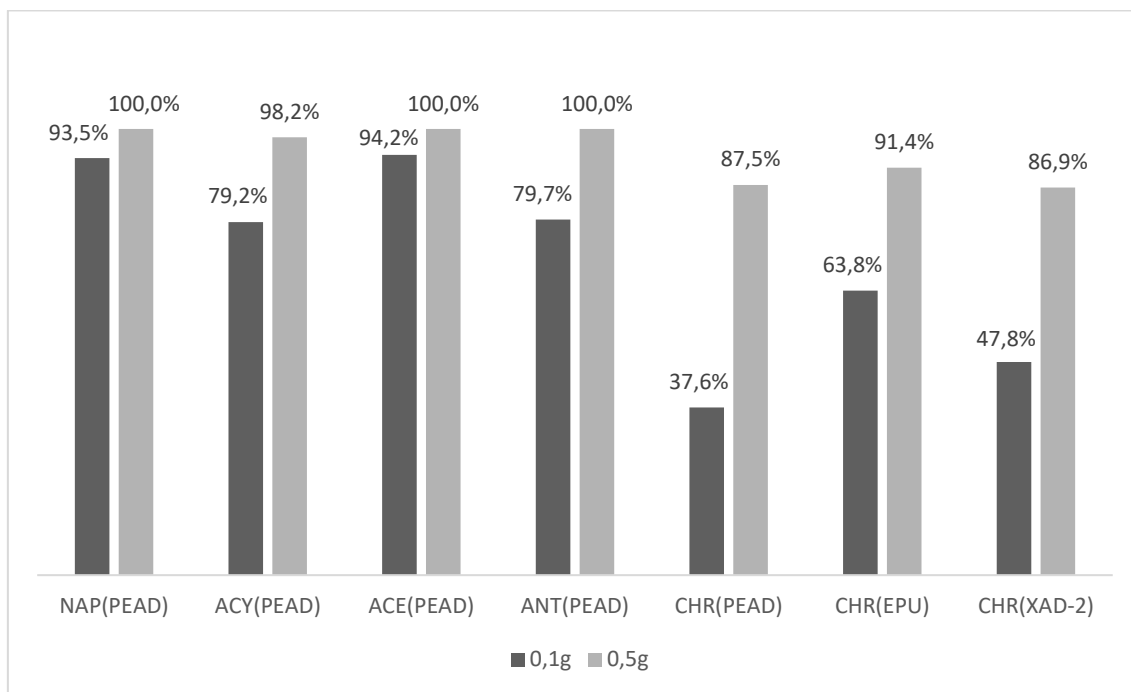


Figura 3 - Porcentagens de remoção para os HPA em que ocorreram diferenças ao variar a massa dos três adsorventes de 0,1 para 0,5 g.

Com 0,5 g de PEAD, as remoções de naftaleno, acenafteno, e antraceno foram completas. Ao reduzir a massa para 0,1 g, como pode ser visto na figura 3, ocorreu uma pequena redução para naftaleno e acenafteno. Acenaftileno e antraceno tiveram uma redução de aproximadamente 20%.

As porcentagens de remoção para fluoreno e fenantreno em PEAD permaneceram em 100% ao reduzir a massa para 0,1 g. O mesmo ocorreu com naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno em EPU e XAD-2, respectivamente. Estes resultados não foram apresentados na figura 2, uma vez que os percentuais de remoção permaneceram constantes (100%), ao variar a massa de 0,5 para 0,1 g.

A exceção, nesse estudo, foi o criseno, onde as porcentagens de remoção foram significativamente menores, com 0,1 g. De acordo com a figura 3, as diferenças foram de 50% em PEAD, 30% em EPU, e 40% com XAD-2.

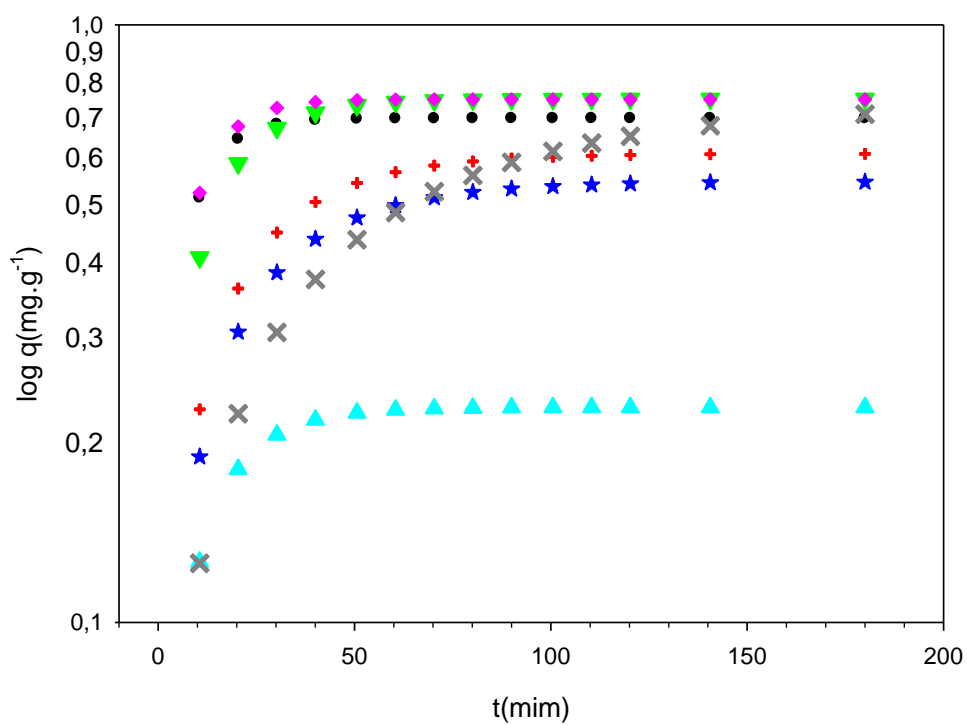
Observa-se que os três adsorventes apresentaram um comportamento muito semelhante. Com 0,1g, a disponibilidade de sítios de adsorção é suficiente para uma elevada porcentagem de remoção para HPA, com dois e três anéis.

Para o criseno, o aumento da massa de adsorvente favoreceu sua remoção. A explicação pode estar relacionada a seu maior volume molecular. A maior quantidade de adsorvente favoreceu sua remoção em função da maior disponibilidade de sítios, o que, presumidamente, atenuou um provável efeito estérico (HOWARD; MIDGLEY, 1981). A fim de confirmar esses resultados, selecionou-se a quantidade de 0,1 g para os demais experimentos.

4.3.3 Capacidade de adsorção

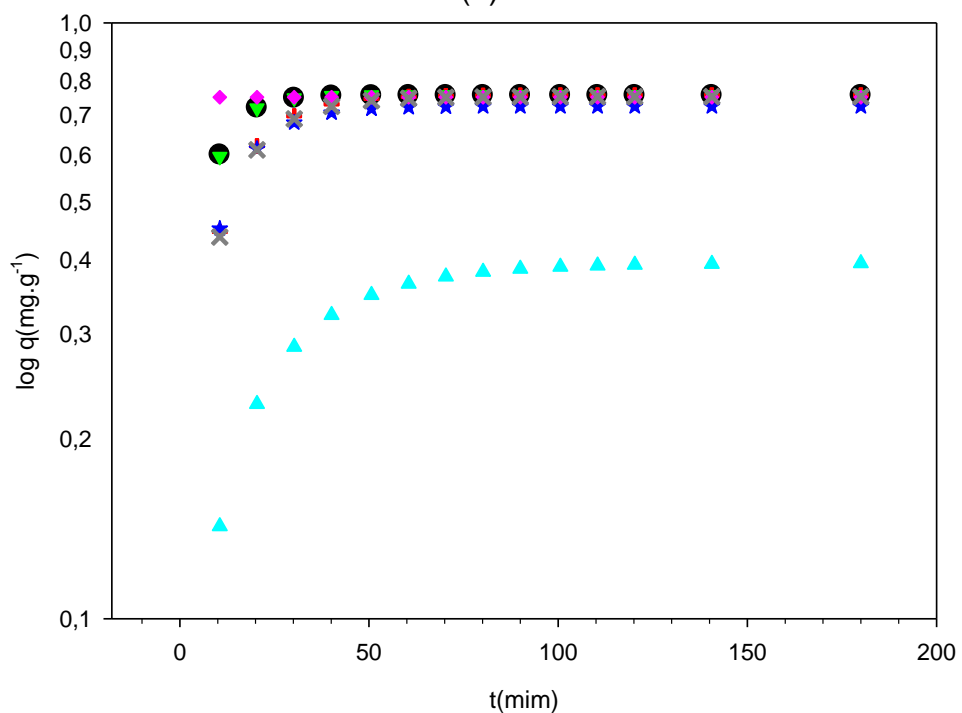
A capacidade de adsorção (q), eq. 2, foi analisada em função do tempo, nos intervalos de 0 a 180 minutos. As curvas para os três adsorventes apresentaram comportamento semelhante, conforme figura 4 (a-c), sendo governadas por dois estágios de transporte. O primeiro ocorreu em até 60 minutos, onde a capacidade de adsorção aumentou proporcionalmente, com o tempo de contato HPA-adsorvente, e as taxas foram mais elevadas. No segundo estágio, entre 60 a 180 min, os valores de q ficam praticamente inalterados. Esse comportamento pode estar relacionado a uma rápida cinética, e a uma ampla disponibilidade de sítios de adsorção, uma vez que nas condições estabelecidas, 0,1 g de adsorvente e soluções individuais de 3 mg L⁻¹ a 10% de acetonitrila (v / v) a maioria dos HPA foi 100% removida das soluções.

