

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

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NAFTALENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS: UMA
ABORDAGEM MULTIVARIADA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCAS MIRONUK FRESCURA

Santa Maria, RS, Brasil

2019

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NAFTALENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS: UMA
ABORDAGEM MULTIVARIADA**

Lucas Mironuk Frescura

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS, Brasil

2019

Frescura, Lucas Mironuk

PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NAFTALENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS:
UMA ABORDAGEM MULTIVARIADA / Lucas Mironuk Frescura.-
2019.

66 p.; 30 cm

Orientador: Marcelo Barcellos da Rosa
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

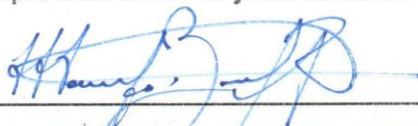
1. Adsorção 2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
3. Naftaleno 4. Análise multivariada de dados I. da
Rosa, Marcelo Barcellos II. Título.

Lucas Mironuk Frescura

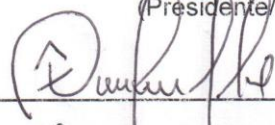
**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NAFTALENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS:
UMA ABORDAGEM MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção de grau de **Mestre em Química**.

Aprovada em 31 de julho de 2019:



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



Ênio Leandro Machado, Dr. (UNISC)



Simone NoreMBERG Kunz, Dr. (UNIPAMPA)

Santa Maria, RS
2018

Dedico este trabalho a meus pais e a Bianca, por todo suporte e amor recebido em todos estes anos.

Agradecimentos

A Bianca, minha namorada por todo o apoio e amor durante esses anos, por acreditar em mim quando nem eu mesmo acreditava. Sua companhia me fez querer ir mais longe e melhorar sempre. Obrigado por tudo, te amo.

Aos meus pais, Moisés e Rose, meu único desejo é de orgulhar vocês, espero estar conseguindo, e poder estar retribuindo, ao menos um pouco, todo o amor de vocês.

A dona Beatriz e a dona Maria, minha segunda família, muito obrigado por me acolherem e se preocuparem com meu bem-estar.

Ao meu orientador, Prof. Marcelo, obrigado pela orientação, com certeza levarei seus ensinamentos para a vida.

Aos amigos e colegas, Bryan, Hercules e Rafael pelas contribuições no trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos professores Ênio Machado e Simone Noremberg por aceitarem o convite de compor à banca examinadora e passar suas contribuições.

A Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização do curso de mestrado. E a CAPES pela bolsa concedida.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória nem derrota”.

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NAFTALENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS: UMA ABORDAGEM MULTIVARIADA

Autor: Lucas Mironuk Frescura

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

O naftaleno é o Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA) com estrutura química mais simples, possui dois anéis aromáticos. Dessa forma, serve como padrão para estudos referentes a esses compostos, que apresentam potencial nocivo à saúde humana e são um dos principais contaminantes de águas. A adsorção é uma técnica amplamente utilizada na remoção de HPAs, e nos últimos anos foram desenvolvidos diferentes materiais adsorventes com esta finalidade. Com esse aumento, é necessário estabelecer padrões na adsorção por métodos estatísticos, a fim de reduzir custos, geração de resíduos e tempo de pesquisas. Este trabalho utilizou dados obtidos de uma ampla revisão da literatura das últimas quatro décadas envolvendo trabalhos de adsorção de naftaleno em soluções aquosas, buscando o maior número de informações possíveis do processo. A partir dos dados obtidos, foram realizadas Análises de Componentes Principais (PCA) e Análise de Cluster Hierárquicos (HCA). A partir dos resultados da PCA foi observado que a área superficial dos adsorventes e a concentração inicial de naftaleno são os principais fatores que influenciam na capacidade de adsorção do material, essa informação possui um nível de confiabilidade comprovada visto que, obteve 70,57% de variância explicada. Com a HCA, foi possível estipular padrões das diferentes classes de adsorventes baseados em suas similaridades químicas e nas características envolvidas na técnica, apresentando quatro grupos de similaridades distintas. Assim, as técnicas de estatística multivariada mostraram-se capazes de definir comportamentos similares nos estudos com diferentes materiais adsorventes, sendo assim, é possível utilizar tais técnicas para facilitar o estudo de remoção de HPAs, especialmente o naftaleno.

Palavras-Chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, naftaleno, adsorção, análise multivariada.

ABSTRACT

NAPHTHALENE ADSORPTION PROCESS IN AQUEOUS SOLUTIONS: A MULTIVARIATE APPROACH

Author: Lucas Mironuk Frescura

Advisor: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Naphthalene is the PAH with the simplest chemical structure, it has two aromatic rings. Thus, it serves as a standard for studies concerning this class of compounds, which present potential prejudicial to human health and are one of the main contaminants of water. Adsorption is a widely used technique for the removal of PAHs, and in recent years, different adsorbent materials have been developed for this purpose. With this increase, it's necessary to establish standards in adsorption by statistical methods, in order to reduce costs, waste generation and research time. This work used data obtained from a wide literature review of the last four decades of naphthalene adsorption of aqueous solutions with different adsorbents, searching for the greatest possible information of process. From the data obtained, Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) were performed. PCA results it was observed that the surface area of the adsorbents and the initial concentration of naphthalene are the main factors that influence the adsorption capacity of the material, this information has a proven reliability level by the explained value of variance of the technique if of 70.57%. With HCA, it was possible to establish standards of the different classes of adsorbents based on their chemical similarities and the characteristics involved in the technique, presenting four groups of different similarities. Thus, the techniques of multivariate statistics were able to define similar behaviors in the processes studies with different adsorbent materials, so it is possible to use such techniques to facilitate the study of PAHs removal, especially naphthalene.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, naphthalene, adsorption, multivariate analysis.

Lista de abreviaturas e siglas

DNAPL	<i>Dense non-Aqueous Phase Liquid</i>
GSH	Glutathiona Reduzida
HCA	Hierarchical Cluster Analysis
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	International Agency for Research in Cancer
NAF	Naftaleno
PC	Principal Components
PCA	Principal Components Analysis
POP's	Poluentes Orgânicos Persistentes
US EPA	United States Environmental Protection Agency

ARTIGO CIENTÍFICO

[Ads]	Adsorbent concentration
[Nap] ₀	Initial concentration of naphthalene
AC	Commercial Activated Charcoal
AS	Activated Sludge
BP	Boiling Point
CR	Spherical Microporous Carbon
CT	Contact time
DTMA	Organo-sapiolite modified with dodecyltrimethylammonium bromide
DVB	Poly(divinylbenzene)
GAC	Granular Charcoal Activated
GNS	Natural Graphene
GO	Graphene Oxide
HB	Bentonite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide.
HDPE	High Density Polyethylene
KC-1	High Surface Area Charcoal
MCAC	Activated Charcoal prepared in microwave
MMA-DVB	Poly(methacrylate-divinylbenzene)
MN200	Macronet hyper-cross-linked polymers
MP	Melting Point

MZ	Modified Zeolite
NAP	Naphthalene
NB	Natural Bentonite
NDA-150	Hyper-crosslinked polymeric adsorbent
NZ	Natural Zeolite
OMC	Ordered Mesoporous Carbon
PAHs	Polycyclic Aromatics Hydrocarbons
P-HTAB	Fibric Peat modified with hexadecyltrimethylammonium bromide
PMO	Modified Periodic Mesoporous Organosilica
PN	Pine Needles
PN-DS	de-sugared pine needles.
P-R	Fibric Peat
PUF	Polyurethane Foam
PW	Pine Wood
PW-DS	de-sugared pine wood
q_{eexp}	Adsorption capacity
S	Surface Area
SAC	Activated charcoal modified with cetyltrimethylammonium chloride
T	Temperature
UPGMA	Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean
XAD-2 -	Amberlite Resin
XAD-4	Amberlite Resin

Lista de Figuras

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Arranjos possíveis para moléculas de HPA.	17
Figura 2: Estrutura química dos HPAs prioritários pela US EPA.....	18
Figura 3: Mecanismo para formação de HPAs por meio de pirólise.....	20
Figura 4: Mecanismo proposto do naftaleno com o metabolismo.....	25
Figura 5: Processo de Adsorção, interação do adsorvato com o adsorvente.....	27
Figura 6: Imagem ilustrativa de um gráfico de Componentes Principais gerados a partir da redução da dimensionalidade de uma matriz de dados.	30
Figura 7: Imagem ilustrativa do decréscimo do valor de variância explica dos PCs....	31
Figura 8: Exemplo da formação de um Dendrograma.....	33

ARTIGO CIENTÍFICO

Figure 1: PCA of the weight of the parameters for the naphthalene adsorption process and their correlations.	44
Figure 2: Dendogram obtained with HCA from T, S, [PAH] o, [Ads] and CT for naphthalene adsorbents.....	47
Figure 3: PCA of naphthalene adsorbents.....	49

Lista de tabelas

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1: Propriedades físicas e química dos HPAs.....	21
---	----

ARTIGO CIENTÍFICO

Table 1: Physical and Chemical properties of naphthalene.....	39
--	----

Table 2: Adsorbent and parameters of adsorption for naphthalene.....	43
---	----

Table 3: Measurement of the angle formed between the vectors of the variables in the PCA.....	45
--	----

Table 4: Abstract of the groups formed in figure 2 and their characteristics of formation.....	47
---	----

Table S1: Adsorbents and adsorption parameters for naphthalene.....	57
--	----

Table S2: Values of the variables normalized by equation 1 used in the HCA.....	58
--	----

Table S3: Adsorbents and adsorption parameters for adsorbents with more than 3 aromatic rings.....	59
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo geral.....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	18
3.1.2. Fontes.....	20
3.1.3. Propriedades Físico-Químicas.....	21
3.1.4. Toxicidade.....	23
3.1.5. Naftaleno.....	24
3.2. Adsorção.....	26
3.2.1. Fatores que influenciam no processo de adsorção.....	27
3.2.2. Adsorção de HPAs.....	29
3.3. Análise multivariada de dados.....	30
3.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA).....	31
3.3.2. Análise de Cluster Hierárquico (HCA).....	33
4. ARTIGO CIENTÍFICO	35
4.1. Introduction.....	39
4.2. Methodology.....	41
4.2.1. Data source.....	41
4.2.2. Statistical analysis.....	41
4.3. Results and discussions.....	44
4.3.1. Factors that influence in the adsorption of naphthalene.....	44
4.3.2. Comparative study between adsorbents for naphthalene.....	46
4.4. Conclusion.....	50
5. CONCLUSÃO GERAL	61
6. REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) constituem uma classe de compostos orgânicos com estrutura química de dois ou mais anéis aromáticos condensados entre si (BALATI et al., 2015). Esses compostos são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP's) e apresentam consideráveis atividades carcinogênicas e mutagênicas por possuírem capacidade de interagir diretamente com o DNA (SILVA JUNIOR, 2018). Dentre os HPAs, dezesseis deles são classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA – do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) como moléculas de interesse prioritário, devido a seus consideráveis riscos à saúde humana (ELORDUY et al., 2018).

Dos dezesseis HPAs prioritários, o naftaleno (NAF) é o que apresenta estrutura química mais simples, com dois anéis aromáticos condensados, conseqüentemente é o que possui menor massa molecular ($128,2 \text{ g mol}^{-1}$) (WANG; CHEN; CHEN, 2014). O naftaleno é também o HPA que apresenta maior solubilidade em água comparado aos demais, dessa forma, pode facilmente ser encontrado como contaminante de águas residuais e até mesmo em lençóis freáticos (EPA ORD NCEA, 1998). Assim, pela simplicidade química e por possuir maior segurança de manuseio, apesar de ser potencialmente carcinogênico a seres humanos, o naftaleno se tornou um modelo padrão para estudos referentes HPAs. Dentre esses estudos destacam-se a remoção de HPAs para o tratamento de água, além da descontaminação do solo e ar atmosférico (FRESCURA et al., 2018).

Nos últimos anos é evidente o aumento de estudos que visam alternativas para o monitoramento e remoção dos HPAs. Uma das alternativas é a adsorção, técnica que vem sendo utilizada para remoção de diversos poluentes em diferentes matrizes químicas (COSTA et al., 2013; RASHEED et al., 2016). A adsorção baseia-se no processo de transferência de massa de um composto na fase líquida ou gasosa (adsorvato) para a superfície de um material sólido (adsorvente). A adsorção é diferenciada de outras técnicas pois oferece uma abordagem simples, robusta e econômica como alternativa para remoção de poluentes. Essa técnica é altamente atrativa, principalmente quando o adsorvente é de baixo custo e os testes dispensam pré-tratamento (FRESCURA et al., 2018).

Uma ampla variedade de adsorventes vem sendo utilizada para remoção de HPAs, um exemplo é o carvão ativado, frequentemente citado na literatura por apresentar eficiência. Resinas poliméricas à base de poli(estireno-divinilbenzeno) também são estudadas, além disso, há a utilização de materiais naturais como argilas modificadas, lamas ativadas, casca de arroz, entre outros (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016). Ainda que a adsorção seja um processo que gere menos resíduos químicos e que cada vez mais venha se desenvolvendo materiais adsorventes sustentáveis e de baixo custo, é necessário desenvolver métodos que sejam capazes de diminuir o número de testes experimentais para a remoção de HPAs, afim de reduzir a geração de resíduos e o tempo empregado em tais estudos. Dessa forma, utilizar ferramentas como a análise estatística multivariada torna-se de extrema importância para o melhor aproveitamento dentro de determinado estudo.

A análise estatística multivariada destaca-se em diversas áreas e vem emergindo na química como uma ferramenta facilitadora para o desenvolvimento e planejamento experimental (PEREIRA, 2019; SCHNEIDER, 2018). Na química, o uso de análise multivariada de dados se dá principalmente na área de química analítica como métodos de predição e calibração (NASCIMENTO et al., 2007). Porém, seu uso é promissor para agrupar elementos com base em suas similaridades químicas e assim estabelecer padrões de comportamentos em determinados processos.

Em vista disso, busca-se uma alternativa para melhor compreensão do processo de adsorção de HPAs em soluções aquosas, tendo o naftaleno como padrão. Para tal, duas técnicas de análise estatística multivariada, podem ser realizadas, a Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, *Principal Components Analysis*) e a Análise de Clusters Hierárquicos (HCA – do inglês, *Hierarchical Clusters Analysis*).

A presente dissertação está disposta na forma de artigo científico. Inicialmente é apresentada uma breve introdução geral, seguida dos objetivos geral e específico e por uma revisão da literatura. Na sequência é apresentado o artigo científico referente ao tema. Para finalizar, é apresentada a conclusão do trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Utilizar ferramentas estatísticas multivariadas para estipular padrões no processo de adsorção de naftaleno, avaliando diferentes adsorventes da literatura e compará-los entre si.

2.2. Objetivos específicos

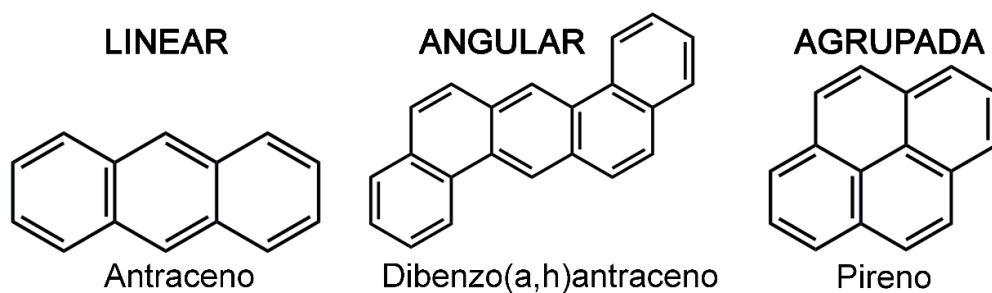
- Obter dados de trabalhos científico envolvendo adsorção de naftaleno em soluções aquosas através de revisão bibliográfica por diferentes bases de dados.
- Avaliar a correlação entre os parâmetros do processo de adsorção (variáveis) com a capacidade de adsorção dos adsorventes obtidas pelo estudo de cinética de pseudo – segunda ordem.
- Comparar diferentes adsorventes para o naftaleno e agrupá-los de acordo com suas características químicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são moléculas formadas basicamente por carbono e hidrogênio e em alguns casos são compostas por heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os HPAs possuem dois ou mais anéis benzênicos fundidos, organizados geometricamente de forma linear, angular ou agrupada, como pode ser observado na Figura 1 (BARICHELO, 2016; SCHMIDT, 2018; SOUSA, 2016).

