

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

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS POR SUBSTRATOS SÓLIDOS –
ESTUDOS COM AMBERLITE XAD-2, POLIETILENO,
POLIURETANO, SÍLICA E FIBRA DE QUARTZO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fábio Vieira da Silva Junior

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS POR SUBSTRATOS SÓLIDOS – ESTUDOS
COM AMBERLITE XAD-2, POLIETILENO, POLIURETANO,
SÍLICA E FIBRA DE QUARTZO**

Fábio Vieira da Silva Junior

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

2013

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

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

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
POR SUBSTRATOS SÓLIDOS – ESTUDOS COM AMBERLITE XAD-2,
POLIETILENO, POLIURETANO, SÍLICA E FIBRA DE QUARTZO**

elaborada por
Fábio Vieira da Silva Junior

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento
(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa (UFSM)

Prof^a. Dr^a. Daiane Dias (FURG)

Santa Maria, 19 de setembro de 2013.

Dedico este trabalho aos meus pais Fábio Vieira da Silva e Terezinha Beatriz de Lima da Silva, meus modelos de dedicação e ética. Pelo amor, incentivo e apoio que sempre recebi.

E à minha namorada Marlei Veiga dos Santos por me encorajar a buscar esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, meus sinceros agradecimentos por sua orientação, apoio, paciência, por acreditar em mim, por seu exemplo profissional e por todas as suas contribuições para minha formação.

À Prof^a. Dra. Denise Bohrer, ao Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa e ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho pela assistência e contribuições durante o trabalho.

Aos colegas e amigos do LACHEM, pela convivência, conselhos e momentos de descontração que tivemos.

Aos meus pais e irmãos, por sempre me apoiarem em todas as etapas de minha vida.

Ao Alexandro Colin e à Lucielle Dresh, pela ajuda na parte experimental do trabalho e pela amizade construída.

Ao Luis Claussen, Carla Sant'Ana, Sandra Ribeiro e Luis Ferraz, pelas trocas de ideias, incentivo, e os bons momentos de descontração.

Agradeço especialmente à Marlei Veiga dos Santos, por seu exemplo de dedicação, seriedade e profissionalismo, obrigado por sua ajuda, incentivo, amor e paciência.

A todos os funcionários e professores que colaboraram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Ao CENPES/PETROBRAS, através do termo de cooperação PETROBRAS e UFSM, pelo financiamento desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade oferecida de realizar o curso de mestrado.

“Ninguém cruza nosso caminho por acaso e nós não entramos na vida de alguém sem nenhuma razão.”

(CHICO XAVIER)

RESUMO

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

REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR SUBSTRATOS SÓLIDOS – ESTUDOS COM AMBERLITE XAD-2, POLIETILENO, POLIURETANO, SÍLICA E FIBRA DE QUARTZO

Autor: Fábio Vieira da Silva Junior

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, 19 de setembro de 2013.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) fazem parte de uma classe de compostos caracterizados por terem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, assim como seus derivados nitrados e oxigenados, podem ser encontradas difundidas como componentes de misturas complexas no ambiente. Uma variedade de HPAs, que em muitos casos, mostram estruturas semelhantes, pode ser encontrada no meio ambiente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S EPA) listou 16 HPAs com base em seus perfis toxicológicos, como poluentes prioritários. No presente estudo, o desempenho do substrato de Amberlite XAD-2, polietileno de alta densidade, espuma de poliuretano, sílica gel e fibra de quartzo foram investigados como alternativa ao XAD-2 para remover HPAs a partir de soluções. O estudo da adsorção do naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno e criseno foi realizado em soluções aquosas através de experimentos em batelada, avaliando a influência das concentrações iniciais dos HPAs e substratos, tempo, temperatura e efeito do co-solvente. Espectrofotometria e cromatografia líquida com detecção por UV foram utilizados para avaliar o rendimento de remoção. Os resultados mostraram que os rendimentos são fortemente dependentes do substrato, bem como dos HPAs. Os HPAs foram mais rapidamente e quase totalmente removidos por espuma de poliuretano (exceto criseno e antraceno). O polietileno de alta densidade apresenta um comportamento semelhante ao de XAD-2. Entre os HPAs investigados, criseno apresentou um comportamento diferente, uma vez que os melhores adsorventes para este composto foram à sílica gel e a fibra de quartzo. Assim, os amostradores pessoais para HPAs devem ser preparados como uma mistura de adsorventes em vez de ter uma composição única.