(a) PEAD



● Acenafteno + Acenaftileno * Antraceno ▲ Criseno ▼ Fenantreno ◆ Fluoreno × Naftaleno

(b) EPU



● Acenafteno + Acenaftileno * Antraceno ▲ Criseno ▼ Fenantreno ◆ Fluoreno × Naftaleno

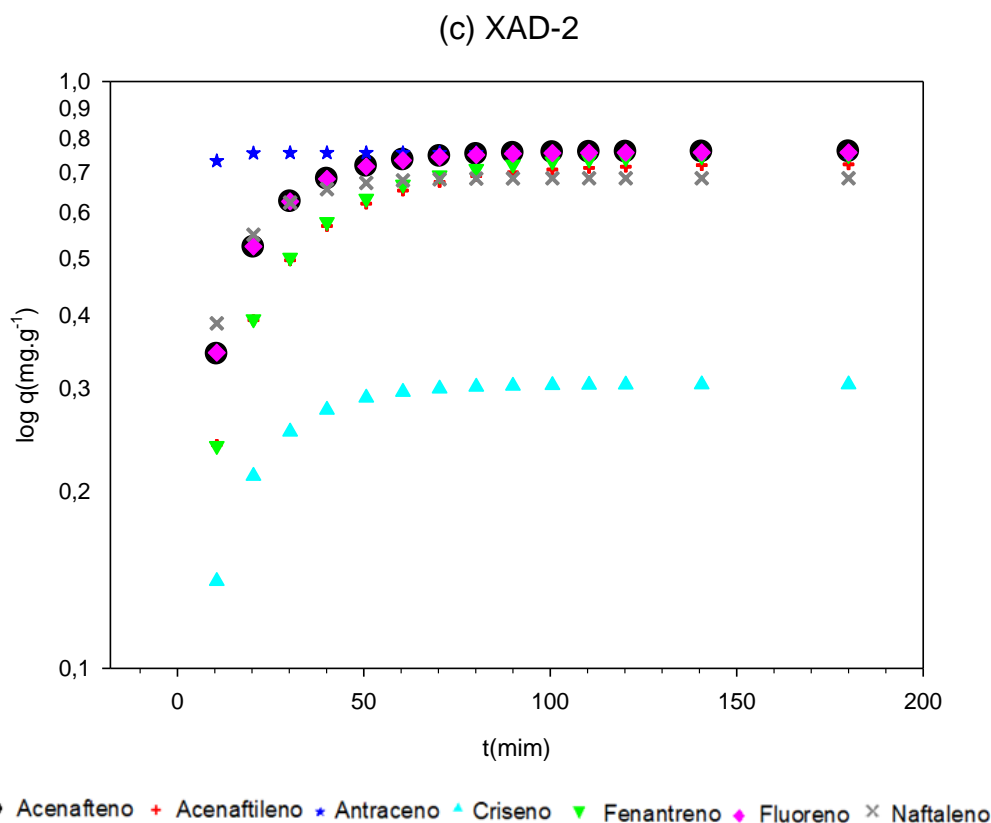


Figura 4 - **a, b, c** -Capacidade de adsorção do PEAD (a), EPU (b) e XAD-2 (c) em função do tempo (solução: 25 mL - 3 mg L⁻¹ em 10% v / v de acetonitrila; 0,1g de adsorvente a 20 °C).

A fim de se obter maiores diferenças, as concentrações das soluções individuais foram aumentadas para 4,0, 5,0 e 6,0 mg/L. Com o aumento da concentração, as capacidades de adsorção do NAP, ACY, ACE, FLN, PHE e ANT em EPU e XAD-2 continuaram apresentando o mesmo comportamento observado na figura 4, indicando que a saturação da superfície destes adsorventes não foi alcançada sob essas condições. A condição de não saturação também foi relatada com o uso de carvão ativado (YAUN et al. 2010). Em PEAD foi possível observar que a eficiência de remoção seguiu a ordem NAP < ACY < AC < FLN e PHE, estando de acordo com o Kow destes HPA. Ou seja, em PEAD a capacidade de adsorção estabelece relação com a hidrofobicidade (TANG et al., 2010), considerando HPA de dois e três anéis. A única exceção foi o ANT.

Para o CHR, os resultados também puderam ser confirmados. O aumento da concentração não resultou em maior capacidade de adsorção. Sua baixa remoção pode ser associada ao fato de possuir um volume estrutural superior

aos demais HPA. É o único do grupo selecionado que possui quatro anéis aromáticos. A sua elevada área de superfície pode limitar a interação do adsorvente, com um número maior de moléculas, pois uma molécula pode ocupar mais de um sítio adsorptivo, interferindo na capacidade de adsorção dos três adsorventes.

4.3.4 Cinética de sorção

A avaliação quantitativa desses modelos foi feita a partir da análise da regressão linear das equações (4, 7 e 8), e consistiu na comparação entre os coeficientes de determinação (r^2). O maior valor obtido indica o modelo mais apropriado. A Tabela 4 apresenta os parâmetros relevantes dos três modelos cinéticos.

Tabela 4- Valores de q_{eexp} , q_{ecal} , K_2 , C e coeficientes de determinação (r^2) para os modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris.

	q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda- ordem			Weber e Morris	
		r^2	q_{ecal} (mg g ⁻¹)	r^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{ecal} (mg g ⁻¹)	r^2	C (mg g ⁻¹)
PEAD								
NAP	0,71	0,933	0,96	0,931	0,06	0,77	0,982	0,004
ACY	0,61	0,939	0,71	0,984	0,19	0,63	0,821	0,079
ACE	0,72	0,675	0,37	0,998	0,54	0,72	0,700	0,196
FLN	0,75	0,087	0,41	0,999	0,98	0,76	0,696	0,209
PHE	0,75	0,007	0,19	0,998	0,43	0,77	0,786	0,164
ANT	0,60	0,833	0,61	0,980	0,13	0,61	0,946	0,059
CHR	0,22	0,699	0,41	0,973	1,46	0,23	0,773	0,047
EPU								
NAP	0,75	0,086	0,52	0,999	0,53	0,76	0,086	-0,655
ACY	0,75	0,089	0,51	0,998	0,59	0,76	0,089	-0,673
ACE	0,75	0,132	0,34	0,999	2,96	0,76	0,132	-1,085
FLN	0,75	0,312	0,85	1,000	1,78	0,75	0,312	-0,158
PHE	0,76	0,004	0,11	0,999	1,16	0,77	0,004	-2,251
ANT	0,75	0,040	0,23	0,998	0,32	0,76	0,044	-1,486
CHR	0,43	0,089	0,30	0,985	0,19	0,44	0,089	-1,210
XAD-2								
NAP	0,75	0,085	0,41	0,980	0,13	0,78	0,085	-0,895
ACY	0,75	0,085	0,36	0,981	0,10	0,79	0,085	-1,034
ACE	0,75	0,052	0,61	0,996	0,29	0,79	0,052	-0,498
FLN	0,75	0,053	0,60	0,996	0,29	0,77	0,053	-0,503
PHE	0,75	0,024	0,41	0,989	0,12	0,80	0,024	-0,887
ANT	0,76	0,022	0,86	0,999	3,20	0,76	0,022	-3,053
CHR	0,35	0,090	0,27	0,977	0,23	0,35	0,090	-1,314

Em geral, os coeficientes de determinação para a pseudo-segunda-ordem foram superiores a 0,97, sendo que para a maioria dos HPA ficou acima de 0,99. Além disso, o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem indicou uma elevada concordância entre a capacidade de adsorção experimental (q_{eexp}) e a capacidade de adsorção calculada (q_{ecal}), para seis dos sete HPA estudados.

Sugere-se, portanto, que a sorção do ACY, ACE, FLN, PHE, ANT e CHR nos adsorventes PEAD, EPU e XAD-2 segue o modelo de pseudo-segunda-ordem. Existem relatos de resultados semelhantes sobre a cinética de sorção de diversos HPA em fase aquosa, usando diferentes adsorventes (LONG et al., 2009; TANG et al., 2010; HARO et al., 2011; BALATI et al., 2015; BJÖRKLUND & LI., 2015; MENG et al., 2016).

Uma comparação dos dados medidos com os publicados, a ordem de grandeza da constante de pseudo-segunda-ordem, (k_2), variou entre 10^{-2} e 10^0 $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$. No presente trabalho, as ordens de k_2 variaram entre 10^{-2} e 10^0 $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$. A partir dos dados de k_2 em $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$, de alguns trabalhos da literatura, as ordens foram calculadas. Para NAP as ordens variaram entre de 10^{-2} e 10^{-1} (MENG et al., 2016; SILVA et al., 2015; XIAO et al., 2015; YOUNIS et al., 2014); ACE, ordem 10^{-1} (VIDAL et al., 2011); FLN, ordem 10^0 (VIDAL et al., 2011); PHE, ordem 10^{-1} (XIAO et al., 2015) e ANT, ordem 10^0 (YOUNIS et al., 2014).O modelo de pseudo-segunda-ordem sugere que a quimissorção em monocamada governa o processo de adsorção (HO & MCKAY, 1998; HO & MACKAY, 1999).

Na tabela 4, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, Eq (8), apresentou o maior valor de r^2 para a adsorção do naftaleno em PEAD.

Se a difusão intrapartícula é o único passo determinante na cinética de adsorção, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ é linear e a curva passa pela origem, ou seja, o intercepto C, da Eq (8) é igual á zero. No entanto, conforme a figura 5, a regressão linear para o naftaleno em polietileno de alta densidade não passa pela origem, indicando que a cinética de adsorção pode ser controlada também pela difusão externa (ÖZER GÖK et al., 2008; HAMEED et al., 2008; BJÖRKLUND & LI., 2015; QIU et al., 2009).

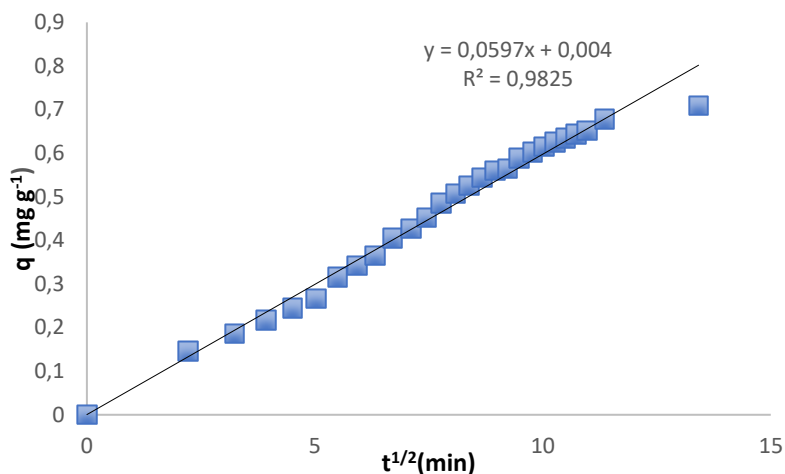


Figura 5 - Gráfico q vs $t^{1/2}$ para o naftaleno em PEAD.

O valor de C fornece uma estimativa sobre a espessura da camada limite. Quanto maior o valor desse parâmetro, maior o efeito da camada limite sobre a adsorção. Para o naftaleno em PEAD, o pequeno valor do intercepto, C , sugere uma adsorção controlada principalmente pela difusão intrapartícula, não sendo descartada a ocorrência de outros efeitos, como a difusão externa (OUBAGARANADIN et al., 2007).

4.3.5 Estudos comparativos

A Tabela 5 mostra os resultados da remoção dos HPA para os três adsorventes estudados:

Tabela 5- Porcentagens de remoção no tempo de máxima adsorção (180 min) dos HPA, entre os três adsorventes avaliados; temperatura de 20 °C; 0,1 g de adsorvente; concentração (3 mg L^{-1} em 10% v / v de acetonitrila).

HPA	Adsorvente					
	PEAD		EPU		XAD-2	
	% remoção	t (min)	% remoção	t (min)	% remoção	t (min)
NAP	93,5	180	100,0	80	100,0	80
ACY	79,2	180	100,0	60	100,0	120
ACE	94,2	90	100,0	40	100,0	80
FLN	100,0	80	100,0	30	100,0	90
PHE	100,0	60	100,0	40	100,0	120
ANT	79,7	90	100,0	60	100,0	40
CHR	37,6	60	63,8	120	47,8	80

Com EPU e XAD-2 foi possível obter 100% de remoção para naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno. Com PEAD a eficiência foi menor, variando de 80 a 100%. Como já referido, a eficiência dos adsorventes na remoção do criseno é baixa, em comparação com os outros compostos avaliados. A espuma de poliuretano foi a mais rápida na remoção dos HPA acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno.