Figura 1- Arranjos possíveis para moléculas de HPA.



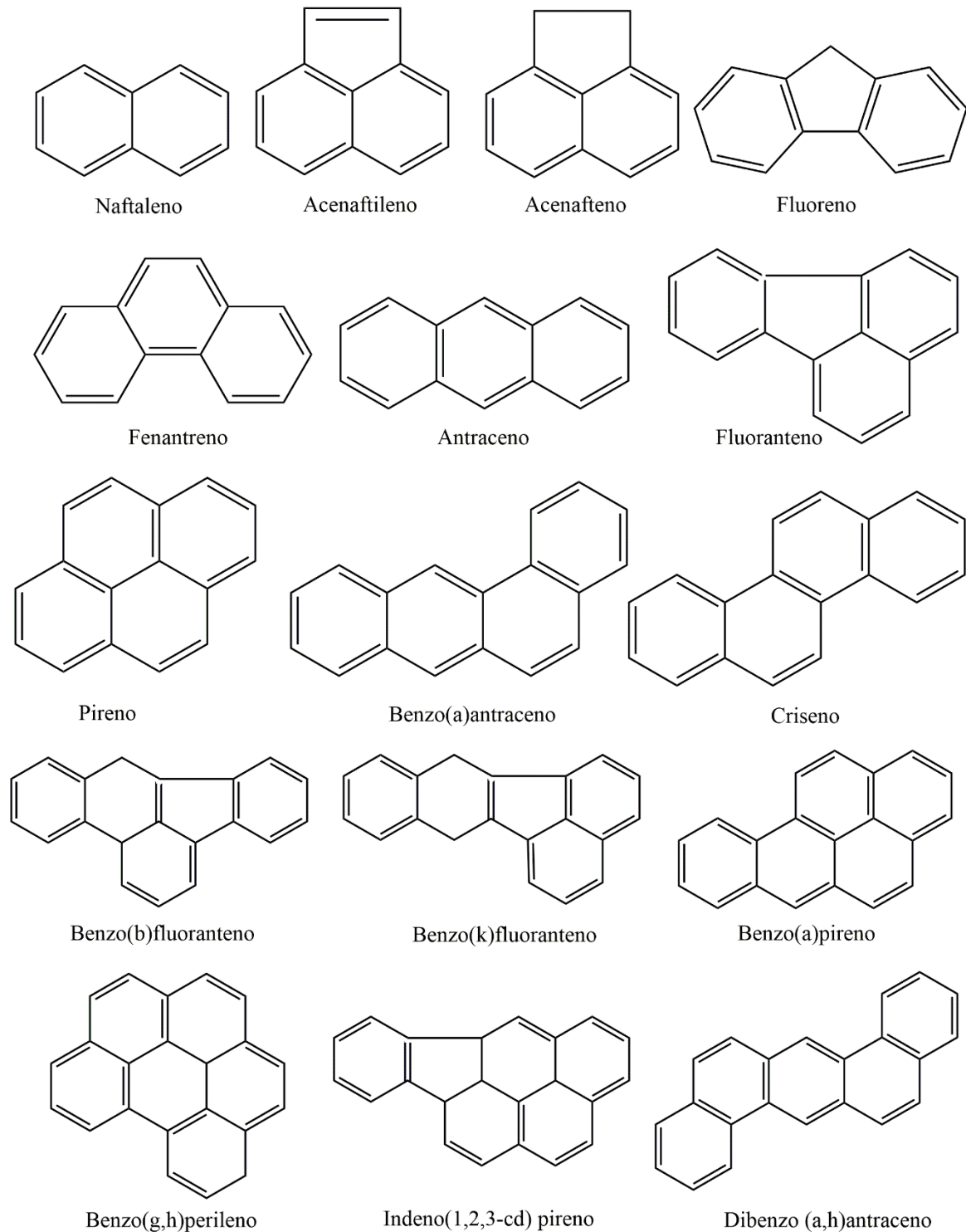
Fonte: Adaptado de (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016)

Estas moléculas são consideradas onipresentes, estão presentes no ar, água, solos e sedimentos, desta forma podem ser encontrados em organismos vivos (SILVA JUNIOR, 2018).

Os HPAs são considerados poluentes orgânicos persistentes (POP's), ou seja, são resistentes a degradação ambiental. Devido a isto, estes podem se acumular no meio ambiente em concentrações que podem ser prejudiciais à saúde. O caso mais conhecido de molécula de HPA nociva é o benzo(a)pireno que está presente no tabaco de cigarro e possui efeito carcinogênico comprovado por interagir diretamente com o DNA das células, causando mutações (MOURA, 2009). Desta forma, em meados dos anos de 1970 a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou 16 HPAs como poluentes prioritários (Figura 2). Mesmo havendo centenas de HPAs individuais, essas moléculas foram selecionadas com base em

suas toxicidades, capacidade de serem analisados e ocorrência ambiental. Assim, os 16 HPAs são utilizados frequentemente para monitoramento ambiental e de risco ocupacional. (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2018; CHANG et al., 2018).

Figura 2: Estrutura química dos HPAs prioritários pela US EPA



FONTE: Adaptado de (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2018)

3.1.2. Fontes

Os HPAs são encontrados no meio ambiente em misturas complexas, e suas composições são dependentes das fontes emissores desses compostos que podem ser naturais e antrópicas. Como fontes naturais pode-se citar a queima espontânea de florestas, erupções vulcânicas e os HPAs podem ser gerados por sínteses de algumas bactérias, plantas e fungos (SILVA JUNIOR, 2018). As fontes antrópicas originam HPAs antropogênicos, que pode se subdividir em hidrocarbonetos de origem pirolítica e hidrocarbonetos de origem petrogênicas. Os hidrocarbonetos pirolíticos são originados pela queima de combustíveis fósseis e derivados e, se caracterizam pela baixa solubilidade na água e possuírem baixo grau de alquilação. Além disso são degradados lentamente na atmosfera, dessa forma, são introduzidos nos sedimentos sem grandes alterações (CLAUSSEN, 2017; PEREIRA NETTO et al., 2000). Já os hidrocarbonetos de origem petrogênica são originados por produtos derivados do petróleo e são mais solúveis em água comparado aos pirolíticos (CLAUSSEN, 2017).

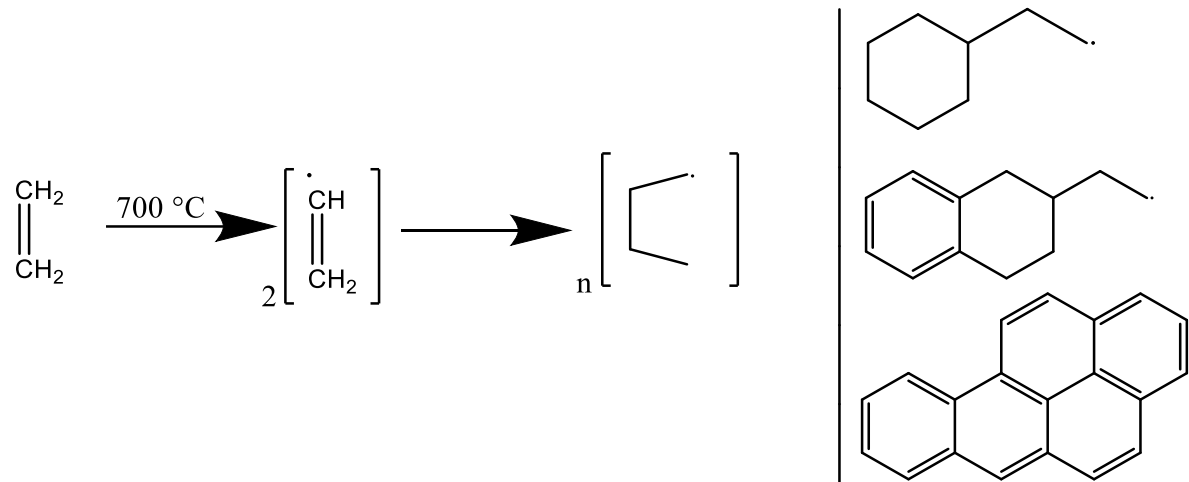
De acordo com o número de anéis aromáticos na molécula de HPA pode-se distinguir os compostos de origem petrogênica ou pirolítica. Os hidrocarbonetos com maior número de anéis (quatro ou mais) tem origem pirolítica, uma vez que processos cinéticos a altas temperaturas favorecem a formação destes compostos. Já os HPAs de menor massa (três anéis ou menos) são predominantemente de origem petrogênica, sendo derivados diretamente de produtos do petróleo formados a partir de processos termodinâmicos a baixas temperaturas (DE ARAÚJO, 2016; YU et al., 2012).

As principais fontes de HPAs em centros urbanos são as emissões veiculares, atividades industriais (refinaria, petroquímica), incineração de resíduos sólidos urbanos e atividades domésticas (queima de gás, óleo e carvão). Já nas áreas rurais, as principais fontes são das chamadas queimadas agrícolas. Além dessas queimadas durante o período de inverno muitos moradores utilizam aquecedores à gás, óleo e carvão, sendo esta a maior fonte de benzo[a]pireno para ambientes internos (CLAUSSEN, 2017; MACDONALD; HARNER; FYFE, 2005).

O mecanismo de formação destes compostos ainda não foi completamente esclarecido. A via reacional aceita para a formação desses compostos é a polimerização via radicais livres onde são envolvidas diversas etapas, dependendo de

fatores como pressão e temperatura, até a formação de núcleos aromáticos condensados, conforme Figura 3.

Figura 3: Mecanismo para formação de HPAs por meio de pirólise.



FONTE: (LOPES; DE ANDRADE, 1996)

Além disso, a formação de HPAs também pode ocorrer a temperaturas mais baixas, entre 100 e $150\text{ }^\circ\text{C}$, porém necessita de maior tempo de aquecimento resultando em hidrocarbonetos alquilados. A formação destes compostos ocorre preferencialmente em maiores temperaturas com é destacado na Tabela 1. Até aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$ a formação de HPAs como Naftalemo (NAF), Fluoreno (FLU), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLN) e Pireno (PIR) são favorecidas, ou seja, moléculas com massa molecular entre 128 a 220 g mol^{-1} . A partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$ é favorecido a formação de HPAs de maiores massas moleculares entre 228 a 252 g mol^{-1} como criseno, benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno. Acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, a tendência é a formação de HPA com massas moleculares acima de 278 g mol^{-1} , como por exemplo indeno [1,2,3-c,d] pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno (MCGRATH; CHAN; HAJAJIGOL, 2003; SILVA JUNIOR, 2018).

3.1.3. Propriedades Físico-Químicas

Para entender o comportamento ambiental, biológico e a remoção dos HPAs é necessário conhecer algumas propriedades físicas e químicas importantes, que são mostradas na Tabela 1.

Os HPAs são compostos sólidos em temperatura ambiente, alguns apresentam coloração amarelada e outros incolores. Sua distribuição ambiental, bem como sua toxicidade são influenciadas diretamente por suas propriedades físicas e químicas, como solubilidade em água, coeficiente de Partição octanol/água (K_{ow}), pressão de vapor e outras (PEREIRA NETTO et al., 2000). As características gerais que são comuns a maioria dos HPAs são o alto ponto de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e a baixa solubilidade em (BALMER et al., 2019).

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas dos HPAs.

HPAs	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Nº de anéis na molécula	Nº de anéis de benzeno na molécula	Solubilidade em água (ng L ⁻¹)	Log (k_{ow})
Naftaleno	128,2	2	2	$3,17 \cdot 10^6$	3,37
Acenaftileno	154,2	3	2	$3,93 \cdot 10^6$	4,07
Acenafteno	154,2	3	2	$3,9 \cdot 10^6$	4,33
Fluoreno	166,2	3	2	$1,98 \cdot 10^6$	4,18
Fenantreno	178,2	3	3	$1,29 \cdot 10^6$	4,57
Antraceno	178,2	3	3	$0,73 \cdot 10^5$	4,54
Fluoranteno	202,3	4	3	$2,6 \cdot 10^5$	5,22
Pireno	202,3	4	4	$1,35 \cdot 10^5$	5,32
Benzo(a)antraceno	228,3	4	4	$0,14 \cdot 10^5$	5,61
Criseno	228,3	4	4	$2 \cdot 10^3$	5,63
Benzo(b)fluoranteno	252,3	5	5	$3,8 \cdot 10^3$	6,06
Benzo(k)fluoranteno	252,3	5	4	$1,2 \cdot 10^3$	6,57
Benzo(a)pireno	252,3	5	4	$0,55 \cdot 10^3$	6,84
Dibenzo(a,h)antraceno	278,3	5	5	$0,5 \cdot 10^3$	6,86
Benzo(g,h)perileno	276,3	6	6	$0,26 \cdot 10^3$	7,66
Indeno (1,2,3-cd)pireno	276,3	6	5	$62 \cdot 10^3$	7,23

FONTE: (SMOL; WŁODARCZYK-MAKUŁA, 2017)

O ponto de ebulição dos HPAs aumenta com o número de anéis presentes na estrutura dos compostos. HPAs com 2 anéis possuem pontos de ebulição na faixa de 200 – 300 °C, com 3 anéis (300 – 400 °C), com 4 anéis (300 – 450 °C), 4 anéis (350 – 500 °C) e 6 a 10 anéis (500 – 600 °C) (ACHTEN; ANDERSSON, 2015).

Em relação a solubilidade, esses compostos apresentam bastante semelhança, isto é, possuem baixa solubilidade em água e, esta característica diminui com o aumento do número de anéis aromáticos presentes na estrutura. Esta propriedade confere aos HPAs característica altamente lipofílica, com coeficientes de partição octanol/água acima de 1000 que também aumentam de acordo com o tamanho da molécula (PEREIRA NETTO et al., 2000). Ademais, os HPAs de menor peso molecular possuem maior volatilidade e maior pressão de vapor comparados aos HPAs de maior peso molecular, assim, torna-se possível a presença dessas moléculas na atmosfera, seja em fase gasosa ou adsorvidos na atmosfera. A pressão de vapor determina a distribuição de HPAs entre água, solo e ar e é considerada a responsável pela presença destes compostos em regiões distantes de centros industriais e urbanos (CLAUSSEN, 2017; LOPES; DE ANDRADE, 1996). Além disso, a estabilidade química dos HPAs favorece a permanência no ambiente além do deslocamento para outros locais pelo transporte de partículas atmosféricas (JIN et al., 2010; WANG et al., 2015).

3.1.4. Toxicidade

Os HPAs são moléculas orgânicas constituídas basicamente por carbono e hidrogênio e, devido a isso há elevada lipofilicidade ($\log K_{ow}$ 3,4 a 7,1), ou seja, podem facilmente ser absorvidos por inúmeros tecidos biológicos por via cutânea, inalação e exposição oral. Ademais, os HPAs podem reagir com o DNA, tornando-se mutagênicos e carcinogênicos à pessoas e animais (BARNES et al., 2018; SAAD et al., 2019).

Há três processos amplamente estudados a respeito do mecanismo para ativação metabólica dos HPAs. O primeiro deles é através da oxidação enzimática catalisada pelo citocromo P-450 onde é gerado compostos eletrolíticos que se ligam ao DNA e se associam a substratos hidrossolúveis endógenos. O segundo processo é pela oxidação com a remoção de um elétron da molécula de HPA formando um radical catiônico e por último pela oxidação da molécula de HPA catalisada pelo dihidrodiol dehidrogenase com formação de orto quinonas (SOUSA, 2016). A oxidação catalisada pelo citocromo P-450 é processo dominante e ocorre em duas etapas: i) Na fase I às moléculas de HPAs tornam-se compostos eletrolíticos (epóxido,

fenólicos, diois, quinonas); ii) Na fase II os compostos formado na fase anterior se ligam entre si formando grupos hidrofílicos ou ligam-se ao DNA, RNA e proteínas gerando mutações genéticas e tumores cancerígenos (SOUSA, 2016).