A eficiência de remoção dos HPA por adsorventes é atribuída às interações hidrofóbicas na interface da solução aquosa/fase sólida, com energia livre o suficiente para a transferência das moléculas dos HPA entre as fases (DMITRIENKO & GURARIY, 1999; COSTA et al., 2012; MASTRAL et al. 2002; GUO and LEE 2011; DIAS et al. 2013). Embora os mecanismos de adsorção não tenham sido investigados neste trabalho, estes dependem de muitos fatores relacionados às características dos HPA e dos sólidos adsorventes. Entre os fatores que influenciam a eficiência dos sólidos na adsorção de HPA a partir de soluções aquosas, é importante destacar a hidrofobicidade, a área de superfície externa, tamanho da partícula, volume e distribuição do tamanho dos poros, dispersão do adsorvente na solução e a composição química do material utilizado para adsorção (COSTA et al. 2012; VALDERRAMA et al. 2008; KOUZAYHA et al. 2011; ZHANG et al. 2012).

4.4 CONCLUSÕES

Os estudos comparativos demonstraram que PEAD e EPU podem ser utilizados com boa eficiência, acima de 80% para adsorção dos HPA mais solúveis. A presença do modificador orgânico é um fator a ser considerado, pois interfere no desempenho desses adsorventes. As porcentagens de adsorção permaneceram elevadas, com a massa de 0,1 g, constatando a grande disponibilidade de sítios adsorptivos. O tempo de contato sugere que a adsorção dos HPA ocorre em um intervalo de tempo relativamente curto, máximo de 120 minutos.

A adsorção dos compostos acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno e criseno seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A cinética do naftaleno foi melhor descrita pelo modelo de difusão intrapartícula, de Weber e Morris. As maiores constantes cinéticas foram para o

EPU, exceto para antraceno, que foi adsorvido mais rápido em XAD-2. PEAD e EPU são materiais de fácil acesso e de baixo custo, que se mostraram promissores como adsorventes, na remoção de HPA em meio aquoso, podendo ser potencialmente adaptados e testados para uso em amostradores ativos e passivos.

4.5. REFERÊNCIAS

- Balati A, Shahbazi A, Amin MM, & Hashemi, S. H. (2015). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5, 50-63. doi:10.2166/wrd.2014.013
- Bilir MH, Şakalar N, Acemioğlu B, Baran E & Alma MH (2013). Sorption of remazol brilliant blue R onto polyurethane-type foam prepared from peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(6), 4340-4351. doi: 10.1002/app.37614
- Björklund K, & Li L (2015). Evaluation of low-cost materials for sorption of hydrophobic organic pollutants in stormwater. *Journal of environmental management*, 159, 106-114. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.05.005 03014797
- Cabal B, Ania CO, Parra JB & Pis JJ (2009). Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: comparison between aqueous and organic media. *Chemosphere*, 76(4), 433-438. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.002
- Castro Vasconcellos P, Artaxo PE, Ciccioli P, Cecinato A, Brancaleoni E & Frattoni M (1998). Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. *Química Nova*, 21(4), 385.
- Cavalcante RM, Nilton Filho SM, Viana RB, Oliveira IR, Nascimento RF, Silveira ER & Freire GS (2007). Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. *Quim. Nova*, 30(3), 560-564.
- CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. (Relatório técnico CETESB). São Paulo: CETESB, 2001.
- Cooney DO (1999). Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. INC., Boca Raton, Florida, USA.
- Corseuil HX, Kaipper BI & Fernandes, M. (2004). Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, 38(6), 1449-1456. doi: 10.1016/j.watres.2003.12.015
- Costa AA, Wilson WB, Wang H, Campiglia AD, Dias JÁ & Dias SC (2012). Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1), 186-192. doi:10.1016/j.micromeso.2011.06.016
- Cotta JAO, Rezende MOO & Landgraf MD (2009). Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência

- para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Química Nova*, 32(8), 2026-2033.
- Crisafully R, Milhome MAL, Cavalcante RM, Silveira ER, De Keukeleire D & Nascimento RF (2007). Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource technology*, 99(10), 4515-4519. doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.041
- D Agostinho A & Flues M (2006). Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo (a) pireno em solo por isotermas de sorção. *Química Nova*, 29, 657.
- Dotta Filho AC, Mazzocato AC, Dotto GL, Thue PS, & Pavan, FA (2017). Eragrostis plana Nees as a novel eco-friendly adsorbent for removal of crystal violet from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:19909-19919. DOI:10.1007/s11356-017-9365-Y
- Dai Y, Niu J, Yin L, Xu J, & Xi Y. (2011). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on electrospun nanofibrous membranes: sorption kinetics and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 192(3), 1409-1417. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.055
- Dias AN, Simão V, Merib J, & Carasek E (2013). Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 772, 33-39.
- Dmitrienko SG & Gurariy EY (1999). Evaluation of the hydrophobicity of polyurethane foams. *Mendeleev communications*, 9(1), 32-33.
- Dmitrienko SG & Zolotov YA (2002). Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. *Russian chemical reviews*, 71(2), 159-174. doi: 10.1070/RC2002v071n02ABEH000703
- Dmitrienko SG, Shapovalova EN, Gurarii EY, Kochetova MV, Shpigun AO, & Zolotov YA (2002). Preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons on polyurethane foams and their determination in waters with the use of luminescence and high-performance liquid chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 57(11), 1009-1016.
- Fries E, & Zarfl C (2012). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4), 1296-1304. doi: 10.1007/s11356-011-0655-5.
- Garcia-Falcón MS, Cancho-Grande B, & Simal-Gándara J (2004). Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters. *Water research*, 38(7), 1679-1684. doi: 10.1016/j.watres.2003.12.034
- Guo L, & Lee HK. (2011). Development of multiwalled carbon nanotubes based micro-solid-phase extraction for the determination of trace levels of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1218(52), 9321-9327. doi: 10.1016/j.chroma.2011.10.066
- Haghseresht F, Nouri S, Finnerty JJ, & Lu GQ (2002). Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42), 10935-10943. doi: 10.1021/jp025522a.

- Hall S, Tang R, Baeyens J & Dewil, R (2009). Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 29(3), 160-183. doi: 10.1080/10406630903017534
- Hameed BH, Mahmoud DK, & Ahmad AL (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 65-72. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.034
- HaroM, Cabal B, Parra JB, & Ania CO (2011). On the Adsorption Kinetics and Equilibrium of Polyaromatic Hydrocarbons from Aqueous Solution. *Adsorption Science & Technology*, 29(5), 467-478.
- Ho YS, & McKay G (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.
- Ho YS, & McKay G (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Howard GJ & Midgley CA (1981). The formation and structure of suspension-polymerized styrene-divinylbenzene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(11), 3845-3870.
- Huang Y, Fulton AN, & Keller AA. (2016). Simultaneous removal of PAHs and metal contaminants from water using magnetic nanoparticle adsorbents. *Science of The Total Environment*, 571, 1029-1036. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.2016.07.093
- Jin J, Zhang Z, Li Y, Qi P, Lu X, Wang J & Su F. (2010). Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater with magnesium oxide microspheres as a solid-phase extraction sorbent. *Analytica chimica acta*, 678(2), 183-188. doi: 10.1016/j.aca.2010.08.028
- Junker M, Kasper M, Rösli M, Camenzind M, Künzli N, Monn C & Braun-Fahrländer C (2000). Airborne particle number profiles, particle mass distributions and particle-bound PAH concentrations within the city environment of Basel: an assessment as part of the BRISKA Project. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3171-3181.
- Khalili-Fard V, Ghanemi K, Nikpour Y & Fallah-Mehrjardi M (2012). Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. *Analytica chimica acta*, 714, 89-97. doi: 10.1016/j.aca.2011.11.065
- Kiss G, Varga-Puchony Z & Hlavay J (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 725(2), 261-272.
- Kouzayha A, Al Iskandarani M, Mokh S, Rabaa AR, Budzinski H, & Jaber, F. (2011). Optimization of a solid-phase extraction method using centrifugation for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(14), 7592-7600. dx.doi.org/10.1021/jf200123v
- Lee JJ, Huang KL, Yaochien YY & Chen MS (2004). Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6185-6193. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.024
- Long C, Li A, Wu H, & Zhang Q. (2009). Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties. *Colloids*

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333(1), 150-155. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.09.037
- Lopes WA, & Andrade JD (1996). Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, 19(5), 497-516.
- Manoli E, & Samara C (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(6), 417-428.
- Marcé RM & Borrull F (2000). Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *Journal of Chromatography A*, 885(1), 273-290.
- Martinez E, Gros M, Lacorte S, & Barceló D (2004). Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047(2), 181-188. doi: 10.1016/j.chroma.2004.07.003
- Mastral AM, García T, Callén MS, Murillo R, Lopez JM, & Navarro MV (2002). Influence of sorbent characteristics on the adsorption of PAC: II. Adsorption of PAH with different numbers of rings. *Fuel processing technology*, 77, 365-372.
- Meng X, Li H, Zhang Y, Cao H, & Sheng Y (2016). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their adsorption characteristics on activated sludge during biological treatment of coking wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23633-23643. Doi:10.1080/19443994.2015.1137233
- Nakamura H, Tomonaga Y, Miyata K, Uchida M & Terao Y (2007). Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica in aqueous chlorine. *Environmental science & technology*, 41(7), 2190-2195. doi: 10.1021/es062005n
- NIOSH (1994) Manual of Analytical Methods. Method 5515, (2):2-7
- Olivella M À (2006). Isolation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural water using accelerated solvent extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 69, 267-275. doi:10.1016/j.talanta.2005.10.003
- Østgaard K, Aaberg A, Klungsøyr J & Jensen A (1987). Comparative studies of phytotoxicity and chemical composition of aqueous oil solutions affected by evaporation, illumination and extraction. *Water Research*, 21(2), 155-164.
- Oubagaranadin JUK, Sathyamurthy N, & Murthy Z V P (2007). Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: a comparative study with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1), 165-174. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.001
- Owabor CN, Agarry SE, Ayodele BV, Udeh IS, & Ehiosun E (2013). Comparative study of the adsorption and desorption behavior of single and multi-ring aromatics in sediment fractions. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(01), 67. doi: 10.4236/aces.2013.31007.
- Özer Gök, A. Safa Özcan, Adnan Özcan (2008) Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions. *Desalination* 220: 96–107
- Pearlman RS, Yalkowsky SH & Banerjee S (1984). Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. *Journal of physical and chemical reference data*, 13(2), 555-562.