A taxa de absorção pelo organismo depende da via de entrada dos HPAs, podendo ser distribuídos por todo o organismo. A absorção pelas vias aéreas ou por inalação está diretamente relacionada a emissão de HPAs pela urbanização, tráfego de veículos automotores (principalmente motores à diesel) e o tipo de industrialização da área, além disso, em ambientes fechados a fumaça do cigarro contribui para o aumento nos níveis ambientais de HPAs. A absorção dérmica é responsável por até 70% da quantidade absorvida pelo organismo e ocorre principalmente em atividades ocupacionais ligadas a indústria. Os alimentos são fontes de exposição humana a HPAs de duas maneiras, a primeira se dá pela contaminação do solo e a segunda se dá durante o cozimento, devido à decomposição atmosférica sobre grãos, vegetais e frutas. Além disso, a utilização de madeira e carvão para cozimento libera HPAs pela combustão incompleta, contaminando assim o alimento (MOURA, 2009; SILVA JUNIOR, 2018).

A toxicidade dos HPAs varia com a sua estrutura molecular, massa molecular, grau de alquilação e o modo de acumulação desses compostos no organismo (água, ar, solo e alimentos). Os HPAs maiores, tendem a ser mais carcinogênicos pois são mais hidrofóbicos, além disso, estudos mostram que o efeito da luz potencializa a carcinogenicidade para algumas moléculas, tornando-as extremamente tóxicas (ANKLEY et al., 1995). Já os HPAs de baixo peso molecular (2 ou 3 anéis benzênicos) apresentam toxicidade baixa, porém, significativa (CLAUSSEN, 2017; PEREIRA NETTO et al., 2000).

3.1.5. Naftaleno

Naftaleno (NAF) ($C_{10}H_8$; CAS number 91-20-3) é um hidrocarboneto policíclico aromático composto por dois anéis de benzeno fundidos (Figura 2) com peso molecular de $128,2 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta coloração branca, possui odor semelhante a naftalina e sublima lentamente a temperatura ambiente (LYCHE et al., 2009). Possui maior solubilidade em água comparado aos demais HPAs (Tabela 1). É classificado

como DNAPL (do inglês, *Dense non-Aqueous Phase Liquid*) por ser mais denso que água ($1,16 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C) (MENDES, 2018).

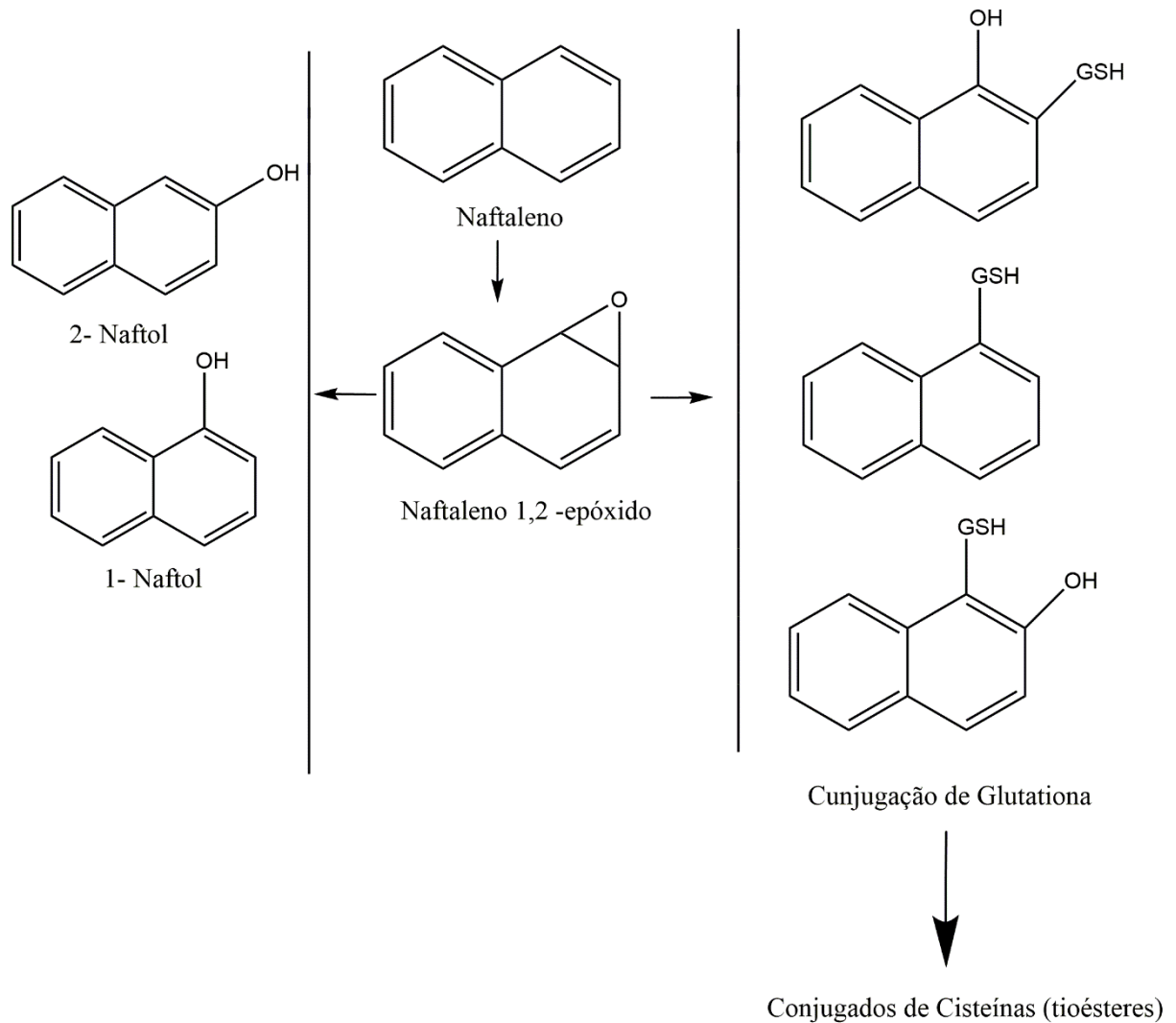
O NAF está presente na composição química dos derivados de petróleo, principalmente na gasolina e no diesel, além disso é utilizado com matéria-prima de produtos utilizados na fabricação de cloreto de polivinila (PVC) e inseticidas (DO CARMO, 2012). Pode ser encontrado de três maneiras: sorvida, em fase aquosa e vapor. No solo, tende a ser fortemente adsorvido, sendo um dos primeiros compostos a contaminar o lençol freático. Além disso, pode estar presente tanto em áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo e também em áreas onde houve o uso, manipulação ou derramamento de creosoto de alcatrão, uma mistura complexa de mais de 200 compostos (JAWITZ et al., 2000; MENDES, 2018).

Assim como a maioria dos HPAs, o NAF pode ser absorvido por via oral, dérmica e por inalação. Sua absorção gera perigos para a saúde que incluem anemia hemolítica, dor de cabeça, confusão, náuseas e vômitos, cataratas e toxicidade para o trato respiratório. Ademais, crianças e bebês expostos ao vapor de naftaleno ou contato com roupas armazenadas com naftalina podem desenvolver sintomas neurológicos como letargia, efeito secundário a diminuição da capacidade de transportar oxigênio do sangue (JIA; BATTERMAN, 2010; LYCHE et al., 2009). Em recém-nascidos o contato com naftaleno pode levar a morte. O NAF também pode levar à formação de estresse oxidativo. A agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) classifica o NAF no grupo 2B, onde estão listados os poluentes possivelmente cancerígenos ao homem. E, ainda, é considerado um contaminante prioritário, de acordo com USEPA (do inglês *United States Environmental Protection Agency*) (COTTA; REZENDE; LANDGRAF, 2009; MENDES, 2018).

A toxicidade no NAF é metabolicamente mediada, no metabolismo de mamíferos, o primeiro processo do naftaleno é a oxidação que é catalisada pelas oxigenases do citocromo P-450 no seu intermediário eletrolítico naftaleno 1,2-epóxido, que possui um tempo de meia vida muito curto, aproximadamente 3,6 min, e se reorganiza espontaneamente formando 1-naftol, levando à formação de naftaleno-diol e naftoquinonas. O epóxido formado pode ser conjugado enzimaticamente por glutathione S-transferases e formar uma variedade de conjugados de glutathione, estes são excretados como conjugados de N-acetilcisteína pela urina (EPA ORD NCEA,

1998; LYCHE et al., 2009). Estes mecanismos são os mais aceitos para interação metabólica do naftaleno e é apresentado na Figura 4.

Figura 4: Mecanismo proposto do naftaleno com o metabolismo. *GSH* – *Glutathiona reduzida*



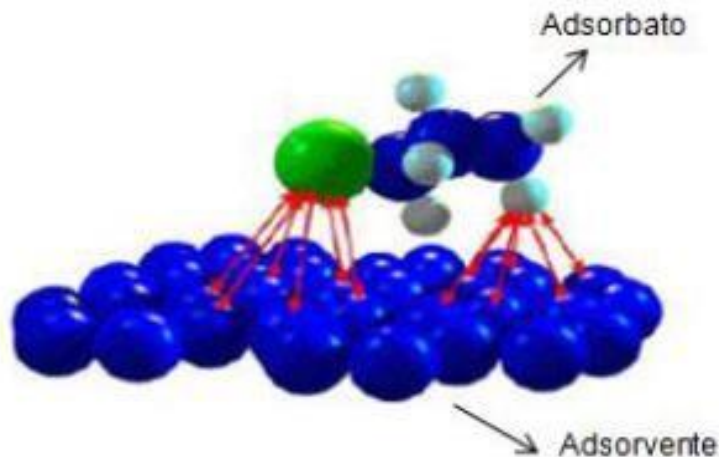
FONTE: Adaptado de (LYCHE et al., 2009)

3.2. Adsorção

O processo de adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, nesse processo, as moléculas de um determinado composto se concentram sobre a superfície de um componente sólido espontaneamente (CARGNIN et al., 2017; FRESCURA et al., 2018). A adsorção tem sua origem nas forças atrativas entre moléculas. Entende-se por adsorvente o material sólido cuja superfície produz o

fenômeno da adsorção, já o adsorbato é o composto que entre em contato e é retido com adsorvente. A adsorção é amplamente utilizada em processos industriais como processos catalíticos, porém, sua principal aplicação é para a remoção de poluentes em meios contaminados.

Figura 5: Processo de Adsorção, interação do adsorbato com o adsorvente.



FONTE:(SOUSA NETO et al., 2013)

A interação que ocorre entre o adsorbato e a superfície do adsorvente é resultado da existência de forças atrativas na superfície do sólido. De acordo com a natureza dessas forças envolvidas, pode-se classificar o fenômeno de adsorção em dois tipos, adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). Na fisiossorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre adsorvente e adsorbato são relativamente fracos (até 20 kJ mol^{-1}), envolvendo principalmente interações de Van der Waals, ou seja, é um processo reversível que ocorre normalmente em múltiplas camadas, isto é, a deposição de mais de uma camada de adsorbato. A quimiossorção envolve interações mais intensas, com energias maiores (de 20 a 200 kJ mol^{-1}), entre o adsorbato e o adsorvente. Neste tipo de adsorção há uma significativa transferência de elétrons com energia equivalente a formação de ligações químicas entre as duas partes, devido a essas interações mais energéticas a adsorção é limitada a uma única camada da superfície do material adsorvente, isto é, uma adsorção por monocamada.

3.2.1. Fatores que influenciam no processo de adsorção

A adsorção é considerada uma técnica de superfície, as espécies que são adsorvidas concentram-se sobre a superfície externa do material adsorvente, em tese, para que tal adsorção seja favorável maior deve ser essa superfície. A adsorção é um processo complexo devido a diversos fatores. Muitos sólidos não apresentam uniformidade em sua superfície, há diferença na distribuição do tamanho e forma dos poros, diferença de energia entre os sítios ativos além da possibilidade dos poros estarem bloqueados e/ou interconectados (SILVA JUNIOR, 2018).

Por ser considerada como uma técnica de superfície, a área superficial do adsorvente é outro fator que influencia na eficiência do processo. A área superficial é definida como a porção total que está disponível para adsorção, ou seja, quanto mais finamente dividido e mais poroso for o sólido, maior será a quantidade adsorvida por unidade de peso de um adsorvente sólido. Um exemplo clássico de sólido com área superficial é o carvão ativado, utilizado para o tratamento de águas poluídas, que é de cerca de $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com diâmetro médio de poro de $1,6 \text{ mm}$ e densidade de $1,4 \text{ g cm}^{-3}$.

Além da característica do material adsorvente, fatores como concentração inicial e natureza do adsorvato, pH da solução, temperatura do processo, interferentes e quantidade de adsorvente também exercem importante influência no processo adsorptivo (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

Dentre estes, a temperatura do processo destaca-se por influenciar diretamente diversos parâmetros da adsorção. O efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Quando há um aumento na temperatura ocasiona um aumento na energia cinética e na mobilidade e na taxa de difusão das moléculas do adsorvato (JIANG et al., 2017; VALDERRAMA et al., 2008). A velocidade de diversos processos físico-químicos aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura, esta relação é observada nos processos através da constante de velocidade de adsorção. Essa constante é determinada pelo monitoramento do tempo de contato em diferentes temperaturas (FRESCURA et al., 2018; SILVA JUNIOR, 2018). Além disso, estudos relatam que o aumento da temperatura também pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, alterando assim a capacidade de adsorção do processo (MAHARAJH, 1986; SLEEP; MCCLURE, 2001). Além da cinética, outro fator afetado pela temperatura é a termodinâmica de adsorção. Este processo geralmente é termodinamicamente espontâneo, ou seja, possui variação de energia livre de Gibbs. Pelo princípio de Le

Chatelier pode-se prever que um aumento da temperatura diminuiria a quantidade de material adsorvida (SILVA JUNIOR, 2018).

3.2.2. Adsorção de HPAs

Conforme já descrito, os HPAs são poluentes orgânicos presentes no solo, água e ar. As moléculas de HPAs podem ocasionar efeitos nocivos no meio ambiente e também na saúde. Devido a isso, é necessário desenvolver métodos para remoção de HPAs nas diferentes matrizes, porém, os HPAs são moléculas resistentes a degradação biológica e não são removidos facilmente por métodos convencionais. Assim, a adsorção se mostra um método eficaz devido ao seu baixo custo de operação, simplicidade, alta eficiência, baixa geração de resíduos e a possibilidade de remoção de uma ampla variedade de HPA (CARGNIN et al., 2017; HARO et al., 2011).

A adsorção de HPA é geralmente realizada em escala laboratorial, podendo posteriormente ser aplicado em escala industrial e ambiental (POZO et al., 2015). O processo de remoção de HPAs por adsorção ocorre em três mecanismos distintos: mecanismo estérico, mecanismo de equilíbrio e mecanismo cinético. No mecanismo estérico, os materiais adsorventes possuem dimensões de poros características, que permite a entrada de determinadas moléculas e exclusão de outras. Para o mecanismo de equilíbrio, os sólidos adsorventes possuem características químicas para acomodar diferentes espécies de adsorvatos que são adsorvidos preferencialmente frente a outros compostos. E, o mecanismo cinético é baseado nas difusividades das espécies nos poros adsorventes.

As forças envolvidas na adsorção de HPAs, principalmente em meio aquoso são geralmente atribuídas a uma combinação de interações de van de Waals e interações de elétrons pi. As forças de van der Waals se dão principalmente se os adsorventes possuírem características hidrofóbicas, já as interações pi, ocorrem entre os anéis aromáticos dos HPAs e os sítios ativos dos adsorventes.

Para os estudos de adsorção de HPAs, o naftaleno é o mais utilizado, sendo adotado como uma molécula modelo. Esta escolha se dá provavelmente pelo naftaleno possuir a estrutura química mais simples em relação ao demais, sua solubilidade, facilidade de detecção em diferentes meios e menor risco de manuseio, assim utiliza-se o naftaleno como um meio de estudo para basear demais relações

com os HPAs de um modo geral. Diversos materiais foram desenvolvidos para adsorção de HPAs, a maioria deles são apresentados no seção de desenvolvimento deste trabalho.

3.3. Análise multivariada de dados

A análise de dados, em qualquer estudo é uma parte essencial. Há duas maneiras de realizar a análise de dados consistente, análise univariada e análise multivariada. A análise univariada é utilizada quando há somente uma variável mensurada, esse tipo de análise há muito tempo é aplicada em estudos dentro da química, porém sua utilização é limitada, visto que na maioria das pesquisas realizadas mais de uma variável são analisadas. Dessa forma, a análise multivariada vem sendo introduzida em trabalhos na área de química e vem ganhando popularidade, fazendo com que uma nova disciplina seja introduzida nos currículos, chamada de Quimiometria (PEREIRA et al., 2019).