- Pereira Netto AD, Moreira JC, Dias AEX, Arbilla G, Ferreira LFV, Oliveira AS & Barek J (2000). Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and their nitrated derivatives (NHPAS): a review of methodology. *Química Nova*, 23(6), 765-773. Doi:10.1590/S0100-40422000000600010
- Perera F, Tang D, Whyatt R, Lederman SA, & Jedrychowski W (2005). DNA damage from polycyclic aromatic hydrocarbons measured by benzo [a] pyrene-DNA adducts in mothers and newborns from Northern Manhattan, the World Trade Center Area, Poland, and China. *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 14(3), 709-714. doi: 10.1007/s11356-011-0655-5.
- Pozo K, Estellano VH, Harner T, Diaz-Robles L, Cereceda-Balic F, Etcharren P & Vergara-Fernández A (2015) Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: the case study of Temuco. *Chemosphere*, 134, 475-481. doi: 10.1016/j.chemosphere.201504077
- Qiu H, Lu LV, Pan, BC, Zhang QJ, Zhang WM & Zhang QX (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724. Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724. doi:10.1631/jzus.A0820524
- Rasheed A, Farooq F, Rafique U, Nasreen S & Aqeel Ashraf M (2016). Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 57:145-150. DOI: 10.1080/19443994.2015.1015304
- Seethapathy S, Gorecki T & Li X (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184(1), 234-253. doi: 10.1016/j.chroma.2007.07.070
- Shaarani FW & Hameed BH (2011). Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol. *Chemical engineering journal*, 169(1), 180-185. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.002
- Shi Q, Li A, Zhu Z, & Liu B (2013). Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 188-194.
- Silva CM, Rocha QDC, Rocha PCS, Louvise AMT, & Lucas EF (2015). Removal of naphthalene from aqueous systems by poly (divinylbenzene) and poly (methyl methacrylate-divinylbenzene) resins. *Journal of environmental management*, 157, 205-212. doi:10.1016/j.jenvman.2015.04.025
- Stuer-Lauridsen F (2005). Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 136(3), 503-524. doi: 10.1016/j.envpol.2004.12.004.
- Tang X, Zhou Y, Xu Y, Zhao Q, Zhou X, & Lu J (2010). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by hexadecyltrimethylammonium bromide modified fibric peat. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85(8), 1084-1091. Doi: 10.1002/jctb.2403

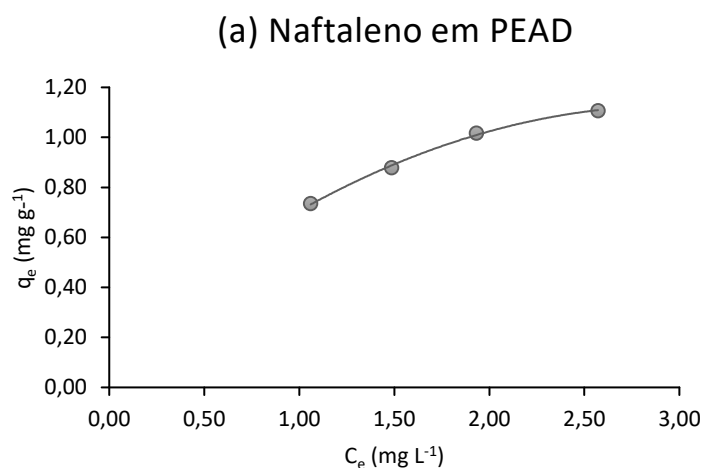
- Tran-Duc T, Thamwattana N, Cox BJ & Hill JM. (2010). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphite surfaces. *Computational Materials Science*, 49(4), S307-S312. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.03.001
- Valderrama C, Gamisans X, De las Heras X, Farran A, & Cortina JL (2008). Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2), 386-396. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.119
- Vidal CB, Barros AL, Moura CP, De Lima AC, Dias FS, Vasconcellos LC, & Nascimento RF (2011). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of colloid and interface science*, 357(2), 466-473. doi:10.1016/j.jcis.2011.02.013
- WHO – World Health Organization. Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 1998. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf >.
- Xiao X, Tian F, Yan Y, Wu Z, Wu Z, & Cravott, G (2015). Adsorption behavior of phenanthrene onto coal-based activated carbon prepared by microwave activation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(6), 1129-1136. doi: 10.1007/s11814-014-0317-7
- Younis SA, El-Gendy NS, El-Azab WI & Moustafa YM (2014). Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of polycyclic aromatic hydrocarbons biosorption from petroleum refinery wastewater using spent waste biomass. *Desalination and Water Treatment*, 56(11), 3013-3023. doi: : 10.1080/19443994.2014.964331
- Yuan M, Tong S, Zhao S, & Jia CQ (2010). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 1115-1120. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.130
- Zeledon-Toruno ZC, Lao-Luque C, de las Heras FXC, & Sole-Sardans M (2007). Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere*, 67(3), 505-512. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.09.047
- Zhang X, Xie S, Paau C, Zheng B, Yuan H, Xiao D, & Choi M M (2012). Ultrahigh performance liquid chromatographic analysis and magnetic preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons by Fe₃O₄-doped polymeric nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, 1247, 1-9. doi: 10.1016/j.chroma.2012.05.047

5 DISCUSSÃO

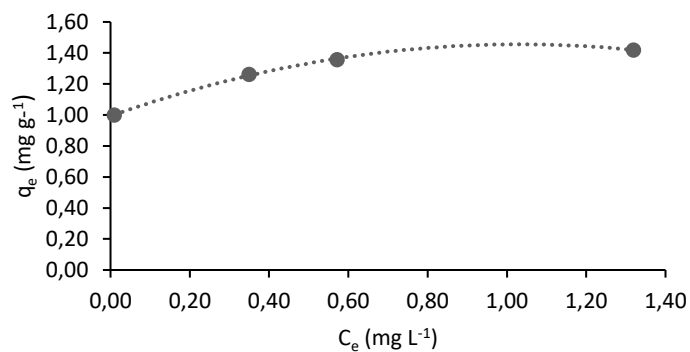
5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para os estudos das isotermas de adsorção, foram preparadas soluções aquosas (25 mL) a 10% de acetonitrila, em diferentes concentrações iniciais, que variaram de 2 mg L^{-1} a 7 mg L^{-1} , conforme o HPA. As soluções foram colocadas em contato com 0,1 grama de cada adsorvente, na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 180 minutos de agitação em mesa agitadora orbital, as soluções foram filtradas com um filtro de seringa de PTFE $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (MILLEX®), para a quantificação. A determinação da concentração remanescente dos HPA em solução foi realizada por espectrofotometria UV – visível. A massa de HPA adsorvida (capacidade de adsorção do adsorvente), q_e , foi calculada de acordo com a equação 6, subseção 2.2.4.1.1 Os resultados experimentais foram correlacionados aos modelos de isotermas Langmuir e Freundlich, equações 12 e 15 descritas na subseção 2.2.4.2.1 e 2.2.4.2.2, respectivamente.

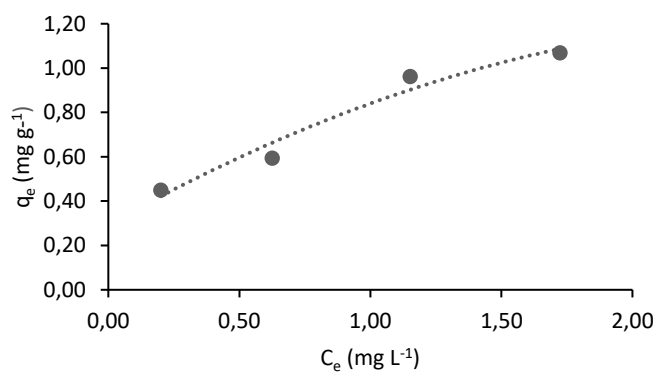
Conforme descrito, uma isoterma de adsorção apresenta a relação de equilíbrio existente entre adsorvato presente em solução, e o retido no adsorvente, a uma determinada temperatura. Essa relação pode ser visualizada traçando-se a curva q_e versus C_e . A figura 12 (a-i) apresenta as curvas das isotermas de adsorção dos HPA nos adsorventes PEAD, EPU e XAD-2.