Na química o estudo da Quimiometria (análise multivariada de dados) ainda é recente e é definida como sendo o desenvolvimento de métodos estatísticos no planejamento, otimização de procedimentos e obtenção de informações químicas relevantes pela análise de dados. Em um estudo químico, a extração de informações geralmente envolve a análise de um considerável número de variáveis. Porém, algumas destas variáveis apresentam resultados redundantes ou com nenhuma relevância para o objetivo, sendo assim, os métodos de estatística multivariada são utilizados para simplificar ou facilitar os dados estudados pela construção de índices ou variáveis que sintetizem a informação original dos dados (HELIDA et al., 2017; JAUMOT; VIVES; GARGALLO, 2004).

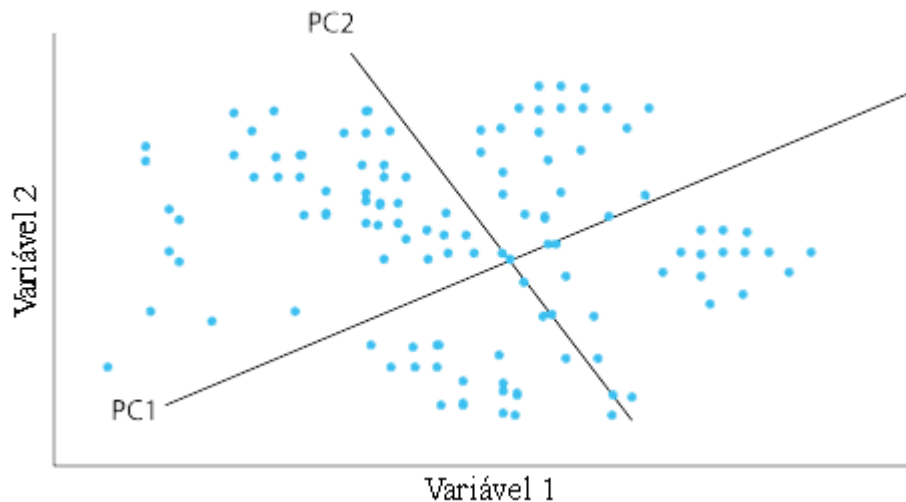
Dentre as diferentes subáreas da Quimiometria destacam-se a análise de Cluster hierárquico (HCA - do inglês *Hierarchical Clusters Analysis*) e a análise de componentes principais (PCA - do inglês *Principal Component Analysis*). Ambas análises possuem o objetivo principal de aumentar a compreensão de um determinado conjuntos de dados, avaliando a presença ou ausência de agrupamentos nos elementos (SCHNEIDER, 2018). As técnicas HCA e PCA são técnicas consideradas complementares e vem sendo utilizadas com sucesso na avaliação e caracterização de dados, principalmente na área da química analítica (GRANATO et al., 2018).

3.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA é uma das principais técnicas utilizadas dentro da análise multivariada. Seu principal objetivo é explicar a estrutura de variância e covariância de vetor aleatório por combinações lineares de um grupo de variáveis originais. Esta técnica propicia, através de gráficos, a identificação de existência ou não de padrões de similaridades no grupo de dados analisados.

Através destes gráficos é possível condensar informações que sejam mais relevantes em um número reduzido de novas variáveis, a partir de um determinado conjunto de dados originais, ou seja, é possível reduzir a dimensionalidade baseado na transformação das variáveis originais de uma matriz de dados, onde as linhas representam os elementos e nas colunas as variáveis (ABDI; WILLIAMS, 2010). Essas variáveis não devem ser correlatas entre si, ou seja, não devem ser dependentes uma das outras. Assim, a partir desta redução de dados e pela formação de novas variáveis da matriz, gera-se o gráfico de Componentes Principais (PC – do inglês, *Principal Components*), exemplificado na Figura 6.

Figura 6: Imagem ilustrativa de um gráfico de Componentes Principais gerados a partir da redução da dimensionalidade de uma matriz de dados.



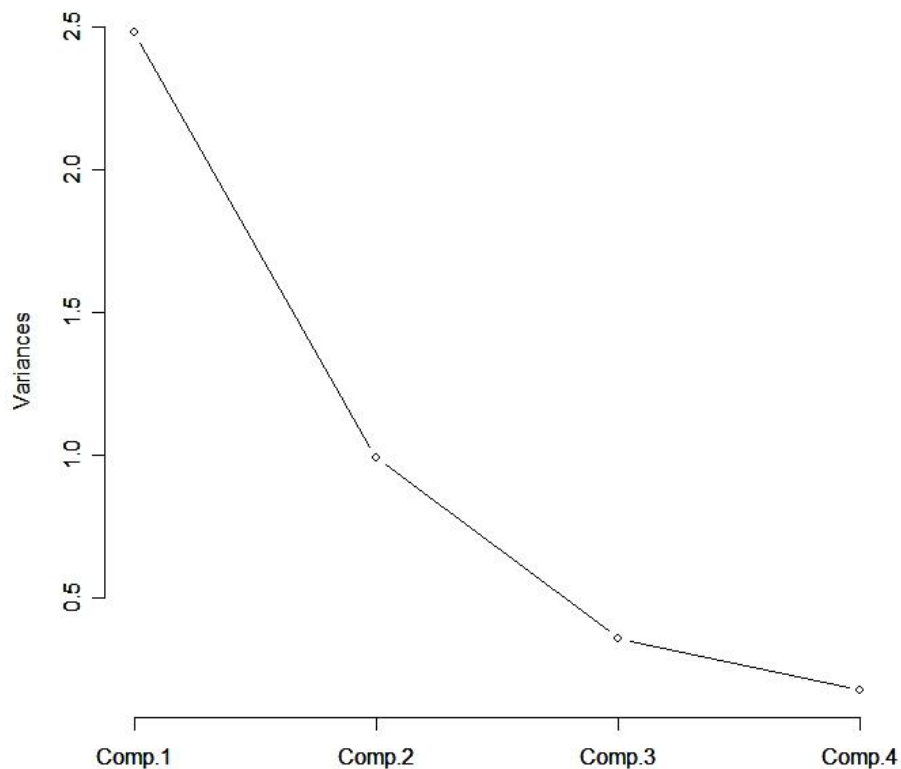
FONTE: Adaptado de (JOLLIFFE; CADIMA; CADIMA, 2016)

No gráfico de PC, o componente principal de maior importância é aquele que apresenta o maior autovalor associado, ou seja, o maior valor de variância explicada. Assim, a PCA permite julgar a importância das variáveis utilizadas e definir o peso das variáveis (*loadings*) na combinação dos PCs (PEREIRA, 2019; SCHNEIDER, 2018).

A avaliação do peso das variáveis se dá principalmente nos primeiros PCs, que são aqueles de maior importância na análise do ponto de vista estatístico, e é visto pelo decréscimo no valor de variância explicada (Figura 7). O primeiro componente principal (PC1) é traçado no sentido de maior variação no conjunto de dados, o segundo componente (PC2) é traçado ortogonalmente em relação à primeira. Assim, a PC2 vem com o intuito de descrever a maior porcentagem da variância não explicada por PC1, a mesma lógica vale para PC3, PC4...PCn (HAIR et al., 2010).

A partir disso, esse método permite visualizar a natureza multivariada dos dados em poucas dimensões. A lógica por trás da PCA é reduzir um espaço n-dimensional, sendo igual ao número de variáveis, dessa forma, os elementos passam a ser localizados em espaços de dimensões reduzidas definidos pelos PCs, sendo por exemplo, bi- ou tridimensional (VICINI; ADRIANO; SOUZA, 2005).

Figura 7: Imagem ilustrativa do decréscimo do valor de variância explicada dos PCs.



FONTE: (PEREIRA et al., 2019)

Para determinar os componentes principais, primeiramente é necessário calcular a matriz, que pode ser de dois tipos: variância-covariância ou de correlação. Feito isso, encontram-se os autovalores e autovetores e, por fim, são obtidas as combinações lineares que serão as novas variáveis (componentes principais), sendo que estas novas variáveis são independentes entre si (JR; RODRIGUES; EON, 2009).

Tendo conhecimento da teoria por trás da PCA é possível aplicar a análise para estruturar dados, encontrando similaridades entre os elementos. Pode ocorrer também a detecção de elementos anômalos (*outliers*), além de reduzir a dimensionalidade do conjunto. Assim, a PCA é largamente utilizada como método de análise exploratória de dados, visto que os gráficos de PCs revelam padrões característicos de comportamento dos elementos em função de um conjunto de variáveis que dificilmente seriam visualizado por análises mais simples, como tabelamento e análises univariadas (RAJALAHTI; KVALHEIM, 2011).

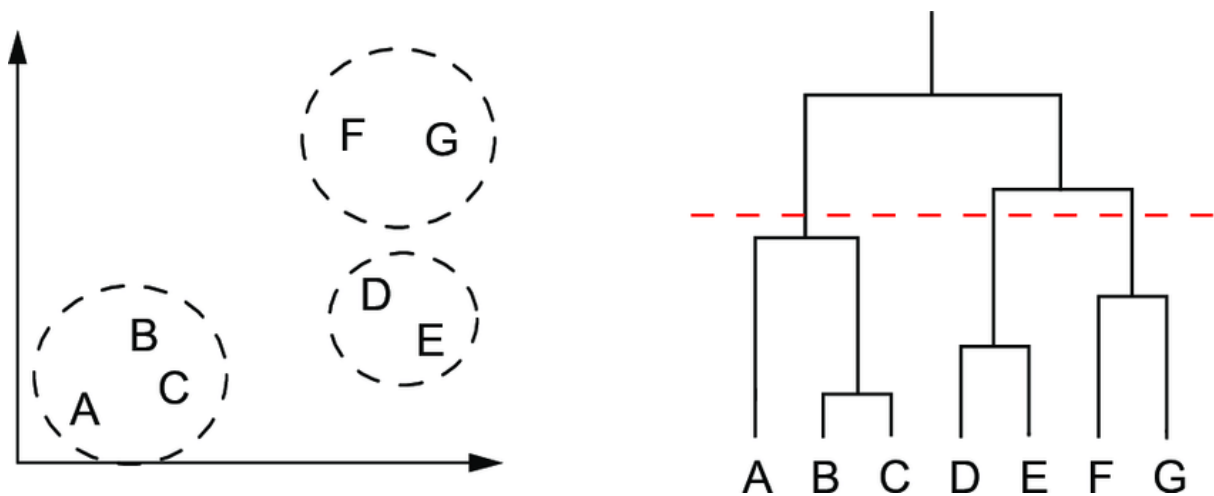
3.3.2. Análise de Cluster Hierárquico (HCA)

A HCA, também chamada de análise de aglomerados, tem o objetivo de agrupar os elementos em grupos de similaridade, de forma que elementos em um mesmo grupo possuam similaridades entre si, a respeito às variáveis avaliadas, e os elementos em grupos distintos sejam heterogêneos em relação as mesmas variáveis (MANLY; ALBERTO, 2019). A HCA é um processo hierárquico no qual, em cada passo a matriz de dados é diminuída em uma dimensão, pela reunião de pares semelhantes, até que todos os pontos sejam reunidos em um único grupo (SCHNEIDER, 2018). Essa análise avalia as distâncias entre os pontos amostrais do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma (Figura 8), a partir daí é possível visualizar os agrupamentos e similaridades entre os elementos em relação as variáveis trabalhadas (KHARE; BARUAH; RAO, 2011).

Para a construção desses gráficos é calculada a distância entre todos os elementos do conjunto, em pares, e assim é definido a matriz de similaridade cujo os índices de similaridade variam de zero a um, ou seja, um índice pequeno representa uma distância curta entre os pontos e, assim, uma alta similaridade. A medida que a análise é realizada, dois grupos similares se agrupam e o processo vai repetindo até que forme um único agrupamento (NØRSKOV-LAURITSEN; BÜRGI, 1985). O cálculo

da proximidade entre dois grupos pode ser feita por diversos métodos, sendo os mais utilizados na HCA são três métodos: do vizinho mais próximo (ligação simples), do vizinho mais distante (ligação completa) ou da distância média (que é calculado pela média entre os pontos) e a medida de similaridade mais simples em um conjunto de dados é a distância Euclidiana(NØRSKOV-LAURITSEN; BÜRGI, 1985).

Figura 8: Exemplo da formação de um Dendrograma.



FONTE: Adaptado de (HAIR et al., 2010)

O método do vizinho mais próximo é feito buscando inicialmente a maior similaridade entre dois grupos, a partir daí a matriz de similaridade vai sendo atualizada continuamente, sempre buscando menores distâncias e aproximando grupamentos mais similares possíveis, até ser formado um único grupamento. No método do vizinho mais distante, busca-se a maior distância entre as amostras e, dentre estas, o par de maior similaridade é agrupado. Por fim, no método da conexão pela média os elementos ligam-se aos grupamentos cujos centros estiverem mais próximos. Para este último método existem vários tipos de conexões, a diferença entre eles é a maneira que é calculado(MUEHLETHALER; MASSONNET; ESSEIVA, 2011; SCHNEIDER, 2018).

A HCA pode ser aplicada principalmente na identificação de grupos em um conjunto de dados com o objetivo de testar hipóteses de grupamentos com elementos de características semelhantes(HAIR et al., 2010).

O desenvolvimento desse trabalho será apresentado na forma de artigo científico, sendo assim, a metodologia esta inserida no artigo.

4. ARTIGO CIENTÍFICO

**NAPHTHALENE ADSORPTION PROCESS IN AQUEOUS SOLUTIONS: A
MULTIVARIATE APPROACH**

Artigo submetido a revista Polycyclic Aromatic Compounds

Polycyclic Aromatic Compounds



NAPHTHALENE ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTIONS: A MULTIVARIATE APPROACH

Journal:	<i>Polycyclic Aromatic Compounds</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Frescura, Lucas; Universidade Federal de Santa Maria, Chemistry Menezes, Bryan; Universidade Federal de Santa Maria, Chemistry Duarte, Rafael; Universidade Federal de Santa Maria, Chemistry Rosa, Marcelo; Universidade Federal de Santa Maria, Chemistry
Keywords:	Adsorption, naphthalene, principal component analysis, hierarchical cluster analysis

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/gpol> Em Email: p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr

**NAPHTHALENE ADSORPTION PROCESS IN AQUEOUS SOLUTIONS: A
MULTIVARIATE APPROACH**

Lucas Mironuk Frescura^a, Bryan Brummelhaus de Menezes^a, Rafael Duarte^a,
Marcelo Barcellos da Rosa^a

^a Federal University of Santa Maria - UFSM, Department of Chemistry
Av Roraima, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

Corresponding Author: marcelo.b.rosa@ufsm.br (Prof. Marcelo Barcellos da Rosa)
Phone: +55-55-3220-8066

Abstract

Naphthalene (NAP) is a polycyclic aromatic hydrocarbon with the simplest chemical structure, therefore it is found in higher concentrations in water, soil and air and can be removed by different processes, such as adsorption. Adsorption is the most used and parameters like the surface area of the adsorbent (S), initial concentration of naphthalene $[NAP]_0$, process temperature (T), contact time adsorbent-adsorbate (CT) and adsorbent concentration [Ads] are evaluated to several adsorbents. Therefore, the use of such tools as multivariate data analysis becomes an interesting way to compile data and establish a behavior in the adsorption of NAP. This work aims to evaluate the parameters with a greater influence on the adsorption process of NAP in relation to the adsorption capacity ($q_{e_{exp}}$) with the principal component analysis (PCA) and to group common adsorbents for NAP by chemical characteristics through hierarchical cluster analysis (HCA). The data used was obtained from a bibliographic review of studies dealing with the removal of NAP. The variables $q_{e_{exp}}$, S, $[NAP]_0$, T, CT and [Ads] were used to perform PCA with correlation matrix. For the HCA, the variables S, $[NAP]_0$, T, CT and [Ads] with median linkage method (UPGMA) and Euclidean distance were used. Through PCA it is possible to infer that the parameters S and $[NAP]_0$ are factors with greater influence in $q_{e_{exp}}$ of NAP, while T, CT and [Ads] have little correlation. The PCA also shows that activated charcoal is the adsorbent with higher $q_{e_{exp}}$. The HCA grouped the adsorbents into four groups by their chemical classes, except group A. The PCA and HCA methods show themselves as potential tools to evaluate a data set of naphthalene adsorption processes. In addition, it was possible to observe that there is not enough data to carry out a statistical analysis with a higher number of parameters.