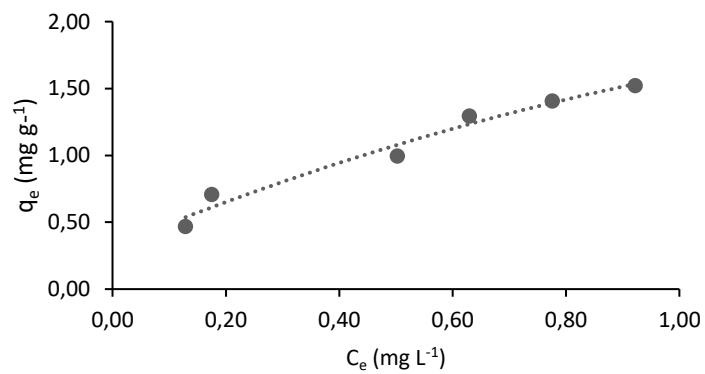
(b) Naftaleno em EPU



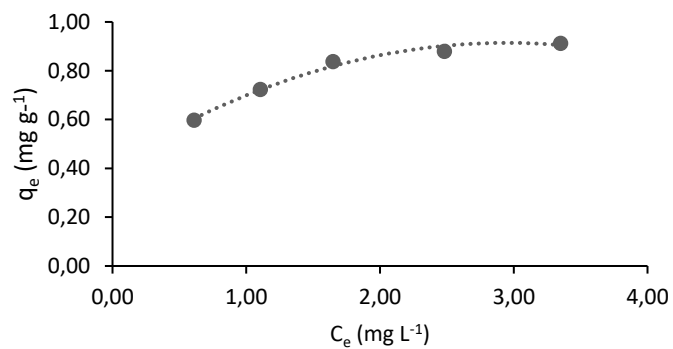
(c) Acenaftileno em PEAD



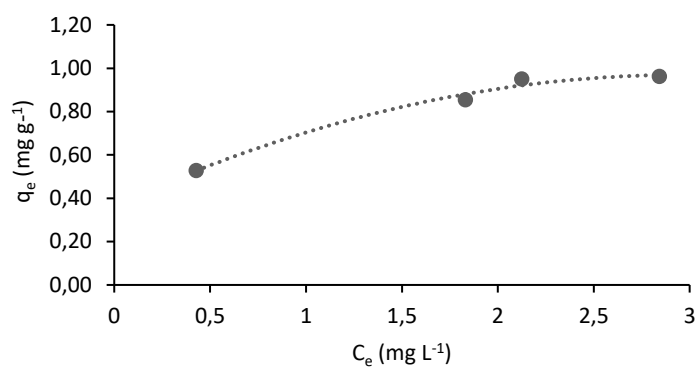
(d) Acenafteno em PEAD



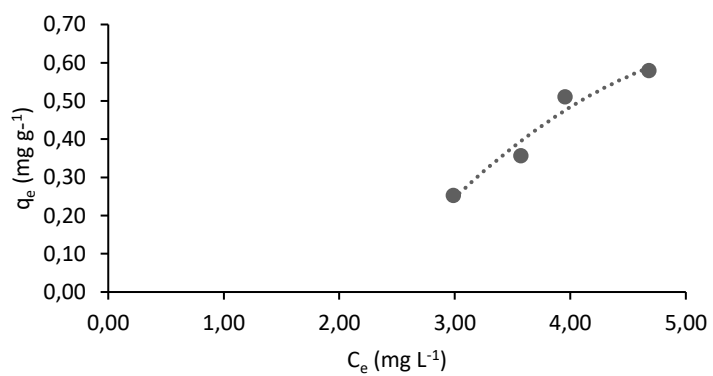
(e) Antraceno em PEAD



(f) Antraceno em EPU



(g) Criseno em PEAD



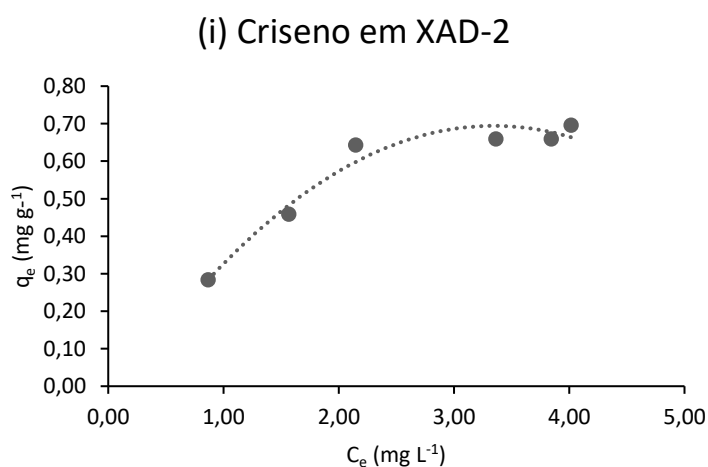
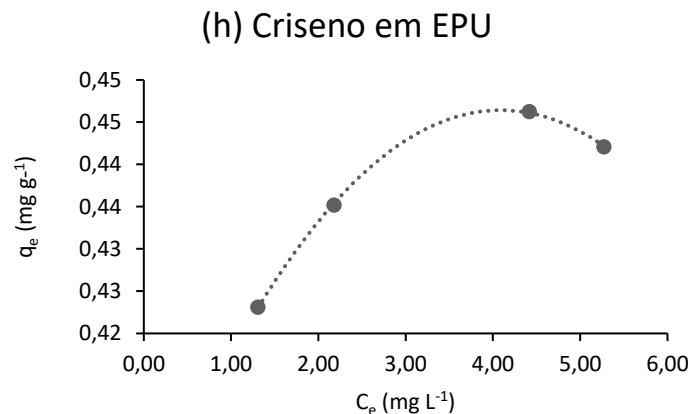


Figura 12: a-i: Isotermas de adsorção dos HPA: (a, b) – naftaleno em PEAD e EPU; (c) - acenaftileno em PEAD; (d) – acenafteno em PEAD; (e, f) - antraceno (PEAD e EPU); (g, h, i) – criseno em PEAD, EPU e XAD-2. volume das soluções: 25 mL em 10% de acetonitrila, tempo de contato 180 minutos, massa de adsorvente: 0,1 g. C_e e q_e obtidos da equação 6, subseção 2.2.4.1.1

Do ponto de vista qualitativo, em todos os casos, as isotermas apresentaram formas favoráveis, côncavas e lineares, ou seja, o adsorvato permanece preferencialmente no adsorvente. De acordo com as isotermas do acenaftieno (fig.12-c), acenafteno (fig.12-d) e criseno (fig.12-g) em PEAD não foi possível visualizar a região próxima a saturação. Este efeito pode estar relacionado a faixa de concentração utilizada, que ainda está na região linear. No trabalho de CHANG et al. (2004), também não foi possível observar a região de saturação da isoterma de adsorção de naftaleno em meio aquoso, utilizando zeólitas hidrofóbicas como adsorventes. Analisando-se as demais curvas da figura 12, os patamares de saturação não estão bem definidos. Essas isotermas, segundo a classificação de isotermas de Giles, podem ser classificadas como

isotermas do tipo L, onde a razão do adsorvato que permanece em solução, e as quantidades adsorvidas, diminui quando a concentração do adsorvato aumenta, formando uma curva côncava em que os adsorventes não demonstraram, claramente, um limite na capacidade de adsorção (FALONE & VIEIRA, 2004).

A linearização das isotermas, de acordo com os modelos matemáticos, fornecem embasamentos quantitativos sobre a interação dos HPAs com os adsorventes. Nesse trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, frequentemente referidos para descrever as isotermas de adsorção de HPAs em meio aquoso. Os dois modelos também são preferidos, devido à simplicidade e a facilidade na interpretação dos dados, por permitirem fácil linearização (MONTANHER, et al.,2007).

Na tabela 7 estão apresentados os parâmetros Langmuir e Freundlich, obtidos a partir dos dados experimentais, calculados através das equações 12 e 15, da subseção 2.2.4.2.1 e 2.2.4.2.2., respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros de Langmuir (L) e Freundlich (F) - isotermas lineares.

HPAs	Parâ- metros	PEAD				EPU				XAD-2			
		K _L ou K _F	R _L (faixa)	1/n	r ²	K _L ou K _F	R _L (faixa)	1/n	r ²	K _L ou K _F	R _L (faixa)	1/n	r ²
Naftaleno	L	0,700	0,18-0,11	-	0,995	38,6	0,023-0,021	-	0,998	*	*	-	*
	F	0,724	-	0,47	0,985	1,38	-	0,070	0,984	*	-	*	*
Acenaftileno	L	1,66	0,21-0,12	-	0,926	*	*	-	*	*	*	-	*
	F	0,84	-	0,42	0,939	*	-	*	*	*	-	*	*
Acenafteno	L	2,17	0,19-0,10	-	0,850	*	*	-	*	*	*	-	*
	F	1,44	-	0,51	0,924	*	-	*	*	*	-	*	*
Fluoreno	L	*	*	-	*	*	*	-	*	*	*	-	*
	F	*	-	*	*	*	-	*	*	*	-	*	*
Antraceno	L	2,25	0,16-0,10	-	0,999	1,99	0,167-0,100	-	0,994	*	*	-	*
	F	0,700	-	0,25	0,953	0,670	-	0,32	0,926	*	-	*	*
Fenantreno	L	*	*	-	*	*	*	-	*	*	*	-	*
	F	*	-	*	*	*	-	*	*	*	-	*	*
Criseno	L	0,128	0,24-0,12	-	0,768	12,8	0,059-0,048	-	0,999	0,928	0,25-0,11	-	0,892
	F	0,0313	-	1,98	0,943	2,64	-	0,0048	0,786	0,30	-	0,50	0,755

K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹); R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir, calculado entre a menor e maior concentração das soluções; 1/n expoente da equação de Freundlich, * concentração abaixo do limite de detecção; - não se aplica.

Os dados experimentais que se adequaram ao modelo de Langmuir, devido a melhor linearidade constatada pelos coeficientes de determinação, r^2 , foram as adsorções do naftaleno e antraceno nos adsorventes PEAD e EPU, e do criseno nos adsorventes EPU e XAD-2. De acordo com o modelo de Langmuir, a adsorção destes HPA ocorreu em sítios homogêneos e específicos, através da formação de uma monocamada de adsorção na superfície do adsorvente, caracterizando a natureza química da adsorção. A constante de equilíbrio de adsorção K_L está relacionada à intensidade de interação do HPA, com os sítios ativos do adsorvente. Os valores de K_L são maiores para naftaleno e criseno em EPU. Maiores valores de K_L indicam maior intensidade na interação do HPA com o sítio ativo do adsorvente. Os valores de K_L para antraceno adsorvido em PEAD e EPU são próximos, podendo-se inferir a ocorrência de um mesmo tipo de interação com o adsorvente, e um mesmo mecanismo de adsorção.

O fator de separação R_L de Langmuir, calculado de acordo com a equação 13, subseção 2.2.4.2.1, também é um parâmetro importante para descrever o processo de adsorção. Para adsorção do naftaleno, antraceno e criseno nos três adsorventes, os valores de R_L permaneceram no intervalo de 0 a 1, na faixa entre a menor e maior concentração inicial, confirmando a natureza favorável do processo. Sendo R_L inversamente proporcional a K_L , quanto mais próximo de zero for R_L mais favorável é a adsorção. Dessa forma, os valores de R_L obtidos para naftaleno e criseno são indicativos da maior afinidade dos sítios ativos do EPU por esses HPA.

Os valores de r^2 que demonstraram melhor correlação com o modelo de Freundlich foram as adsorções do acenaftileno, acenafteno e criseno em PEAD, sugerindo a existência de uma superfície heterogênea com diferentes sítios de adsorção para estes HPA. A isoterma de Freundlich geralmente caracteriza-se por representar um mecanismo de adsorção física, com formação de multicamadas. O parâmetro $1/n$ está relacionado à intensidade de interação do adsorvato com o adsorvente. Valores de $1/n$ menores do que a unidade (ou $n > 1$) estão de acordo com um processo favorável de adsorção dos HPAs acenaftileno e acenafteno em PEAD. O parâmetro K_F pode ser usado para comparar a adsorção de diferentes adsorvatos em um mesmo adsorvente, ou a adsorção de um mesmo adsorvato em diferentes adsorventes, de modo a

estabelecer qual é o sistema com maior eficiência de adsorção. O maior valor de K_F foi obtido para o acenafteno, o que aponta uma maior eficiência de remoção do PEAD para este HPA. A exceção é o criseno, para o qual os parâmetros $1/n$ e K_F da isoterma não foram satisfatórios.

Não foi possível determinar as isotermas de adsorção dos HPA assinalados em asterisco (*), pois a concentração remanescente em solução ficou abaixo do limite de detecção da análise espectrofotométrica, sugerindo que adsorção nas condições estabelecidas ficou muito próxima de 100%. Apesar disso, este é um dado importante, que também demonstra a eficiência dos adsorventes, em relação a determinados HPA.

Uma breve revisão de alguns trabalhos que envolveram a adsorção de um ou no máximo três HPA simultaneamente, está demonstrada na tabela 8. É possível observar a concordância nas ordens de grandeza, com os dados encontrados no presente estudo (tabela 7).

Tabela 8 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de HPA em diferentes adsorventes.