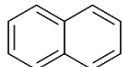
Keywords: Adsorption; naphthalene; principal component analysis; hierarchical cluster analysis.

4.1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) constitute a class of persistent organic pollutants (POPs) presents in the soil, atmospheric air and water in elevated concentrations. PAHs have two or more fused aromatic rings, which gives them great stability and its main source is incomplete combustion of fossil fuels.^{1,2} They are nonpolar compounds, however, whereas the larger PAHs are generally insoluble in water, the smaller PAHs are soluble and known contaminants in drinking water.³⁻⁵

The interest to study these compounds is due to their high carcinogenic, mutagenic potential and capacity of interaction with DNA.⁵ Sixteen PAHs are classified by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) and the European community as priority pollutants. However anthracene, naphthalene, benzo[a]pyrene and dibenzo[a,h]anthracene receive particular attention.^{2,3} Naphthalene (NAP) is the most chemically simple PAH found, often in aquatic environments and soil. Its structure is formed by two benzene rings, with low molecular weight, high boiling point and chemical stability.⁶ Some properties and their carcinogenic potential are shown in Table 1.

Table 1: Physical and Chemical properties of naphthalene

Structure	Molecular Weight (g mol ⁻¹)	MP (K)	BP (K)	Solubility in water (mg L ⁻¹)	Partition coefficient octanol/water (K _{ow})	*Carcinogenic Classification IARC/US EPA
Naphthalene 	128.2	354.15	491.05	32	2300	2B

*IARC – International Agency for Research in Cancer; US EPA- United State Environmental Protection Agency; 2B=possible carcinogenic to humans; MP: Melting Point; BP: Boiling Point. (MANOLI; SAMARA, 1999) – Manoli e Samara. 1999

The impact of naphthalene on humans and other mammals has been studied widely since the 1980s.⁸ Studies performed in rats show that the interaction of naphthalene occurs mainly in white blood cells lining the airway epithelium, causing cytotoxicity when exposed in the short term through the air or by parenteral. Exposure to this PAH also leads to acute cytotoxicity in the nasal mucosa, significant increase in alveolar adenomas and neuroblastomas of the nasal epithelium.^{9,10}

Due to the problems caused by PAHs, to the environment or to living organisms, several techniques have been developed to removal these pollutants. The adsorption

is considered the most effective method for removal of PAHs due to its high removal efficiency, low cost, simplicity of execution and its application in different concentrations. In addition, the adsorption process removes the PAH molecule completely from the matrix, unlike other methods that degrade the molecule leaving noxious residues.^{11,12}

The advantages of adsorption are given by the nature of PAHs and its features such as low solubility in aqueous solution and strong affinity of adsorption in solid medium. In this process, the mass transference involves the accumulation of substances at the two-phase interface (gas-solid and liquid-solid) and the characteristics of adsorbents are primarily responsible for the removal of pollutants.¹³ Adsorption is a process dependent on several factors like the nature of the adsorbent, nature of the adsorbate and the process conditions. The adsorbent characteristics include surface area, pore size, density and hydrophobicity of the material. Process conditions include mainly temperature, pH, initial adsorbate concentration, amount of adsorbent and contact time.¹³⁻¹⁵ The choice of the appropriate adsorbent determines the ability to removal PAHs. Different materials are studied as adsorbents for PAHs, such as clays,^{13,16,17} XAD resins (-2, -4, -16),¹⁸⁻²¹ activated charcoal,^{13,22-24} leonardite,^{21,25} modified mesoporous organosilica²⁶ and zeolite²⁷.

With the increase of PAHs removal studies becomes interesting to evaluate the adsorption process with different adsorbents based on the adsorption parameters. In this sense, the NAP is highlighted with a large number of available studies and perhaps the best known PAHs. In order to evaluate this data set is necessary to use mathematical methods, precisely multivariate statistical methods, to compile the data and to establish possible relationships between several adsorption processes.

Multivariate analysis of data is used to extract relevant information of data obtained experimentally since the comprehensive visualization of the data can generate a better understanding of the experimental processes.²⁸ Designing or selecting ideal experimental procedures, providing relevant chemical information and obtaining chemical knowledge about a particular product are some advantages that this study offers.²⁹ Hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) are the commonly used methods.³⁰

HCA and PCA are applied in studies involving profiling of metabolites in plants³¹, forensic analysis of paints³², environmental monitoring³³, determining the composition of aerosol particles³⁴ and predicting analytical results of chemical properties³⁵. In addition, PCA was applied in PAHs and aliphatic hydrocarbons removal study in polluted wastewater samples³⁶ and in evaluation of the pyrolysis kinetics of coal.²⁹

This study aims to evaluate the factors which influences in naphthalene adsorption using a multivariate approach. It seeks to identify similarities and/or dissimilarities between several adsorbents used in the removal of this compound in aqueous solutions. Using PCA, factors were correlated by their influence in naphthalene adsorption process. and using HCA, the chemical similarity of adsorbents was evaluated.

4.2. Methodology

4.2.1. Data source

The data used comes from experimental studies of adsorption of naphthalene in aqueous solutions. The values were obtained by bibliographic reviews from 1980s to 2018 and are presented in Table 2, which presents the greater amount of information of each process as experimental adsorption capacity in the equilibrium ($q_{e_{exp}}$) obtained by the equation of the pseudo-second order kinetic, process temperature (T), adsorbent surface area (S), total adsorbent pore volume (V_{pore}), adsorbent pore diameter (D_{pore}), initial naphthalene concentration ([NAP]), adsorbent concentration ([Ads]) and contact time NAP-adsorbent (CT). The solution pH is an important factor for the adsorption, however is not evaluated in the majority of studies because there was no significant change in the process³⁷ therefore it was not used in the analyzes.

4.2.2. Statistical analysis

The statistical methods PCA and HCA were performed in *R Studio 3.5.7* software.³⁸ A PCA with correlation matrix was performed using R base packages, having T, $q_{e_{exp}}$, S, [PAH]_o, [Ads] and CT NAP-adsorbent of Table 2 as variables.

To assess the differences and chemical similarities between naphthalene adsorbents, HCA was used. The variables used were T, S, [PAH]_o, [Ads] and CT NAP-adsorbent in Table 2.

For HCA the values of each variable were normalized using Equation 1.

$$s'_k = \frac{s_k - \mu}{\sigma}, \quad (1)$$

Where s'_k is the value of the normalized variable, s_k is the original value of the variables, μ is the arithmetic mean of variable and σ is the standard deviation of variable. The method used was Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean (UPGMA) and as a similarity parameter to Euclidean distance.^{47,48}

Table 2: Adsorbent and parameters of adsorption for naphthalene.

Adsorbent	T (K)	S (cm ² g ⁻¹)	[NAP] ₀ (mg L ⁻¹)	[Ads] (g L ⁻¹)	CT (min)	q _e _{exp} (mg g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)	D _{pore} (Å)	REF
DVB-1	298.15	567	30	2	300	11.84	1.28	79.5	39
DVB-2	308.15	567	30	2	300	11.16	1.28	79.5	
DVB-3	318.15	567	30	2	300	10.96	1.28	79.5	
DVB-4	323.15	567	30	2	300	10.39	1.28	79.5	
MMA-DVB1	298.15	72	30	2	300	11.61	0.39	2.19x10 ²	
MMA-DVB2	308.15	72	30	2	300	11.15	0.39	2.19x10 ²	
MMA-DVB3	318.15	72	30	2	300	9.7	0.39	2.19x10 ²	
MMA-DVB4	323.15	72	30	2	300	9.55	0.39	2.19x10 ²	
PMO	301.15	484.03	10	5	1440	1.48	—	74.89	40
AC3	298.15	671.88	30	0.15	40	111.79	0.38	22.66	41
MCAC-300	298.15	728.4	30	0.15	40	125.22	0.41	22.54	
MCAC-500	298.15	1061.95	30	0.15	40	131.2	0.61	22.9	
MCAC-700	298.15	886.18	30	0.15	40	129.05	0.5	22.57	
AC5	298.15	660.6	30	0.4	60	152.831	0.31	7.9	42
SAC	298.15	757.19	30	0.4	60	195.502	0.3	9.3	
P-R	298.15	0.8161	0.89	0.3	240	0.291	—	—	43
P-HTAB	298.15	0.4174	0.89	0.3	240	0.43	—	—	
NDA-150	308.15	954.3	10.24	0.5	500	0.159	0.808	—	20
XAD-4	308.15	999.9	10.24	0.5	500	0.158	1.436	—	
GNS	298.15	392	4.6	0.025	240	68.07	—	—	44
GO	298.15	236	4.6	0.5	240	21.42	--	—	
GAC2	297.15	1218	6	0.36	300	13.4	0.53	34	45
NB-1	283.15	67.49	10	1	60	2.69	—	—	46
NB-2	288.15	67.49	10	1	60	2.736	—	—	
NB-3	293.15	67.49	10	1	60	2.797	—	—	
HB-1	283.15	19.28	10	1	60	6.539	—	—	
HB-2	288.15	19.28	10	1	60	6.666	—	—	
HB-3	293.15	19.28	10	1	60	6.795	—	—	
Average ± SD	300.72±10.3	423.86±379.5	25.45±28.9	1.10±1.0	240.71±269.0	38.06±56.5			

—Not found. REF: Reference DVB (-1. -2. -3. -4): Poly (divinylbenzene) at different temperatures. MMA-DVB: Poly (methyl methacrylate-divinylbenzene) (-1. -2. -3. -4) at different temperatures. PMO: modified periodic mesoporous organosilica. AC3: commercial activated charcoal. MCAC (300, 500, 700): Activated charcoal prepared in microwaves for 300, 500 and 700 W. AC5: Activated Charcoal. SAC: Activated charcoal modified with cetyltrimethylammonium chlorid. P-R: Fibric Peat. P-HTAB: Fibric Peat modified with hexadecyltrimethylammonium bromide. NDA-150: Hyper-crosslinked polymeric adsorbent. XAD-4: Amberlite Resin XAD-4. GNS: Natural Graphene. GO: Graphene Oxide. GAC2: Granular Charcoal Activated. NB (-1. -2. -3): Natural bentonite at different temperatures. HB (-1. -2. -3): Bentonite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide.

4.3. Results and discussions

4.3.1. Factors that influence in the adsorption of naphthalene

Many factors affect the adsorption process, such as temperature, initial adsorbate concentration, amount of adsorbent, solution pH, contact time and adsorbent surface area. Optimizing these parameters favors the development of process in laboratory and industrial scale.^{13,15,49} In this section, we will discuss some of these factors under the perspective of multivariate data analysis.

The principal component graphics (PCs) gives information on the existence of patterns of similarities in a determined data set.^{50,51} This information comes from the reduction in dimensionality of the points representing the sample. In addition, the PCA allows to evaluate the importance of the chosen variables for the analysis, i.e., to define the weight of the such variables in the linear combination of the PCs.⁵²

The PCA (figure 1) was performed with the values of T , $q_{e_{exp}}$, S , $[NAP]_0$, $[Ads]$ and CT NAP-adsorbent in Table 2 to determine the weight of these parameters on naphthalene adsorption.

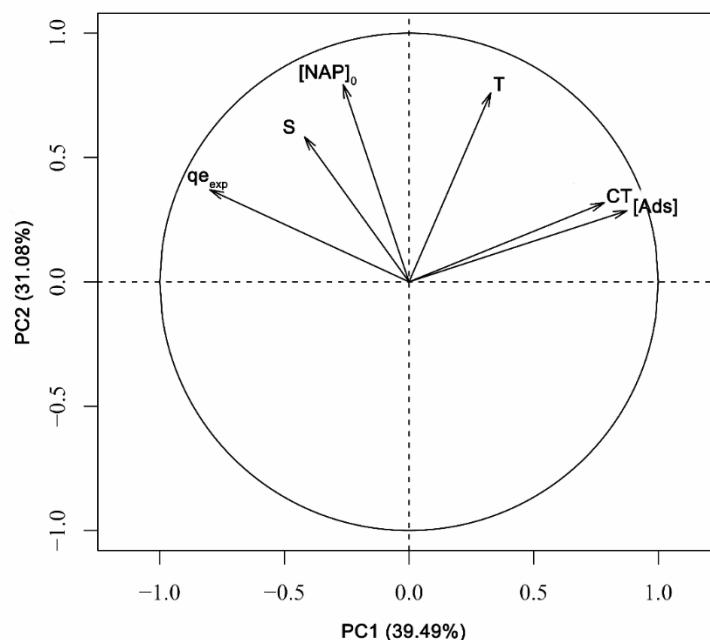


Figure 1: PCA of the weight of the parameters for the naphthalene adsorption process and their correlations. $q_{e_{exp}}$: adsorptive capacity in experimental equilibrium. S : Surface area of adsorbent. $[NAP]_0$: initial concentration of naphthalene. T : temperature of process. CT : Contact time NAP-adsorbent. $[Ads]$: adsorbent concentration.

Literature reports that in most of adsorption process for naphthalene and also other PAHs, the pseudo-second order kinetic model is better suited.^{13,53,54} Moreover, there is insufficient data in the literature for other indices of adsorptive capacity, either by kinetic or by isothermal adsorption research.

The variables used are from different natures, so it was necessary to use the correlation matrix to normalize and avert problems with the magnitude of the original data.⁵⁵ PCA has 70.57% of explained variance in the first two PCs, while the minimum cutoff for satisfactory analysis is 70%,^{56,57} sparing the use of subsequent PCs.

The correlation of $q_{e_{exp}}$ with the other variables follows the order $S > [PAH]_o > T > CT > [Ads]$, i.e., $q_{e_{exp}}$ has higher correlation with S and $[PAH]_o$ and lower with T, CT and $[Ads]$. This is observed according to the angles formed between the vectors of each variable in the PCA (table 3), as smaller the angle greater the correlation between the variables.⁵⁸

Table 3: Measurement of the angle formed between the vectors of the variables in the PCA.

	Angle
$q_{e_{exp}} \rightarrow S$	22.2°
$q_{e_{exp}} \rightarrow [Nap]_o$	36°
$q_{e_{exp}} \rightarrow T$	94.3°
$q_{e_{exp}} \rightarrow CT$	126.4°
$q_{e_{exp}} \rightarrow [Ads]$	136°

As the adsorption is a surface phenomenon, it is proportional to the surface area of adsorbent material: mainly for smaller molecules, because the specific surface available for adsorption becomes larger.^{59,60} $q_{e_{exp}}$ also has direct proportionality to the initial concentration,⁶¹ for that reason PCA shows a greater correlation between the variables. The contribution of $[NAF]_o$ is explained by the fact that the higher its concentration, the greater the number of molecules interacting with the adsorbent surface sites.^{13,61}

The variables T, TC and $[Ads]$ presented lower correlation with $q_{e_{exp}}$ since these variables have indirect relations with other factors not involved in PCA that affect the adsorption capacity. Low adsorption capacities are usually observed at high temperatures, in assays were the solubility of the compound increases with temperature, as for naphthalene, a low adsorption capacity of the adsorbents is

observed.^{13,62,63} Thus, in Figure 1 it is possible to verify the low correlation between q_{exp} and T , where the high or low adsorption capacity of the material is a combined effect of temperature with the solubility of the adsorbate.

There is no apparent correlation between the CT and [Ads] variables with q_{exp} by the angle value formed between them (table 3). The time of contact of the NAP with the adsorbent is an important factor in the adsorption, however, acts as a secondary effect related to other factors such as the temperature process.⁶⁴ The CT determines the migration time of PAH molecules to the surface of the adsorbent and this migration depends mainly on the $[\text{NAP}]_0$ and S of the adsorbent.¹³

The direct dependence of T , $[\text{NAP}]_0$ and S of the adsorbent shows that [Ads] is also a secondary factor,¹² however, Gök et al, observed the decrease in the adsorption capacity by increasing the adsorbent concentration in the removal of naphthalene.⁶⁴ This behavior is observed in figure 1 by the opposition of the vectors of the two variables. Factors such as availability of adsorbate, electrostatic interactions and interference between binding sites are the reasons suggested to explain this occurrence.^{64,65}

Several studies have been developing adsorbents for removal of naphthalene, most with activated carbon,^{61,66,67} however, with the assistance of PCA, it is possible to relate adsorption parameters and to observe that the same parameters determine the efficiency of the process with activated charcoal as well as adsorbents of other classes.

4.3.2. Comparative study between adsorbents for naphthalene

The HCA was used to evaluate the adsorbents for naphthalene into groups, so that the elements belonging to the same group are similar to each other according to the variables used and the elements in different groups are heterogeneous in relation to the same variables.⁶⁸

In order to avoid problems with the magnitude of the original data, the data were standardized by the Z-score (eq. 1) normalization⁶⁹, calculated through arithmetic mean and standard deviation of the variables used (table 2). The new values (table S2) were used for HCA.

The result of HCA (Figure 2) showed the formation of 4 groups: A, B, C and D. It is possible to observe that the groupings are made by classes of the adsorbents, except group A, which has only one individual (table 4).

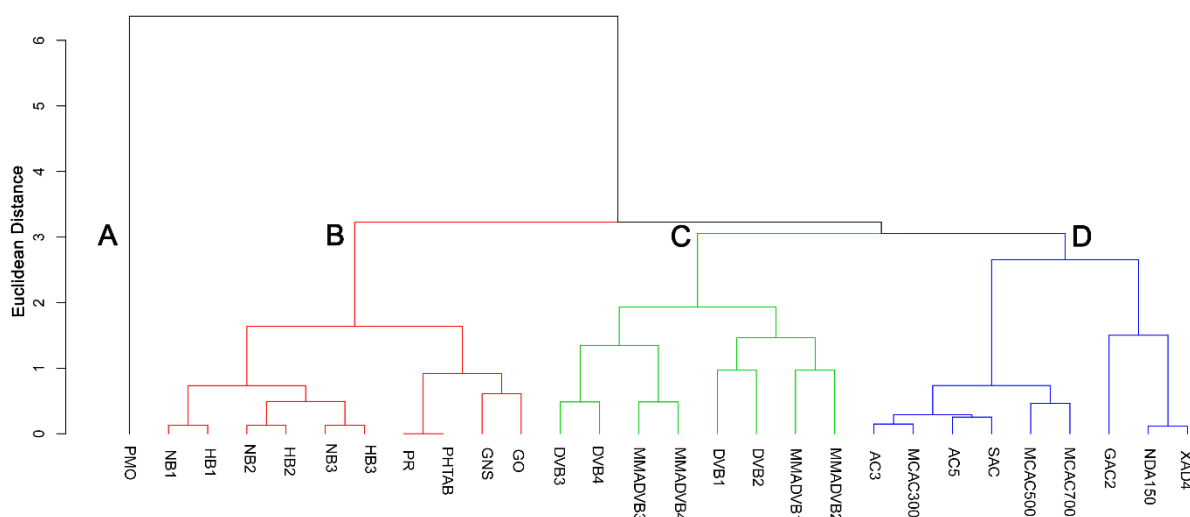


Figure 2: Dendrogram obtained with HCA from T, S, [PAH] o, [Ads] and CT for naphthalene adsorbents.

Table 4: Abstract of the groups formed in figure 2 and their characteristics of formation

Group	Characteristics
A	Mesoporous adsorbent
B	Adsorbents of natural chemical matrices, with hydrophilic surfaces and modified adsorbents to increase surface hydrophobicity.
C	Polimeric adsorbents
D	Adsorbents with high surface area.

Group **A** is formed by the mesoporous organosilic adsorbent (PMO). Their distinction is due to the fact that CT NAP-PMO reaches an equilibrium six times bigger than the CT average compared to other adsorbents (table 2). The Polanyi-Dubinin-Manes (PDM) isotherm suggests that naphthalene adsorption occurs preferentially on the micropores of the adsorbents.^{20,70} Long et al reported that naphthalene adsorption occurs in three stages up to equilibrium: i) adsorption in macropores ; ii) intraparticle

diffusion in the mesopores and iii) diffusion through the micropores.²⁰ By the PMO having a predominance of mesopores, the second stage is slower, elevating the equilibrium time.⁴⁰

Group **B** is composed by adsorbents from natural chemical matrices. NB and HB are mineral clays; PR and PHTAB of plant origin; and GO and GNS originated from natural graphite. NB, PR and GO have functional groups on their surface that give them hydrophilic characteristics,^{43,44,46} so these adsorbents have low adsorption capacity because naphthalene is a non-ionic, nonpolar hydrophobic organic molecule.⁷¹ The adsorbents NB and PR were modified with hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) to increase the adsorption capacity of naphthalene (HB and PHATB).^{43,46} The GNS is the adsorbent with the highest adsorption capacity of the group, meaning that its affinity for the naphthalene molecule occurs by the predominance of π - π interactions of naphthalene with the GNS surface.^{44,72}

The **C** group is composed of two polymeric adsorbents (DVB and DVB-MMA), tested at different temperatures.³⁹ In figure 2, it is possible to observe that the divinylbenzene-methylmethacrylate polymer maintains a adsorption mechanism similar to the utilization of DVB isolated, even with an expressive difference of the surface area between the two polymers. It is also possible to observe the formation of two subgroups (DVB-3, DVB-4 and DVB-MMA3, DVB-MMA4) and DVB-1, DVB-2 and DVB-MMA1 subdivided by the process temperature, being the first subgroup with the highest temperatures 318,15 and 323,15 K and the second subgroup with the lowest temperatures 298,15 and 308,15. Thus, it is possible to infer that temperature directly influences in adsorption process of naphthalene compared to only DVB and DVB-MMA. However, comparing to other adsorbents this influence is not observed.

Group **D** is formed by activated charcoal, amberlite XAD-4 and NDA-150. Activated charcoal is an adsorbent commonly used in environmental pollutants removal.⁷³⁻⁷⁶ This adsorbent is produced from different materials (petroleum coke, plant materials and bituminous charcoal), through carbonization followed by activation process.¹³ It is possible to observe activated charcoals with different activation processes in this group, all these processes result in elevated surface area,⁷⁷ which

attributes good adsorption capacity. Figure 3 illustrates that the PCA of the variables shows the activated charcoals group directly influenced by the variables $q_{e,exp}$ and S in PC2.

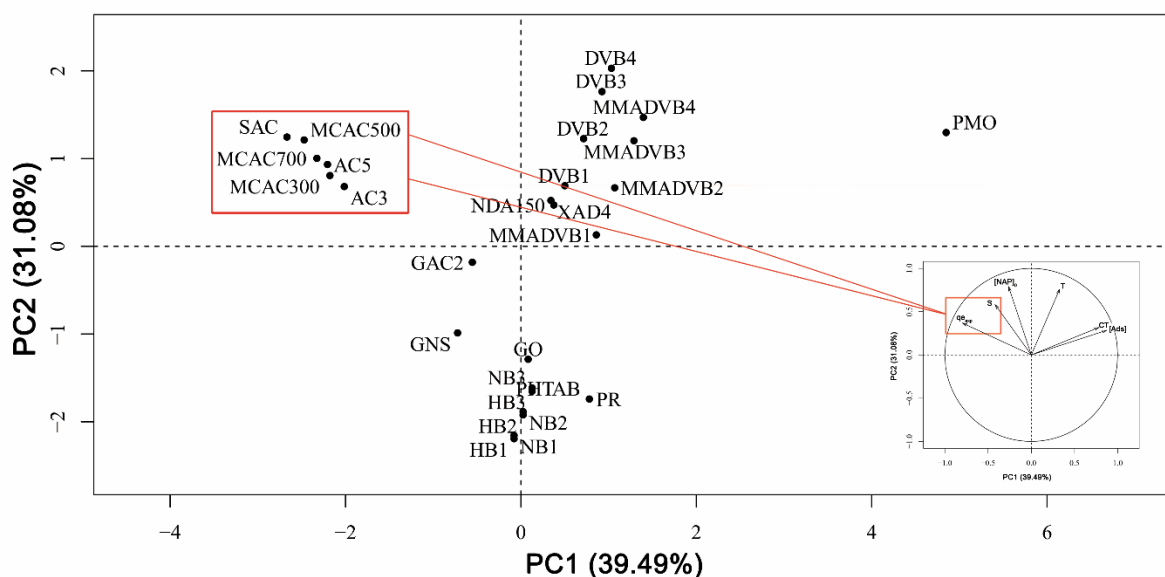


Figure 3: PCA of naphthalene adsorbents

In group D includes amberlite XAD-4 and NDA-150, which are macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbents respectively.²⁰ The presence of these adsorbents in the group is due to high surface area, which also gives it good adsorption capacity. XAD-4 is one of the best polymeric adsorbents available for adsorption of small organic molecules, however, the extreme hydrophobicity and the pores diameter relatively large hinds its wide application.⁷⁸ NDA-150 has better adsorption capacity than macroporous adsorbents because has a higher volume of micropores.²⁰

In relation to this analyzes, this work intended to evaluate the adsorption of PAHs with more than two aromatic rings in their structure in order to determine a behavior according to the multivariate analysis done over the influence of the size of the molecule. However, there are not enough data to perform these observations. Table S3 presents a compilation of information found in the literature that can serve as a basis for future work.

4.4. Conclusion

The multivariate approach, using PCA and HCA methods, assist successfully in a best data evaluation for naphthalene adsorption and the employed adsorbents.

With PCA it was possible to evaluate the parameters of adsorptive processes, such as technical parameters or the characteristics of the adsorbents. From this analysis, the adsorbent surface area and naphthalene initial concentration showed to be the parameters with the greatest influence on the naphthalene adsorption.

The HCA grouped the materials according to their chemical classes. Therefore, adsorbents with larger surface areas present better adsorption capacities.

Thus, the multivariate methods used present themselves as potential tools to assist in adsorbents selection for naphthalene removal, as well as determining factors that have greater influence to in the improvement of the process.

The literature reports a great amount of works performed for the removal of naphthalene and other PAHs by adsorption. However, does not present enough data to be used as a consistent statistical method. Therefore, it negatively emphasizes the lack of reliable information to be used in a multivariate interpretation.

Acknowledgment

The authors are grateful to Coordination of Superior Level Staff Improvement (CAPES) for providing grants, scholarships and financial support.

References

1. Cargin, R. S., Nascimento, P. C. do, Ferraz, L. M., Barichello, M. M., Brudi, L. C., Rosa, M. B. da, de Carvalho, L. M., do Nascimento, D. B., Cravo, M. C. & do Nascimento, L. A. H. "Investigation of Extraction and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solutions at Different Temperatures". *Polycycl. Aromat. Compd.* 6638, no. August (2017): 1–10. doi:10.1080/10406638.2017.1353529
2. Luo, X., Mai, B., Yang, Q., Fu, J., Sheng, G. & Wang, Z. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China". *Mar. Pollut. Bull.* 48, no.11–12 (2004): 1102–

1115. doi:10.1016/j.marpolbul.2003.12.018

3. Wołowiec, M., Muir, B., Zieba, K., Bajda, T., Kowalik, M. & Franus, W. "Experimental Study on the Removal of VOCs and PAHs by Zeolites and Surfactant-Modified Zeolites". *Energy and Fuels* 31, no.8 (2017): 8803–8812. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01124
4. Liu, J. J. J., Wang, X. C. C. & Fan, B. "Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment". *Bioresour. Technol.* 102, no.9 (2011): 5305–5311. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.063
5. Yuan, M., Tong, S., Zhao, S. & Jia, C. Q. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon". *J. Hazard. Mater.* 181, no.1–3 (2010): 1115–1120. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.130
6. He, X., Wu, Z., Sun, Z., Wei, X., Wu, Z., Ge, X. & Cravotto, G. "A novel hybrid of β -cyclodextrin grafted onto activated carbon for rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution". *J. Mol. Liq.* 255, (2018): 160–167. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.153
7. Manoli, E. & Samara, C. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis". *TrAC - Trends Anal. Chem.* 18, no.6 (1999): 417–428. doi:10.1016/S0165-9936(99)00111-9
8. Orzalesi, N., Migliavacca, L. & Miglior, S. "Subretinal neovascularization after naphthalene damage to the rabbit retina". *Investig. Ophthalmol. Vis. Sci.* 35, no.2 (1994): 696–705.
9. Li, L., Wei, Y., Van Winkle, L., Zhang, Q.-Y., Zhou, X., Hu, J., Xie, F., Kluetzman, K. & Ding, X. "Generation and Characterization of a Cyp2f2-Null Mouse and Studies on the Role of CYP2F2 in Naphthalene-Induced Toxicity in the Lung and Nasal Olfactory Mucosa". *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 339, no.1 (2011): 62–71. doi:10.1124/jpet.111.184671
10. Perera, F., Tang, D., Whyatt, R., Lederman, S. A. & Jedrychowski, W. "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 Epidemiol. Biomarkers Prev.* 14, no.3 (2005): 709–714. doi:10.1158/1055-9965.EPI-04-0457
11. Hall, S., Tang, R., Baeyens, J. & Dewil, R. "Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel". *Polycycl. Aromat. Compd.* 29, no.3 (2009): 160–183. doi:10.1080/10406630903017534
12. Frescura, L. M., Pereira, H. A., da Silva, F. V., de Menezes, B. B., Hilgemman, M., Lazzaretti, A. P., do Nascimento, P. C. & da Rosa, M. B. "A Comparative Study Between High Density Polyethylene, Polyurethane Foam and Amberlite XAD-2 in the Removal of Different PAHs". *Polycycl. Aromat. Compd.* 0, no.0 (2018): 1–15. doi:10.1080/10406638.2018.1545680
13. Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C. & Sarukkalige, R. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review". *Chemosphere* 148, (2016): 336–353. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.036
14. Cooney, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. (Lewis Publishers, 1999). Adsorption Design for Wastewater Treatment.&f=false
15. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review". *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, (2014): 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002
16. Osagie, E. I. & Owabor, C. N. "Adsorption of Naphthalene on Clay and Sandy Soil from Aqueous

- Solution". *Adv. Chem. Eng. Sci.* 5, no. July (2015): 345–351.
17. Wang, Y. T., Tsai, P. C., Liao, Y. C., Hsu, C. Y. & Juo, S. H. H. "Circulating microRNAs have a sex-specific association with metabolic syndrome". *J. Biomed. Sci.* 20, no.1 (2013): 287–294. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.06.014
 18. Wei, M.-C., Chang, W.-T. & Jen, J.-F. "Monitoring of PAHs in air by collection on XAD-2 adsorbent then microwave-assisted thermal desorption coupled with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection". *Anal. Bioanal. Chem.* 387, no.3 (2007): 999–1005. doi:10.1007/s00216-006-0962-8
 19. Chuang, J. C., Wilson, N. K. & Hannan, S. W. "Field Comparison of Polyurethane Foam and XAD-2 Resin for Air Sampling for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.* 21, no.8 (1987): 798–804. doi:10.1021/es00162a011
 20. Long, C., Li, A., Wu, H. & Zhang, Q. "Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 333, no.1–3 (2009): 150–155. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.09.037
 21. Dias, A. N., Simão, V., Merib, J. & Carasek, E. "Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–mass spectrometry". *Anal. Chim. Acta* 772, no.2 (2013): 33–39. doi:10.1016/j.aca.2013.02.021
 22. Xiao, X., Liu, D., Yan, Y., 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". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 53, (2015): 160–167. doi:10.1016/j.jtice.2015.02.031
 23. Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A. & Cortina, J. L. "Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients". *J. Hazard. Mater.* 157, no.2–3 (2008): 386–396. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.119
 24. Liu, J., Chen, J., Jiang, L. & Yin, X. "Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon". *J. Ind. Eng. Chem.* 20, no.2 (2014): 616–623. doi:10.1016/j.jiec.2013.05.024
 25. Zeledón-Toruño, Z. C., Lao-Luque, C., de las Heras, F. X. C. & Sole-Sardans, M. "Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite)". *Chemosphere* 67, no.3 (2007): 505–512. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.09.047
 26. Costa, J. A. S., de Jesus, R. A., da Silva, C. M. P. & Romão, L. P. C. "Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si–MCM–41 mesoporous molecular sieve". *Powder Technol.* 308, (2017): 434–441. doi:10.1016/j.powtec.2016.12.035
 27. Wang, C., Leng, S., Xu, Y., Tian, Q., Zhang, X., Cao, L. & Huang, J. "Preparation of Amino Functionalized Hydrophobic Zeolite and Its Adsorption Properties for Chromate and Naphthalene". *Minerals* 8, no.4 (2018): 145. doi:10.3390/min8040145
 28. Rajalahti, T. & Kvalheim, O. M. "Multivariate data analysis in pharmaceuticals: A tutorial review". *Int. J. Pharm.* 417, no.1–2 (2011): 280–290. doi:10.1016/j.ijpharm.2011.02.019
 29. Khare, P., Baruah, B. P. & Rao, P. G. "Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: A novel approach". *Fuel* 90, no.11 (2011): 3299–3305. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.017