HPA	Adsorvente	K_L	K_F	R_L	1/n ou n*	r^2	Ref
Naftaleno	Poli(divinilbenzeno)	-	1,14	-	0,70*	0,980	
Naftaleno	Poli(metacrilato de metila divinilbenzeno)		0,41		0,45*	0,912	Silva et al., (2015)
Naftaleno	Carbono de alta área superficial	-	307,25	-	0,42	0,990	Qianqian et al., (2013) -adaptado
Naftaleno	Sílica nonohíbrida	0,864	-	0,1-0,5	-	0,979	
Acenaftileno		0,630	-	0,1-0,3	-	0,976	
Fenantreno		0,451	-	0,1-0,7	-	0,989	Balati et al., (2015)
Naftaleno	Lodo ativado	-	0,125	-	0,92	0,9799	
Fenantreno		-	1,25	-	1,04	0,9795	Meng et al., (2016) -adaptado
Fenantreno	Sepiolite	-	0,0270	-	1,122	0,9920	Cobas, M.; Ferreira, M.A. Sanromán, M (2014)
Naftaleno	Boemita	-	2,1727	-	0,702	0,98	Abu-Ellella et al., (2013)
Naftaleno	Carvão ativado	0,03	-	-	-	0,9934	
Fenantreno		0,28				0,9990	Xiao et al., (2015)
Acenafteno	Silica gel	2,31	-	0,304	-	0,992	Hall et al., (2009)
Naftaleno	Zeólita modificada	0,8556	-	-		0,9965	
Naftaleno	Zeólita natural	1,6437	-			0,9868	LI, N.; CHENG, W.; PAN, Y, (2017)

K_L = constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$); K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}); R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir, calculado entre a menor e maior concentração das soluções; 1/n expoente da equação de Freundlich. Dados obtidos a temperaturas entre 15 a 25 °C, massa dos adsorventes entre 0,05g a 3,5g; concentração dos HPA até 30 mg L^{-1} .

5. 2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS HIERÁRQUICO - HCA

O método estatístico de análise multivariada escolhido para evidenciar as semelhanças e diferenças dos resultados foi a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA). Para a análise de agrupamento utilizou-se como variáveis os dados referentes à capacidade de adsorção, e à constante cinética de pseudo-segunda-ordem descritos na tabela 4, da seção 4 (artigo). O *software* utilizado foi o R versão 3.3.3 (R CORE TEAM, 2013), e a distância utilizada para medida de dissimilaridade foi a euclidiana. O método adotado para esta análise foi o de ligação completa (método do vizinho mais distante).

Para a escolha do método foi observado o seu agrupamento nos dendogramas, além do coeficiente de correlação. Inicialmente, foi calculada a matriz das distâncias entre os elementos amostrais, em cada estágio do processo de agrupamento. Essa distância foi calculada para todos os pares, sendo que foram sendo combinados num único grupo aqueles que apresentaram o menor valor de distância, ou menor valor de máximo. Quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras (MOITA NETO & MOITA, 1998).

Esse processo de agrupamento foi repetido até se obter um único grupo. Em cada repetição diminuiu-se uma dimensão. A distância com que ocorria cada agrupamento foi registrada, assim como a identidade de cada um desses agrupamentos. Estas formaram o dendograma (FARIAS, 2007).

O método de ligação completa é amplamente utilizado em Quimiometria, pois realiza o cálculo da distância euclidiana de cada ponto formado na análise, e combinando vetores até que seus autovalores apresentem uma correlação entre si, que possam ser interpretados como similaridade ou dissimilaridade, apresentados em um dendograma.

A HCA foi realizada com a finalidade de demonstrar as similaridades e diferenças no comportamento dos HPAs, frente aos adsorventes. Para cada adsorvente, a análise permitiu estabelecer um padrão de comportamento ao comparar os HPA entre si. Os resultados obtidos estão representados nos dendogramas da figura 13, é possível observar os agrupamentos de acordo com a similaridade dos parâmetros cinéticos da tabela 4, seção 4(artigo).

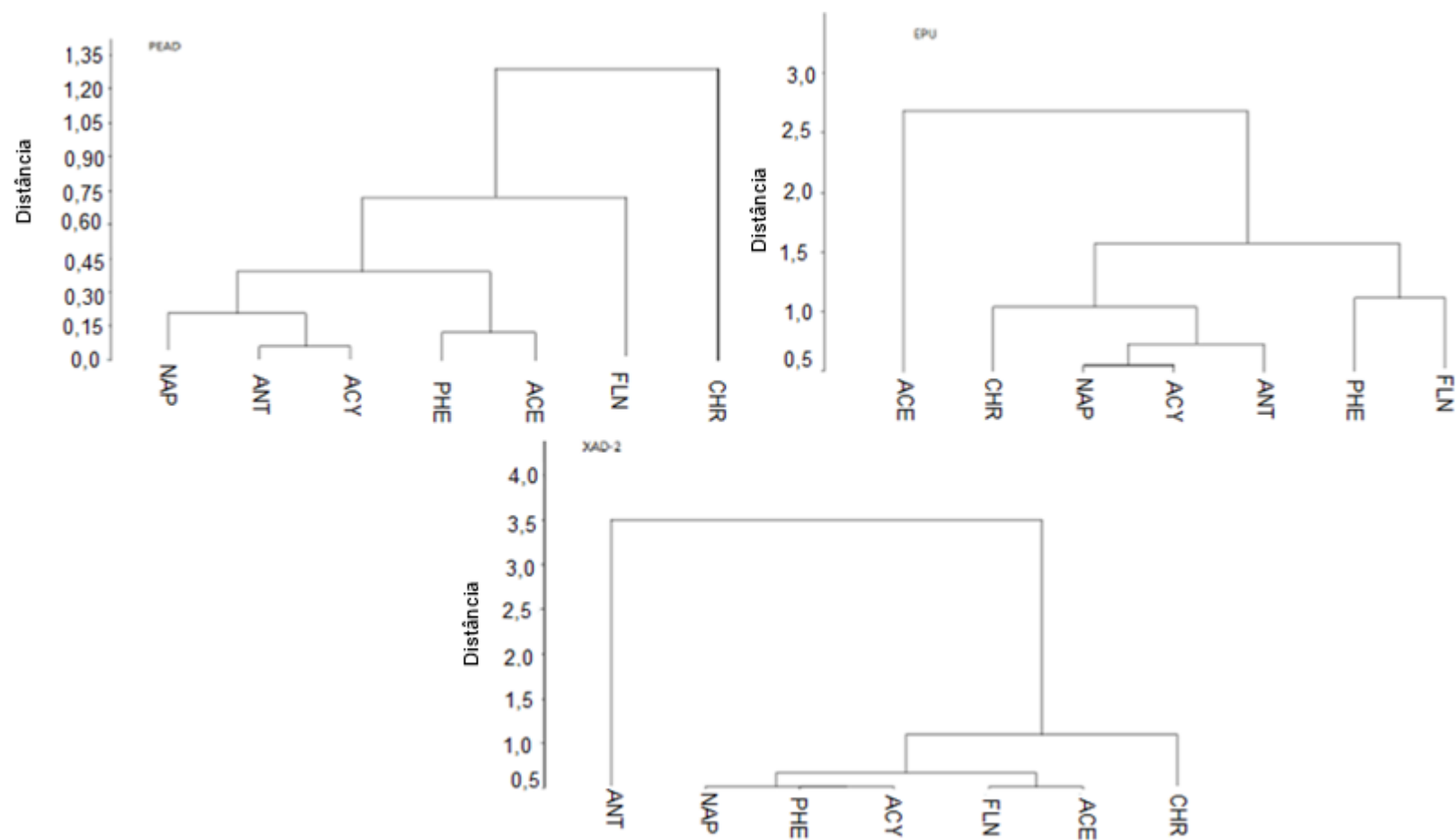


Figura 13: Dendogramas resultantes da análise de agrupamentos aplicada aos dados cinéticos de adsorção dos 7 HPA em PEAD, EPU e XAD-2.

NAP -naftlaneo; ACY-acenaftileno; ACE – acenafteno; FLN – fluoreno; PHE – fenantreno; ANT – antraceno e CHR - criseno

Para a leitura dos dendogramas da figura 13, as linhas verticais, ou o eixo y, indicam as distâncias entre os grupos que foram formados, e a posição da reta na escala, ou o eixo x, representa os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança. Assim sendo, a altura das linhas verticais, partindo dos HPAs, é correspondente ao nível em que foram considerados semelhantes, e no eixo horizontal estão os HPAs, numa ordem relacionada ao agrupamento.

De acordo com a figura 13, na distância de 0,75 no dendograma do PEAD observa-se a formação de dois grupos distintos, formados pelas semelhanças na cinética adsorptiva nesse adsorvente. Essa distância foi definida para a formação dos grupos, em virtude da súbita elevação dos valores de distância entre os passos, evidenciando um decréscimo na similaridade entre o criseno e os demais HPAs. Considerando sua estrutura molecular, o criseno é um HPA de elevada massa, e o único com quatro anéis aromáticos, ou seja, o impedimento estérico resultou na sua diferenciação frente aos demais HPA.

Na distância euclidiana de 1,0 a 1,5 no dendograma do EPU, observa-se também a formação de dois grupos distintos, com o decréscimo da similaridade do acenafteno, em relação aos demais HPAs. O parâmetro diferenciador do acenafteno foi sua elevada constante cinética de adsorção ($K_2 = 2,96 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), provavelmente favorecida pelo conjunto de suas características físico-químicas (tabela 2, seção 4 - artigo), hidrofobicidade - $\log K_{ow}$, superfície e volume da molécula, cujos valores estão situados próximos da média entre os HPA deste estudo.

O corte na grandeza de 0,5 no dendograma do XAD-2, forma três grupos, que evidenciam claramente os efeitos que a área superficial, a hidrofobicidade e o impedimento estérico exercem sobre a cinética de adsorção das moléculas em XAD-2. A área superficial do antraceno, constituída por três anéis aromáticos, parece favorecer a rápida cinética de adsorção, que provavelmente ocorre por interações via elétrons π do composto, com a estrutura do XAD-2. O segundo grupo é constituído por naftaleno, fenantreno, acenaftileno, fluoreno e acenafteno. A similaridade no comportamento cinético deste grupo pode ser atribuída, principalmente, à hidrofobicidade desses compostos. O terceiro grupo, constituído apenas pelo criseno, apresenta dissimilaridades dos demais pelo efeito estérico, comportamento que também foi observado na adsorção em PEAD.

6 CONCLUSÕES

Os parâmetros cinéticos, a influência do modificador orgânico, a quantidade adsorvida de HPA por massa de adsorvente, as isotermas de adsorção e a análise de agrupamentos hierárquicos foram determinados a partir dos dados experimentais.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- PEAD e EPU podem ser utilizados como alternativa ao XAD-2, alcançando eficiências de adsorção acima de 80%;
- o aumento da concentração do modificador orgânico reduz a eficiência de adsorção do PEAD e EPU;
- as porcentagens de adsorção praticamente permaneceram constantes, ao reduzir a massa dos três adsorventes, exceto o criseno, que teve um decréscimo na quantidade adsorvida;
- os estudos cinéticos mostraram que a adsorção do naftaleno segue o modelo de difusão intrapartícula, enquanto nos demais HPA a adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, sugerindo a ocorrência de adsorção química. As maiores constantes cinéticas foram para adsorção em EPU, exceto o antraceno, que apresentou a maior constante cinética em XAD-2.
- As isotermas de adsorção apresentaram curvas com comportamento favorável. Os dados experimentais foram compatíveis com os modelos de Langmuir e Freundlich.
- A partir da HCA, obteve-se a separação dos grupos distintos de HPA, o que possibilitou verificar as similaridades e as diferenças que ocorrem em cada adsorvente.
- PEAD e EPU são materiais de fácil acesso, manuseio e operação, que se mostraram promissores como adsorventes na remoção de HPA em meio aquoso, podendo ser potencialmente adaptados e testados para uso em amostradores ativos e passivos.

REFERÊNCIAS

ABU-ELELLA, R.; OSSMAN, M.E.; ABD-ELFATAH, M.; ELGENDI, A. Kinetic modeling and isotherm study for naphthalene adsorption on boehmite nanopowder. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, 3472–3481, 2013.

ALMEIDA, F. V. **Base técnico-científica para desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos persistentes**. 2003. 114 f. Tese (Doutorado em química), UNICAMP, Campinas.

AMBIA, M; MORADI. S. E. Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent. **Applied Surface Science**, v.255, 5041–5047, 2009.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução – RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico - Química**. v. 3, 7. ed, Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2004.

ASTDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **US Department of Health and Human Services, Public Health Service**, 1995. Disponível em :<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2017.

BAEK, S. O.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. **Water, Air, Soil Pollut.**, 60, 279, 1991.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

BAIRD, M. W; HOOVEN, A.L; MAHADEVAN, B. Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-DNA Adducts and Mechanism of Action. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 45, p. 106 – 114, 2005.

BALATI, A.; SHAHBAZI, A.; AMIN, M.M.; HASHEMI, S.H. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v.5, p.50-63, 2015.

BARROSO, I.S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. 2010. 160f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

BAYRAMOĞLU, G.; ÇELIK, G.; YALÇIN, E.; YILMAZ, M.; ARICA, M.Y. Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and

chemical methods: evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, p. 219-229, 2005.

BELTER, P.A.; CUSSLER, E.; WEI, S.H. **Bioseparations: Downstream Processing for Biotechnology**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1998.

BERNARDO, D.F.; BARROS, K.A.; SILVA, R.C.; PAVÃO, C. Carcinogenicidade de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, **Quim. Nova**, v. 39, n.7, 789-794, 2016.

BERTOLINI, T.C.R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014, 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN, São Paulo, 2014.

BJÖRKLUND, K.; LI, L. Evaluation of low-cost materials for sorption of hydrophobic organic pollutants in stormwater. **Journal of Environmental Management**, v.159, 106-114, 2015.

BOONYATUMANOND, R., WATTAYAKORN, G., TOGO A.; TAKADA. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine estuarine, and marine sediments in Thailand. **Marine Pollution Bulletin**, 52. n. 8. p. 942-956, 2006

BRATCHELL, N. Cluster Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 6, p.105-125, 1989.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

BUCHET, J.P.; GENNART, J.P.; DELAVIGNETTE, J.P.; CUPERS, L.; LAWERY, R. Evaluation of Exposure to PAH in a Coke Production and a Graphite Electrode Manufacturing Plant - Assessment of Urinary- Excretion of 1-Hydroxypyrene as a Biological Indicator of Exposure. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 49, n.11, p.761-768, 1992.

BURATTI, M. Urinary hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons as biomarkers of exposure in asphalt workers. **Biomarkers**, v.12, n.3, p. 221-239, 2007.

CARDOSO, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987.

CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quím. Nova**, v.33, n.2, 2010.

CARUSO, M. S. F; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo(a)pireno: uma revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 67(1), p. 1-27, 2008.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro – RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A.F.S. Fonte e grau de contaminação por hidrocarboretos policíclicos aromaticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **REM – Revista Escola de Minas**, v.59, n.3, p. 265 – 270, 2006.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. (Relatório técnico CETESB). São Paulo: CETESB, 2001.

CETESB. <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2017.

CHANG, C.F.; CHANG, C.Y.; CHEN, K.H.; TSAI, W.T.; SHIE, J.L.; CHEN, Y.H. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science** v.277, p.29–34, 2004.

CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocargons in surface water and sediment from Qiantang River, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n.1, p. 148-155, 2007

COBAS, M.; FERREIRA, M.A. SANROMÁN, M.. Assessment of sepiolite as a low-cost adsorbent for phenanthrene and pyrene removal: Kinetic and equilibrium studies. **Ecological Engineering** 70, 287–294, 2014.

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução 20, de 18 junho de 1986. [online]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em 14 abr. 2018.

CORREIA, P. R.; FERREIRA, M. M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481, 2007.

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**, v. 149, p. 186 – 192, 2012.

CRISAFULLY, R. et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4515 – 4519, 2008.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

D' AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.657-661, 2006.

DIRETIVA - Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004. . [online]. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2004/107/oj>>.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions, by fly ash: Kinetic equilibrium studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 150, p. 737 – 747, 2008.

DMITRIENKO. S. G; ZOLOTOV. Y. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 71, n. 2, p. 159 – 174, 2002.

DMITRIENKO e GURARIY. Evaluation of the hydrophobicity of polyurethane foams. **Mendeleev Commun**, v.9, n. 1, p. 32 – 33, 1999.

DMITRIENKO, S.G.; GURARJI, E.; KOCHETOVA, M.V.; SHPIGUN, O.; ZOLOTOV, Y. Preconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Polyurethane Foams and Their Determination in Waters with the Use of Luminescence and High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 1189 – 1196, 2002.

DUNBAR, J. C.; LIN, C.-I.; VERGUCHT, I.; WONG, J.; DURANT, J. L. Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *Sci. Total Environ.*, 279, 1, 2001.

EHRHARDT. M.G et al. Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. **Marine Chemistry**, v. 37, p. 53 – 64, 1992.

ESTEBAN, M.; ARINO, C.; DÍAZ-CRUZ, J. Chemometrics for the analysis of voltammetric data. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 86-92, 2006.

FALONE, S.Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/ dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, V. 27, nº. 6, p. 849-854, 2004.

FARIAS, M.R. Avaliação da qualidade de matérias-primas vegetais. In: SIMÕES, M. C. O., SCHENKEL, E. P., GOSMAN, G., MELLO, J. C. P. de, MENTZ, L. A., PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6ª ed. Porto Alegre, UFRGS, 2007.

FERRAZ, L.M.R. **Desenvolvimento de dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto e aplicação na determinação de hidrocarbonetos**

policíclicos aromáticos. 2015. 127f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

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

FOSTER, K., PREUSS, R., ROSSBACH, B., BRUNING, T., ANGERER, J., SIMON, P. 3-Hydroxybenzo[a]pyrene in the urine of workers with occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in different industries. **Occupational and Environmental Medicine**, v.65: p. 224-229, 2007.

FUNGARO, D.A. Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas. **Revista Meio Filtrante**, n.9, 2004.

GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em cachaça, rum uísque e álcool combustível. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1447 – 1451, 2009.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHUA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc. London**, p. 3973 – 3993, 1960.

GILES, C.H.; SMITH, D; HUITSON, A.; A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **J. Colloid Interface Sci**, v.47, p755, 1974.

GOMIDE, R. **Operações unitárias:** operações de transferência de massa. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, v.4. p. 311-315, 1998.

GRASSI, M., KAYKIOGLU, G., BELGIORNO, V., LOFRANO, G. **Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process.** In: LOFRANO, G. (ed.), Emerging Compounds Removal from Wastewater, Chicago: Springer, 2012.

GREENBERG, A.; LWO, J.H.; ANTHERHOLT, T.; ROSEN, R. Bioassay-directed fractionation of organic compounds associated with airborne particulate matter; An interseasonal study. Atmospheric Environment. Part A. **General Topics**, v.27, n.10, p. 1609-1626, 1993.

GREENBERG, A. Gas and Particle Phase Measurement of Atmospheric Organic Compounds. **Advances in Environment, Industrial and Process Control Technologies.** V. 2, p.1-37, 1995.

GUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L.; SUHAS. Low – Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment – A Review. **Crit. Ver. Env. Sci. Technol.**, v. 39, p. 783-842, 2009.

HALL, S.; TANG, R.; BAYENS, J.; DEWIL, R. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silica gel. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 29, p. 160-183, 2009.

HARO, M.; CABAL, B.; PARRA, J. On the Adsorption Kinetics and Equilibrium of Polyaromatic Hydrocarbons from Aqueous Solution. **Adsorption Science & Technology**, v.29 n. 5 , p. 467 – 478, 2011.

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.

HE, Z.; WU, Z.; SUN, Z.; WEI, X.; CRAVOTTO, G. A novel hybrid of β -cyclodextrin grafted onto activated carbon for rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v.255 160-167, 2018.

HO, Y.S. Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n.1, p. 171-177, 2004.

HO, Y.S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Res.**, v. 37, p. 2323-233-, 2003.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems, **Journal of Hazardous Materials B**, vol. 136, p. 681 – 689, 2006.

HO, Y.S., MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451- 465, 1999.

HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chem. Eng. J.**, v. 70 n. 2, p. 115 – 124, 1998.

HO, Y.S., MCKAY, G. The Kinetics of sorption of divalent metal in onto sphagnum moss peat. **Water Res.**, v.34, n. 3, p. 732 – 742, 2000.

HOWARD JW, FAZIO T. Review of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. **Journal of Association Official Analytical Chemists**, v.63, n.5, p.1077 -1104, 1980.

HUANG, W., SMITH, T.; NGO, T.; CHEN, H.; FANGGU, W.; HERRICK, R.; CHRISTIANI, C.; DING, H. Characterizing and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in exposures to diesel exhaust. **Environmental Science & Technology**, v.41, n.8, p. 2711-2716, 2007.

Huang Y, Fulton AN, & Keller AA. Simultaneous removal of PAHs and metal contaminants from water using magnetic nanoparticle adsorbents. **Science of The Total Environment**, v .571, p.1029-1036, 2016.

HUSAIN A. NAEEMI E. DASHTI B, AL-OMIRATH H, AL-ZENKI S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food products originating from locally reared animals in Kuwait. **Food Additives & Contaminants**, v.14, n.3, p.295-299, 1997.

ICHIBA, M.; OGAWA, Y.; TOMOKUNI, A. Analysis of urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in incineration workers. **Journal of Occupational Health**, 49, v.2, p. 159-164, 2007.

IARC- International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to humans. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 2006 (b) Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono92.pdf> <. Acesso em: 26 jan. 2018.

IUPAC reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p. 603-619, 1985.

KHALILI-FARD, V.; GHANEMI, K.; NIKPOUR, Y.; FALLAH-MEHRJARDI, M.. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. **Analytica chimica acta**, 714, 89-97, 2012.

KHARE, P.; BARUAH, B.; RAO, P. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: a novel approach. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3299-3305, 2011. ISSN 0016-2361.

KHRAISHED, M.A.M. et al. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 6, p. 1651 – 1657, 2002.

KIM, J.H. **Advanced pharmaceuticals**: Physicochemical principles. Boca Raton: CRC Press, 2004.

KISS, G; PUCHONY-VARGA, Z; HLAVAY, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. **Journal of chromatography A**, v. 725, p. 261 -272, 1996.

KONG, H.; HE, J.; WU, H.; WU, H.; GAO, Y. Phenanthrene Removal from Aqueous Solution on Sesame Stalk-based Carbon. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, p. 752 – 759, 2012.