30. Granato, D., Santos, J. S., Escher, G. B., Ferreira, B. L. & Maggio, R. M. "Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective". *Trends Food Sci. Technol.* 72, no. December 2017 (2018): 83–90. doi:10.1016/j.tifs.2017.12.006
31. Fiehn, O., Kopka, J., Dörmann, P., Altmann, T., Trethewey, R. N. & Willmitzer, L. "Metabolite profiling for plant functional genomics". *Nat. Biotechnol.* 18, no.11 (2000): 1157–1161. doi:10.1038/81137
32. Muehlethaler, C., Massonnet, G. & Esseiva, P. "The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints". *Forensic Sci. Int.* 209, no.1–3 (2011): 173–182. doi:10.1016/j.forsciint.2011.01.025
33. de Medeiros Engelmann, P., dos Santos, V. H. J. M., Barbieri, C. B., Augustin, A. H., Ketzer, J. M. M. & Rodrigues, L. F. "Environmental monitoring of a landfill area through the application of carbon stable isotopes, chemical parameters and multivariate analysis". *Waste Manag.* 76, (2018): 591–605. doi:10.1016/j.wasman.2018.02.027
34. Siepka, D., Uzu, G., Stefaniak, E. A. & Sobanska, S. "Combining Raman microspectrometry and chemometrics for determining quantitative molecular composition and mixing state of atmospheric aerosol particles". *Microchem. J.* 137, (2018): 119–130. doi:10.1016/j.microc.2017.10.005
35. Nascimento, P. C., Hilgemann, M., Guterres, M. V., de Carvalho, L. M. & Bohrer, D. "Chemometric approach to assess the diene value in hydrogenated pyrolysis gasoline by voltammetry". *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 89, no.2 (2007): 97–101. doi:10.1016/j.chemolab.2007.06.004
36. Augulyte, L., Kliaugaitė, D., Racys, V., Jankunaite, D., Zaliauskiene, A., Bergqvist, P. A. & Andersson, P. L. "Multivariate analysis of a biologically activated carbon (BAC) system and its efficiency for removing PAHs and aliphatic hydrocarbons from wastewater polluted with petroleum products". *J. Hazard. Mater.* 170, no.1 (2009): 103–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.129
37. 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". *Desalin. Water Treat.* 57, no.50 (2016): 23633–23643. doi:10.1080/19443994.2015.1137233
38. Bunn, A. & Korpela, M. "Crossdating in dplR". 2, (2015): 1–12. doi:10.1016/j.dendro.2009.12.001
39. da Silva, C. M. F., Rocha, Q. da C., Rocha, P. C. S., Louvise, A. M. T. & Lucas, E. F. "Removal of naphthalene from aqueous systems by poly(divinylbenzene) and poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) resins". *J. Environ. Manage.* 157, (2015): 205–212. doi:10.1016/j.jenvman.2015.04.025
40. Moura, C. P., Vidal, C. B., Barros, A. L., Costa, L. S., Vasconcellos, L. C. G., Dias, F. S. & Nascimento, R. F. "Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica". *J. Colloid Interface Sci.* 363, no.2 (2011): 626–634. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.054
41. Ge, X., Tian, F., Wu, Z., Yan, Y., Cravotto, G. & Wu, Z. "Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects". *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 91, (2015): 67–77. doi:10.1016/j.cep.2015.03.019

42. Sun, Z., Wu, Z., Liu, D. & He, X. "Microwave-assisted modification of activated carbon with cationic surfactants for enhancement of naphthalene adsorption". *Korean J. Chem. Eng.* 35, no.2 (2018): 557–566. doi:10.1007/s11814-017-0290-z
43. Tang, X., Zhou, Y., Xu, Y., Zhao, Q., Zhou, X. & Lu, J. "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by hexadecyltrimethylammonium bromide modified fibric peat". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, no.8 (2010): 1084–1091. doi:10.1002/jctb.2403
44. Wang, J., Chen, Z. & Chen, B. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets". *Environ. Sci. Technol.* 48, no.9 (2014): 4817–4825. doi:10.1021/es405227u
45. Eeshwarasinghe, D., Loganathan, P., Kalaruban, M., Sountharajah, D. P., Kandasamy, J. & Vigneswaran, S. "Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, no.14 (2018): 13511–13524. doi:10.1007/s11356-018-1518-0
46. Kaya, E. M. Ö., Özcan, A. S., Gök, Ö. & Özcan, A. "Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions". *Adsorption* 19, no.2–4 (2013): 879–888. doi:10.1007/s10450-013-9542-3
47. Nørskov-Lauritsen, L. & Bürgi, H. B. "Cluster analysis of periodic distributions; application to conformational analysis". *J. Comput. Chem.* 6, no.3 (1985): 216–228. doi:http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540060309
48. Rohlf, F. J., Fisher, D. R., Zoology, S. & Dec, N. "Tests for Hierarchical Structure in Random Data Sets TESTS FOR HIERARCHICAL STRUCTURE IN". 17, no.4 (2007): 407–412.
49. Sun, Y., Yang, S., Zhao, G., Wang, Q. & Wang, X. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphene oxides and reduced graphene oxides". *Chem. - An Asian J.* 8, no.11 (2013): 2755–2761. doi:10.1002/asia.201300496
50. Abdi, H. & Williams, L. J. "Principal component analysis". *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.* 2, no.4 (2010): 433–459. doi:10.1002/wics.101
51. Jolliffe, I. T., Cadima, J. & Cadima, J. "Principal component analysis: a review and recent developments Subject Areas: Author for correspondence :". (2016): doi:http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0202 doi:http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0202
52. Esteban, M., Ariño, C. & Díaz-Cruz, J. M. "Chemometrics for the analysis of voltammetric data". *TrAC Trends Anal. Chem.* 25, no.1 (2006): 86–92. doi:10.1016/j.trac.2005.07.009
53. Balati, A., Shahbazi, A., Amini, M. M. & Hashemi, S. H. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material". *J. Water Reuse Desalin.* 5, no.1 (2015): 50. doi:10.2166/wrd.2014.013
54. Ho, Y. S. & McKay, G. "A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents". *Process Saf. Environ. Prot.* 76, no.4 (1998): 332–340. doi:10.1205/095758298529696
55. Jackson, J. E. "Principal Components and Factor Analysis: Part I—Principal Components". *J. Qual. Technol.* 12, no.4 (1980): 201–213. doi:10.1080/00224065.1980.11980967
56. Sciutto, G., Oliveri, P., Prati, S., Catelli, E., Bonacini, I. & Mazzeo, R. "A Multivariate Methodological Workflow for the Analysis of FTIR Chemical Mapping Applied on Historic Paint Stratigraphies". *Int. J. Anal. Chem.* 2017, (2017): doi:10.1155/2017/4938145

57. Cvejanov, J. & Škrbić, B. D. "Application of principal component and hierarchical cluster analyses in the classification of Serbian bottled waters and a comparison with waters from some other European countries". *J. Serbian Chem. Soc.* 82, no.6 (2017): 711–721. doi:10.2298/JSC170219034C
58. Maria, P. Charles, Gal, J. Francois, Franceschi, J. De & Fargin, E. "Chemometrics of the Solvent Basicity: Multivariate Analysis of the Basicity Scales Relevant to Nonprotogenic Solvents". *J. Am. Chem. Soc.* 109, no.2 (1987): 483–492. doi:10.1021/ja00236a029
59. Sekar, M., Sakthi, V. & Rengaraj, S. "Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell". 279, (2004): 307–313. doi:10.1016/j.jcis.2004.06.042
60. Gong, Z., Alef, K., Wilke, B. M. & Li, P. "Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation". *J. Hazard. Mater.* 143, no.1–2 (2007): 372–378. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.037
61. Awoyemi, A. *UNDERSTANDING THE ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM AQUEOUS PHASE ONTO ACTIVATED CARBON.* (2011).
62. Maharajh, D. O. W. M. "._Thermodynamics of Solution of Naphthalene in Various Water-Ethanol Mixtures□.pdf". 105, (1986): 71–78.
63. Sleep, B. E. & McClure, P. D. "The effect of temperature on adsorption of organic compounds to soils". *Can. Geotech. J.* 38, no.1 (2001): 46–52. doi:10.1139/cgj-38-1-46
64. Gök, Ö., Özcan, A. S. & Özcan, A. "Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions". *Desalination* 220, no.1–3 (2008): 96–107. doi:10.1016/j.desal.2007.01.025
65. Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q. & Liu, Z. "Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass". *Chemosphere* 58, no.1 (2005): 125–130. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.055
66. Shi, Q., Li, A., Zhu, Z. & Liu, B. "Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin". *J. Environ. Sci. (China)* 25, no.1 (2013): 188–194. doi:10.1016/S1001-0742(12)60017-5
67. Wang, J., Wang, C., Huang, Q., Ding, F. & He, X. "Adsorption of PAHs on the Sediments from the Yellow River Delta as a Function of Particle Size and Salinity". *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 24, no.2 (2015): 103–115. doi:10.1080/15320383.2014.920292
68. Vandeginste, B. G. M., Massart, D. L., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J. & Smeyers-Verbeke, J. "Cluster analysis". in 6, (1998). 57–86. doi:10.1016/S0922-3487(98)80040-3
69. Jain, A., Nandakumar, K. & Ross, A. "Score normalization in multimodal biometric systems". *Pattern Recognit.* 38, no.12 (2005): 2270–2285. doi:10.1016/j.patcog.2005.01.012
70. Long, C., Li, A., Wu, H., Liu, F. & Zhang, Q. "Polanyi-based models for the adsorption of naphthalene from aqueous solutions onto nonpolar polymeric adsorbents". *J. Colloid Interface Sci.* 319, no.1 (2008): 12–18. doi:10.1016/j.jcis.2007.10.052
71. Gitipour, S., Sorial, G. A., Ghasemi, S. & Bazaryari, M. "Treatment technologies for PAH-contaminated sites: a critical review". *Environ. Monit. Assess.* 190, no.9 (2018): doi:10.1007/s10661-018-6936-4

72. Björk, J., Hanke, F., Palma, C. A., Samori, P., Cecchini, M. & Persson, M. "Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π Stacking". *J. Phys. Chem. Lett.* 1, no.23 (2010): 3407–3412. doi:10.1021/jz101360k
73. Haro, M., Cabal, B., Parra, J. B. & Ania, C. O. "On the Adsorption Kinetics and Equilibrium of Polyaromatic Hydrocarbons from Aqueous Solution". *Adsorpt. Sci. Technol.* 29, no.5 (2011): 467–478. doi:10.1260/0263-6174.29.5.467
74. Cabal, B., Ania, C. O., Parra, J. B. & Pis, J. J. "Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media". *Chemosphere* 76, no.4 (2009): 433–438. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.002
75. Babel, S. & Kurniawan, T. A. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review". *J. Hazard. Mater.* 97, no.1–3 (2003): 219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7
76. Halili, J., Salihu, F. & Berisha, A. "Covalent attachment of phenyl and carboxyphenyl layers derived from diazonium salts onto activated charcoal for the adsorption of pesticides". *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 37, no.1 (2018): 71–78. doi:10.20450/mjcce.2017.1442
77. Kong, H., He, J., Gao, Y., Han, J. & Zhu, X. "Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solution on Soybean Stalk-based Carbon". *J. Environ. Qual.* 40, no.6 (2011): 1737. doi:10.2134/jeq2010.0343
78. Huang, J., Yang, L., Wu, X., Xu, M., Liu, Y. N. & Deng, S. "Phenol adsorption on α,α' -dichloro-p-xylene (DCX) and 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) modified XAD-4 resins from aqueous solutions". *Chem. Eng. J.* 222, (2013): 1–8. doi:10.1016/j.cej.2013.02.044
79. Xiao, X., Tian, F., Yan, Y., Wu, Z., Wu, Z. & Cravotto, G. "Adsorption behavior of phenanthrene onto coal-based activated carbon prepared by microwave activation". *Korean J. Chem. Eng.* 32, no.6 (2015): 1129–1136. doi:10.1007/s11814-014-0317-7
80. Long, C., Lu, J., Li, A., Hu, D., Liu, F. & Zhang, Q. "Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics". *J. Hazard. Mater.* 150, no.3 (2008): 656–661. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.015
81. Anbia, M. & Moradi, S. E. "Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent". *Appl. Surf. Sci.* 255, no.9 (2009): 5041–5047. doi:10.1016/j.apsusc.2008.12.065
82. Xi, Z. & Chen, B. "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents". *J. Environ. Sci. (China)* 26, no.4 (2014): 737–748. doi:10.1016/S1001-0742(13)60501-X
83. Abu-Ellella, R., Ossman, M. E., Abd-Elfatah, M. & Elgendi, A. "Kinetic modeling and isotherm study for naphthalene adsorption on boehmite nanopowder". *Desalin. Water Treat.* 51, no.16–18 (2013): 3472–3481. doi:10.1080/19443994.2012.749370
84. Li, N., Xiong, X., Shao, C. & Chen, S. "Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solution on modified corncob". *Fresenius Environ. Bull.* 20, no.3 A (2011): 747–753. doi:10.4236/jep.2017.84030
85. Younis, S. A., El-Gendy, N. S., El-Azab, W. I. & Moustafa, Y. M. "Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of polycyclic aromatic hydrocarbons biosorption from petroleum refinery wastewater using spent waste biomass". *Desalin. Water Treat.* 56, no.11 (2015): 3013–3023. doi:10.1080/19443994.2014.964331

Supplementary Information

Table S1: Adsorbents and adsorption parameters for naphthalene

Adsorbents	T (K)	S (cm ² g ⁻¹)	[NAP] ₀ (mg L ⁻¹)	[Ads] (g L ⁻¹)	CT (min)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)	D _{pore} (Å)	REF
KC-1	298.15	3442.2	25	0.04	300	576.17	1.68	19.5	66
GAC-1	298.15	1770.49	300	2.5	40	78.18	0.99	13	79
GAC-2	294.15	1000	5	10	400	0.0152	1.15	--	23
CR-1	308.15	292.15	10.24	0.5	480	24.83	--	--	80
AS1	298.15	1.76	724	--	120	0.063	1.38E-02	315.2	37
AS2	298.15	1.76	213	--	120	0.034	1.38E-02	315.2	
OMC	297.15	1218	25	0.2	480	2.7*	0.53	34	81
PW	298.15	--	25	1	1440	2.82	--	--	82
PW-DS	298.15	--	25	1	1440	18.9	--	--	
PN	298.15	--	25	1	1440	2.635	--	--	
PN-DS	298.15	--	25	1	1440	18.068	--	--	
MN200	--	--	--	10	180	13.6	--	--	
GAC-3	--	1000	--	10	180	15.19	1.5	--	
AC1	303.15	1156	--	--	--	--	0.646	--	73
AC2	303.15	--	30	--	180	--	--	--	74
Boemite	298.15	--	(10 - 33)	1	20	49.75	--	--	83
DTMA-1	283.15	--	10	1	75	2.329	--	--	64
DTMA-2	288.15	--	10	1	75	2.677	--	--	
DTMA-3	293.15	--	10	1	75	2.857	--	--	
MZ	298.15	--	0.9	2	720	0.338	--	--	84
NZ	298.15	--	0.9	2	720	0.2567	--	--	
PUF	293.15	--	3	1	20	0.75	--	--	12
HDPE	293.15	--	3	1	70	0.71	--	--	
XAD-2	293.15	--	3	1	50	0.75	--	--	

- Not Found. REF: Reference. * q_{e,exp} in mmol g⁻¹ KC-1: high surface area charcoal. GAC: Granular Activated Charcoal. CR-1: Spherical microporous carbon adsorbent. AS: Activated Sludge. OMC: Ordered mesoporous carbon. PW: Pine wood. PW-DS: de-sugared pine wood. PN: Pine needles. PN-DS: de-sugared pine needles. MN200: Macronet hyper-cross-linked polymers. AC: Activated charcoal. DTMA: organo-sapiolite modified with dodecyltrimethylammonium bromide. MZ: modified zeolite. NZ: Natural zeolite. HDPE: High density Polyethylene. PUF: polyurethane foam. XAD-2: Amberlite resin.

Table S2: Values of the variables normalized by equation 1 used in the HCA.