KUMAR, K.V., SIVANESAN, S. Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method. **J. Hazard. Mater.**, v. 134, n. 1-3, p. 277-279, 2006.

LAGERQVIST, A.; FRANK, D.; SEIDEL, A. Structural requirements for mutation formation from polycyclic aromatic hydrocarbon dihydrodiol epoxides in their interaction with food chemopreventive compounds. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, p.879-886, 2011.

LAW, J.R; BICAYA. J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, n. 4-5, p. 235 – 241, 1994.

LI, Q.; YUE, Q.; SU, Y.; GAO, B.; SUN, H. "Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acids dyes onto cationic polymer-loaded bentonite". **Chemical Engineering Journal**, v 158, p. 489-497, 2010.

LI, Y.; HU, Y.; DU, X.; LIU, J. The Contributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Soil Biototoxicity. **Energ. Source Part A**, v. 37, n. 9, p. 965-971, 2015.

LI, N.; CHENG, W.; PAN, Y.; Adsorption of Naphthalene on Modified Zeolite from Aqueous Solution. **Journal of Environmental Protection**, 8, 416-425, 2017

LUNA, F.T. **Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos**. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007

LOPES, J. L. Riscos para a saúde de trabalhadores de pavimentação com asfalto. **INTERFACEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v.3, n.3, ago/dez. 2008.

LOPES, W. A; ANDRADE, J.B. Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n.5, p. 497 – 516, 1996.

LOPES, W.A. **Determinação de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico**. 2007, 116f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. 5 ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MANOLI, E; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18. n. 6, p. 417 – 428, 1999.

MASTRAL, A. M. Influence of sorbent characteristics on the adsorption of PAC. II. Adsorption of PAH with different numbers of rings. **Fuel Processing Technology**, v. 77-78, p. 365 – 372, 2002.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon from the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 51-70, 2003.

MENEZES, H.C. **Análise Ambiental de Benzeno e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por microextração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas**. 2001. 118f. Tese (doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

MENG, X.; LI, H.; ZHANG, Y.; CAO, H.; SHENG, Y. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their adsorption characteristics on activated sludge during biological treatment of coking wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v.57, n.50, p.23633-23643, 2016.

MENICIONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente**: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. 2007. 121f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Ed. UFMG, 2005.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**. v.21, n.4, p.467- 469, 1998.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

MONTANHER, S.F. **Utilização da Biomassa de Bagaço de Laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009, 97f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, v.42, p.83, 2004.

MORET, S.; CONTE, L. S.; DEAN, D. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon content of smoked fish by means of a fast HPLC/ HPLC method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1367-1371, 1999.

MOSEROVÁ, M.; KOTRBOVÁ, V.; AIMOVÁ, D.; SILC, M. Analysis of benzo[a]pyrene metabolites formed by rat hepatic microsomes using high pressure liquid chromatography: optimization of the method. **Interdisciplinary toxicology**, v.2. n.4, p. 239-244, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011. [online]. Disponível em: <portalms.saúde.gov.br. Acesso em: 11 jan. 2018.

NAMASIVAYA, C.; SANGEETHA, D., Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, **Desalination**, v.219, p.1, 2008.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Method 5506**: polynuclear aromatic hydrocarbons. NIOSH, 1994.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Method 5515**: polinuclear aromatic hydrocarbons. NIOSH, 1994. [online]. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5515.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2018.

NARDOCCI, A.C. **Avaliação probabilística de riscos a exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo**. 2010. 190f. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NASCIMENTO, R.F. DO; SOUSA NETO, VICENTE DE OLIVEIRA; MELO, DIEGO DE QUADROS. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 274 p. 2014.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO G. S. C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NASIR, M.H.; NADEEM, R.; AKHTAR, K.; HANIF, M.A.; KHALID A.M. Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p 1006-1014, 2007.

NEFF, J.M. **Bioaccumulation in marine organisms** – Effect of contaminants from oil well produced water. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2002.

NETTO PEREIRA, A.; DIAS, A.E.; FERREIRA, L.F.; OLIVEIRA, A.S. 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) Publication n. 2011-110, 2000.

NISHIGIMA, F.N. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)-Determinação do balanço de massa na atmosfera, água e sedimentos no estuário de Santos, SP, Brasil**. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

NØRSKOV-LAURITSEN, L.; BÜRGI, H. B. Cluster analysis of periodic distributions; application to conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 216-228, 1985.

ORBO. [online]. Disponível em: <http://lsc.gr/attachments/File/ORBO_SOLVENT_DESORPTION_TUBES.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2014.

ORIS, J.T.; GIESY, J.P.J., The photo-induced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to larvae of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Chemosphere**, v. 16. p. 1395-1404, 1987.

OWABOR, C.N.; AGARRY, S.E.; AYODELE, B.V.; UDEH, I.S.; EHIOSUN, E. Comparative study of the adsorption and desorption behavior of single and multi-ring aromatics in sediment fractions. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v.3, n.1, 67, 2013.

PEHLIVAN, E.; YANIK, B.H.; AHMETLI, G.; PEHLIVAN, M. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3520-3527, 2008.

PLATT, K.L.; GRUPE, S.; FICKLER, M. The 3,4-oxide is responsible for the DNA binding of benzo[ghi]perylene, a polycyclic aromatic hydrocarbon without a "classic" bay-region. **Chemico-Biological Interactions**, 176, 179-187, 2008.

POLAKIEWICZ, L. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente**. 121f. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN, São Paulo, 2008.

POPPI, R. J.; SENA, MM de. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solo. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.

POSNIAK, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Occupational Environment during Exposure to Bitumen Fumes. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, n. 6, p. 809 – 815, 2005.

POZO, K.; ESTELLANO, V.H.; HARNER, T.; DIAZ-ROBLES, L.; CERECEDA-BALIC, F.; ETCHARREN, P. Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: the case study of Temuco. **Chemosphere**, 134, 475-481, 2015.

QIANQIAN, S.; AIMIN, L.; ZHAOLIAN, Z.; BING, L. Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, n.1, p.188–194, 2013.

QIU, H.; ZANG, Q.J.; ZANG, W.M. Critical review in adsorption Kinetic models, **Journal of Zhejiang University Science**, v.10, p. 716-724, 2009.

R CORE TEAM. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2013. [on line]. Disponível em: <<https://www.gbif.org/tool/81287/r-a-language-and-environment-for-statistical-computing>>.

RAMANIELO, L.C. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa**. Tese. 132f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

RASHEED, A.; FAROUQ, F.; RAFIQ, U. Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**. 1-6, 2015.

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.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D.M. **Fundamentals of adsorption equilibrium and Kinetics in microporous solids**. Molecula Sieves – Science and Technology. Heidelberg: Springer Berlin, 2008. V. 7.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p.25-31, 2005.

SANCHES, S. et al. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.1458-1465, 2011.

SANTOS, C. Y. M; AZEVEDO, D. A; NETO, F.R.A. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1247 – 1257, 2004.

SEETHAPATHY, S.; GORECKI, T.; LI, X. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography**, v.1184, n.1, p.234-253, 2008.

SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Mar. Environ. Res.**, v.60, p.454, 2005.

SHARMA, A.; ZIA-MAHMOOD, S.; PATHANIA, D. Adsorption of polyaromatic pollutants from water system using carbon/ZnFe₂O₄ nanocomposite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v.240, 361-371, 2017.

SIGMA-ALDRICH. Amberlite XAD-2 polymeric adsorbent, Product specification. **Supelco**, 1997.

SILVA, C.M.; ROCHA, Q.D.C.; LOUVRISSE, A.M.T.; LUCAS, E.F. Removal of naphthalene from aqueous systems by poly (divinylbenzene) and poly (methyl methacrylate-divinylbenzene) resins. **Journal of environmental management**, 157, 205-212. 2015.

SILVA, R.P. **Determinação de HPA em ambiente ocupacional de indústria de cimento que co-processa resíduos**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2009.

SIMKO, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography B**, v.770, p.3-18, 2002.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoked from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129-162, 2002.

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

STOU, S.A.; ULER, A.D.; MCCARTHY, K.JEMSBOM-MATTINGY,S., Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: MURPHY, B.; MORRISON, R.D. Introduction to Environmental Forensics. **Academic Press**, San Diego, Califórnia, 2002.

STRACQUADANIO, M.; DINELLI, E.; TROMBINI, C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. **J. Environ.Monit.**, 5, 984, 2003.

TRAN-DUC, THIEN et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphite surfaces. **Computational Materials Science**, v.49, p.307-3012, 2010.
FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N., JR. Chemistry of the upper and lower atmosphere. San Diego: Academic Press, 2000.

TORUNO – Z. Z.C. et al.,Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). **Chemosphere**, v. 67, p. 505 – 512, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Method 625. [online]. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/download/som/som11_d-sova.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2018.

U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.

VALENTIN, J. L. **Ecologia numérica**: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos. Rio de Janeiro: Interciência, 2000, 117p.

VASCONCELLOS, C. P.; PIRES, F.; ZACARIAS, D.; CARVALHO, L. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

VASCONCELLOS, P. C. et al. determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, v. 12, n. 4, p. 385 – 393, 1998.

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

VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; MOURA, C.P. 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.

VO DINH, T.; FETZER, J.; CAMPIGLIA, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. **Talanta**, v.47, n.943, 1998.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

VOLESKY, B. Biosorption: Application aspects – Process modeling tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1-2, p. 179 – 190, 2003.

WU, Z.; JOO, H.; LEE, K. “ Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel”. **Chemical Engineering Journal**. V. 112, p. 227-236, 2005

WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 15-37, 1995.

WHITEHOUSE, B.G. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Marine Chemistry**, v.14, n. 4, p. 319-332, 1894.

WHO – World Health Organization. Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 1998. [online]. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf>. Acesso em: 26 out. 2011.

WHO – World Health Organization. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. Joint who/convention task 87 force on the health aspects of air pollution, 2003. [online]. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/78660/e78963.pdf>. Acesso em: 26 out. 2017.

XIAO, X.; LIU, D.; YAN J.; WU, Z.; WU, Z.; CRAVOTTO, G. Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.53, p.160–167, 2015.

YAN, H-H.; LEE, W.-J.; CHEN, S-J.; LAI, S.-O. PAH emission from various industrial stacks. **Journal of Hazardous Materials**, v 60, n. 2, p. 159-174, 1998.

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

YUXIONG, H.; FULTON, A.; KELLER, A. Simultaneous removal of PAHs and metal contaminants from water using magnetic nanoparticle adsorbents. **Science of the Total Environment**, v.571, 1029-1036, 2016.

YUAN, M. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke derived porous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p.1 115 – 1120, 2010.

ZEMIN, X.; BAOLIANG, C. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, p.737–748, 2014.

ZHAO, X.; ZHANG, G.; ZHAO, C.; ZHOU, W.; LI, W. “ Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): Equilibrium, kinetics, and thermodynamics”. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 152 – 158, 2011.

ZHANG, K, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: An assessment of regional input sources. **Environmental Pollution**. 167, 78-84. 2012.