Adsorbents	T (K)	S (cm² g⁻¹)	[NAP]₀ (mg L⁻¹)	[Ads] (g L⁻¹)	TC (min)
DVB - 1	-0.25	0.38	0.98	0.83	0.22
DVB- 2	0.72	0.38	0.98	0.83	0.22
DVB-3	1.69	0.38	0.98	0.83	0.22
DVB-4	2.18	0.38	0.98	0.83	0.22
MMA-DVB1	-0.25	-0.93	0.98	0.83	0.22
MMA-DVB2	0.72	-0.93	0.98	0.83	0.22
MMA-DVB3	1.69	-0.93	0.98	0.83	0.22
MMA-DVB4	2.18	-0.93	0.98	0.83	0.22
PMO	0.04	0.16	-0.77	3.78	4.46
AC3	-0.25	0.65	0.98	-0.98	-0.75
MCAC-300	-0.25	0.80	0.98	-0.98	-0.75
MCAC-500	-0.25	1.68	0.98	-0.98	-0.75
MCAC-700	-0.25	1.22	0.98	-0.98	-0.75
AC5	-0.25	0.62	0.98	-0.74	-0.67
SAC	-0.25	0.88	0.98	-0.74	-0.67
P-R	-0.25	-1.11	-1.57	-0.15	0.00
P-HTAB	-0.25	-1.12	-1.57	-0.15	0.00
NDA-150	0.72	1.40	-0.75	-0.64	0.96
XAD-4	0.72	1.52	-0.75	-0.64	0.96
GNS	-0.25	-0.08	-1.25	-1.11	0.00
GO	-0.25	-0.49	-1.25	-0.64	0.00
GAC2	-0.35	2.09	-1.12	-0.78	0.22
NB-1	-1.70	-0.94	-0.77	-0.15	-0.67
NB-2	-1.22	-0.94	-0.77	-0.15	-0.67
NB-3	-0.73	-0.94	-0.77	-0.15	-0.67
HB-1	-1.70	-1.07	-0.77	-0.15	-0.67
HB-2	-1.22	-1.07	-0.77	-0.15	-0.67
HB-3	-0.73	-1.07	-0.77	-0.15	-0.67

Table S3: Adsorbents and adsorption parameters for adsorbents with more than 3 aromatic rings.

PAHs	Adsorbent	T (K)	S (cm ² g ⁻¹)	[PAH] ₀ (mg L ⁻¹)	[Ads] (g L ⁻¹)	CT (min)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)	D _{pore} (Å)	REF
Acenaphthene	PMO	301.15	484	10	5	3000	0.91	--	74.89	40
Fluorene	PMO	301.15	484	10	5	1500	0.88	--	74.89	
Fluoranthene	PMO	301.15	484	10	5	3000	0.72	--	74.89	
Pyrene	PMO	301.15	484	10	5	1500	1.36	--	74.89	
Anthracene	SB-1	303.15	--	10	20	180	0.29	--	--	85
Anthracene	SB-2	303.15	--	25	20	180	0.67	--	--	
Anthracene	SB-3	303.15	--	50	20	180	1.02	--	--	
Anthracene	RS-1	303.15	--	10	20	180	0.26	--	--	
Anthracene	RS-2	303.15	--	25	20	180	0.58	--	--	
Anthracene	RS-3	303.15	--	50	20	180	0.78	--	--	
Pyrene	SB-1	303.15	--	10	20	180	0.25	--	--	
Pyrene	SB-2	303.15	--	25	20	180	0.6	--	--	
Pyrene	SB-3	303.15	--	50	20	180	0.86	--	--	
Pyrene	RS-1	303.15	--	20	20	180	0.22	--	--	
Pyrene	RS-2	303.15	--	25	20	180	0.51	--	--	
Pyrene	RS-3	303.15	--	50	20	180	0.74	--	--	
Pyrene	GAC	298.15	1770	300	1	10	117.17	0.99	--	22
Phenanthrene	CAC	298.15	1770	300	1	10	111.39	--	--	
Phenanthrene	CAC	298.15	1770	500	1	80	125.93	8.06	--	43
Phenanthrene	CAC	308.15	1770	500	1	20	123.72	8.06	--	
Phenanthrene	CAC	318.15	1770	500	1	20	120.97	8.06	--	
Phenanthrene	CAC	328.15	1770	500	1	20	118.76	8.06	--	
Phenanthrene	CAC	298.15	718	X	1	420	43.309	0.845	--	24
Fluoranthene	CAC	298.15	718	80	1	520	35.976	0.845	--	
Benzo(a)Anthracene	CAC	298.15	718	12	1	700	9.748	0.845	--	

PAHs	Adsorbent	T (K)	S (cm ² g ⁻¹)	[PAH] ₀ (mg L ⁻¹)	[Ads] (g L ⁻¹)	CT (min)	q _e ^{exp} (mg g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)	D _{pore} (Å)	REF
Acenaphthylene	HDPE	293.15	--	3	1	100	0.61	--	--	12
Acenaphthylene	PUF	293.15	--	3	1	30	0.75	--	--	
Acenaphthylene	XAD-2	293.15	--	3	1	40	0.75	--	--	
Acenaphthene	HDPE	293.15	--	3	1	40	0.72	--	--	
Acenaphthene	PUF	293.15	--	3	1	40	0.75	--	--	
Acenaphthene	XAD-2	293.15	--	3	1	60	0.75	--	--	
Fluorene	HDPE	293.15	--	3	1	30	0.75	--	--	
Fluorene	PUF	293.15	--	3	1	30	0.75	--	--	
Fluorene	XAD-2	293.15	--	3	1	60	0.75	--	--	
Phenanthrene	HDPE	293.15	--	3	1	40	0.75	--	--	
Phenanthrene	PUF	293.15	--	3	1	30	0.76	--	--	
Phenanthrene	XAD-2	293.15	--	3	1	70	0.75	--	--	
Anthracene	HDPE	293.15	--	3	1	70	0.6	--	--	
Anthracene	PUF	293.15	--	3	1	30	0.75	--	--	
Anthracene	XAD-2	293.15	--	3	1	50	0.76	--	--	
Chrysene	HDPE	293.15	--	3	1	50	0.22	--	--	
Chrysene	PUF	293.15	--	3	1	80	0.43	--	--	
Chrysene	XAD-2	293.15	--	3	1	60	0.35	--	--	

-- Not found

PMO: modified periodic mesoporous organosilica. SB: Sugarcane bagasse. RS: Rice straw. GAC: Granular Activated charcoal. CAC: Commercial Activated Charcoal. HDPE: High density Polyethylene. PUF: polyurethane foam. XAD-2: Amberlite resin.

5. CONCLUSÃO GERAL

O objetivo do trabalho foi avaliar a potencialidade do uso da estatística multivariada na área da química, visto que a literatura ainda é escassa em pesquisas neste campo. Assim, o uso desta ferramenta permitiu estabelecer critérios para melhor compreensão da adsorção de naftaleno e, sendo ele considerado um padrão, este uso pode se estender a outros HPAs.

A análise de componentes principal permitiu determinar quais os fatores com maior influência sobre a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes avaliados. A influência da área superficial dos adsorventes e a concentração inicial do naftaleno foi avaliada em algumas pesquisas, porém, a utilização da PCA para visualizar e comprovar essas teorias servem como um método de confirmação e justificativa para o uso de técnicas estatísticas, uma vez que foi possível visualizar graficamente esta influência através dos *loadings*. Ou seja, o peso de cada variável e comparar com a tendência de agrupamentos dos adsorventes estudados a localização nos vetores dos componentes principais.

Utilizando a HCA pode-se definir que a classe cujo adsorvente pertence é de extrema importância para o processo de adsorção de naftaleno. Assim, foi possível determinar um comportamento padrão de adsorção. Isto é, a adsorção vai ocorrer estatisticamente da mesma forma se tratando de adsorventes de mesma classe, ou polímeros, ou de origem natural, ou adsorventes de maior área superficial como o caso dos carvões ativados.

Dessa forma, a partir das observações feitas nesta dissertação, é possível utilizar ferramentas de análise de dados para facilitar a compreensão de processos adsorptivos, bem como reduzir os processos e testes experimentais, uma vez que a definição dos melhores adsorventes em questão de capacidade adsorptiva pode ser realizada através de técnicas como a PCA e HCA, corroborando assim para a aplicação dessas análises em trabalhos futuros.

6. REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107–123, mar. 2016.
- ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, n. 4, p. 433–459, jul. 2010.
- ACHTEN, C.; ANDERSSON, J. T. Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, n. 2–4, p. 177–186, 15 mar. 2015.
- ADÁNEZ-RUBIO, I. et al. S-PAH, oxy-PAH and EPA-PAH formation during ethylene-SO₂ pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 182, n. September, p. 68–76, dez. 2018.
- ANKLEY, G. T. et al. Effects of light intensity on the phototoxicity of fluoranthene to a benthic macroinvertebrate. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 11, p. 2828–2833, nov. 1995.
- BALATI, A. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 5, n. 1, p. 50, 2015.
- BALMER, J. E. et al. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 128–142, 2019.
- BARICHELLO, M. M. **Determinação de HPAs presentes na nutrição parenteral e avaliação da exposição de neonatos através da presença de 1-hidroxipireno na urina**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2016.
- BARNES, J. L. et al. Carcinogens and DNA damage. **Biochemical Society Transactions**, v. 46, n. 5, p. 1213–1224, 19 out. 2018.
- CARGNIN, R. S. et al. Investigation of Extraction and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solutions at Different Temperatures. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 6638, n. August, p. 1–10, 24 ago. 2017.
- CHANG, J. et al. A 60-year historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in lake sediment from Guangxi Province, Southern China. **Anthropocene**, v. 24, p. 51–60, dez. 2018.
- CLAUSSEN, L. E. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos, Níquel e Vanádio em frações ácidas, Básicas e neutras de asfaltos virgens e envelhecidos**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2017.
- COSTA, J. A. S. et al. A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 197–207, 2013.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia Líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2026–2033, 2009.

DE ARAÚJO, L. S. **Origens, Fontes, Distribuição Espaço-Temporal em sedimentos e bioacumulação de HPAs em *Ucides cordatus* nos estuários dos rios São Paulo e Jaguaripe, Baía de Todos os Santos, Bahia** Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2016.

DO CARMO, A. I. **Sorção e transporte reativo do naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

ELORDUY, I. et al. Optimization and Validation of Thermal Desorption Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, p. 1–10, 2018.

EPA ORD NCEA, I. Toxicological Review of Naphthalene (CAS No. 91-20-3). n. 91, 1998.

FRESCURA, L. M. et al. A Comparative Study Between High Density Polyethylene, Polyurethane Foam and Amberlite XAD-2 in the Removal of Different PAHs. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 2018.

GRANATO, D. et al. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in Food Science and Technology**, v. 72, n. December 2017, p. 83–90, 2018.

HAIR, J. F. et al. **MULTIVARIATE DATA ANALYSIS A Global Perspective.** 7^a ed. Porto Alegre, 2010;

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

HELIDA, M. M. et al. Evaluating chemical composition of *Butia capitata* pulp among various populations and locations using multivariate analysis. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 38, p. 1902–1910, 2017.

JAUMOT, J.; VIVES, M.; GARGALLO, R. Application of multivariate resolution methods to the study of biochemical and biophysical processes. **Analytical Biochemistry**, v. 327, n. 1, p. 1–13, 2004.

JAWITZ, J. W. et al. In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 3722–3729, 2000.

JIA, C.; BATTERMAN, S. A Critical Review of Naphthalene Sources and Exposures Relevant to Indoor and Outdoor Air. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 7, p. 2903–2939, 20 jul. 2010.

JIANG, Y. F. et al. Adsorption Kinetics , Equilibrium and Thermodynamics of Naphthalene onto Loess Soil. n. September, p. 423–429, 2017.

JIN, J. et al. Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater with magnesium oxide microspheres as a solid-phase extraction sorbent. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 2, p. 183–188, 2010.

JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J.; CADIMA, J. Principal component analysis : a review and

recent developments Subject Areas, 2016.

JR, C. F.; RODRIGUES, V. D. O.; EON, J. Principal component analysis of nexafs spectra for molybdenum speciation in hydrotreating catalysts, 2009.

KHARE, P.; BARUAH, B. P.; RAO, P. G. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: A novel approach. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3299–3305, 2011.

LAMICHHANE, S.; BAL KRISHNA, K. C.; SARUKKALIGE, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. **Chemosphere**, v. 148, p. 336–353, 2016.

LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de HPA na atmosfera.pdf. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 487–515, 1996.

LYCHE, J. L. et al. Reproductive and Developmental Toxicity of Phthalates. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 12, n. 4, p. 225–249, 28 ago. 2009.

MACDONALD, R. W.; HARNER, T.; FYFE, J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. **Science of the Total Environment**, v. 342, n. 1–3, p. 5–86, 2005.

MAHARAJH, D. O. W. M. . _Thermodynamics of Solution of Naphthalene in Various Water-Ethanol Mixtures□.pdf. v. 105, p. 71–78, 1986.

MANLY, B. F. J.; ALBERTO, J. A. N. **Métodos Estatísticos Multivariados: Uma Introdução - Bryan F. J. Manly, Jorge A. Navarro Alberto - Google Livros**. 4ª edição ed. [s.l: s.n.].

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

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

MENDES, G. P. **Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química : análises da fase sorvida , aquosa e vapor Gabriela Paupitz Mendes Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química : análises das fases sorvida , aquo**. 2018.

MOURA, J. F. **Avaliação sobre presença de Hidrocarbonetos Polícíclicos Aromáticos (HPAs) em formulações Farmacêuticas Injetáveis**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

MUEHLETHALER, C.; MASSONNET, G.; ESSEIVA, P. The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. **Forensic Science International**, v. 209, n. 1–3, p. 173–182, 2011.

NASCIMENTO, P. C. et al. Chemometric approach to assess the diene value in hydrogenated pyrolysis gasoline by voltammetry. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 89, n. 2, p. 97–101, 2007.

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.

PEREIRA, H. A. **Estudos multivariados de algumas propriedades termodinâmicas dos elementos terras raras**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2019.

PEREIRA, H. A. et al. A multivariate approach at the thermodynamic properties of rare earth elements. **Thermochimica Acta**, v. 678, n. June, p. 178315, ago. 2019.

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

POZO, K. et al. 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**, v. 134, p. 475–481, 2015.

RAJALAHTI, T.; KVALHEIM, O. M. Multivariate data analysis in pharmaceuticals: A tutorial review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 417, n. 1–2, p. 280–290, 2011.

RASHEED, A. et al. Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 1, p. 145–150, 2016.

SAAD, A. A. et al. Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposure on Sperm DNA in Idiopathic Male Infertility. **Journal of Health and Pollution**, v. 9, n. 21, p. 190309, mar. 2019.

SCHMIDT, P. **Determinação de compostos sulfurados em amostras de asfalto de petróleo empregando Cromatografia Líquida com detecção de Pulso-Amperométrica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

SCHNEIDER, V. M. **Análise multivariada aplicada no estudo de dentifrícios comercializados no Brasil**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

SILVA JUNIOR, F. V. **Estudo comparativo entre polietileno de alta densidade, espuma de poliuretano e amberlite XAD-2 na adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em meio aquoso**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

SLEEP, B. E.; MCCLURE, P. D. The effect of temperature on adsorption of organic compounds to soils. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 38, n. 1, p. 46–52, 2001.

SMOL, M.; WŁODARCZYK-MAKUŁA, M. The Effectiveness in the Removal of PAHs from Aqueous Solutions in Physical and Chemical Processes: A Review. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 37, n. 4, p. 292–313, ago. 2017.

SOUSA, C. L. R. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em água e material particulado em suspensão na Baía de Todos os Santos e Aratu**. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2016.

SOUSA NETO, V. O. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic**

metal ions for wastewater treatment Estudos de Molibdatos em condições extremas View project Effects of interfacial in superlattices View project In: **A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction**. [s.l: s.n.].

VALDERRAMA, C. et al. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 386–396, 2008.

VICINI, L.; ADRIANO, O.; SOUZA, M. Análise multivariada da teoria à prática. 2005.

WANG, J. et al. Adsorption of PAHs on the Sediments from the Yellow River Delta as a Function of Particle Size and Salinity. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 24, n. 2, p. 103–115, 17 fev. 2015.

WANG, J.; CHEN, Z.; CHEN, B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 9, p. 4817–4825, 2014.

YU, Y. X. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in animal-based foods from Shanghai: Bioaccessibility and dietary exposure. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 29, n. 9, p. 1465–1474, 2012.