Palavras chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, remoção, adsorção.

ABSTRACT

Master's Dissertation

Graduate Program in Chemistry

Federal University of Santa Maria

REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOLID SUBSTRATS – STUDIES WITH AMBERLITE XAD-2, POLYETHYLENE, POLYURETHANE, SILICA AND QUARTZ FIBER

Author: Fábio Vieira da Silva Junior

Adviser: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, September 19th, 2013

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of compounds characterized by having two or more condensed aromatic rings. These substances, as well as their nitrated and oxygenated derivatives, can be found widely spread as constituents of complex mixtures in the environment. A variety of PHAs, in many cases showing similar structures, can be found in the environment. The United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) has listed 16 PAHs based on their toxicological profiles, as priority pollutants. In the present study, the performance of the solid substrates Amberlite XAD-2, polyethylene, high-density polyurethane foam, silica gel and quartz fiber were investigated as alternative to XAD-2 to remove HPAs from solutions. The investigation of the adsorption of naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene and chrysene was conducted in aqueous solutions by batch experiments, considering the initial concentrations of substrates and PHAs, time, temperature and influence of cosolvency. Spectrophotometry and liquid chromatography with UV detection were used to assess the removal yield. The results showed that the yields of PAH strongly dependent on the substrate as well as the PHA. The PAHs were most quickly and almost totally (except chrysene and anthracene) removed by polyurethane foam. High density polyethylene behaves similarly to XAD-2. Among the investigated PHAs, chrysene showed a different behavior, since the best adsorbents for this compound were as silica gel and quartz fiber. Thus the personal samplers for PHAs must be prepared as a mix of adsorbents instead of having a unique composition.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, removal, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Síntese pirolítica de HPAs a partir do etano.	17
Figura 2: Estruturas dos 16 HPAs prioritários (US EPA).	19
Figura 3: Representação do Mecanismo de eliminação/ativação metabólica do B[a]P e a representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA.....	23
Figura 4: Amostradores: Hi – Volt, Denuder, Impactador em Cascata	25
Figura 5: Representação tubos de dessorção – (ORBO™, SUPELCO).....	26
Figura 6: Fenômeno da adsorção.....	29
Figura 7: Estrutura dos 7 HPAs estudados neste trabalho.	32
Figura 8: Esquema em batelada utilizado nos ensaios de remoção dos 7 HPAs para os substratos sólidos PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ.....	40
Figura 9: Espectros de absorção na região UV – Vis dos HPAs estudados. ...	47
Figura 10: Curva analítica dos HPAs. (a) em mg/L; (b) em µmol/L.....	48
Figura 11: Influência da quantidade de co-solvente na remoção dos HPAs por substratos sólidos:.....	51
Figura 12: Influência da massa de substrato sólido na remoção de HPAs (a) PEAD; (b) Si; (c) XAD-2.	52
Figura 13: Influência da temperatura na remoção de HPAs pelos substratos sólidos.	55
Figura 14: Percentagem de remoção individual de HPAs nos tempos de 15, 60, 120 e 180 min.....	58
Figura 15: Influência da concentração inicial na percentagem de remoção de HPAs por substratos sólidos.	63
Figura 16: Substratos com remoção superior a 90%.....	64
Figura 17: Capacidade de remoção em função da concentração inicial.....	69
Figura 18: : Cromatograma de separação dos HPAs detectados por UV no comprimento de onda 225 nm.....	70
Figura 19 : Cromatograma de separação dos HPAs detectados por UV no comprimento de onda 254 nm.....	70
Figura 20: Adsorvente de lapela.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos HPAs (retirado e adptado de: MANOLI e SAMARA, 1999).	21
Tabela 2: Limites de exposição ocupacional	23
Tabela 3: Informações sobre os HPAs utilizados.	33
Tabela 4: Composição química, e estrutura do PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ35	
Tabela 5: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em polietileno.	37
Tabela 6: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em amberlite XAD-2.	38
Tabela 7: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em espuma de poliuretano.	38
Tabela 8: Concentração das soluções de HPA preparadas para os ensaios de remoção em sílica gel.	39
Tabela 9: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em fibra de quartzo	39
Tabela 10: Gradiente de eluição dos HPAs para detecção UV.	43
Tabela 11: Valores de comprimento de onda de absorção máxima para os HPAs estudados.....	47
Tabela 12: Equações da reta dos 7 HPAs, e coeficiente de determinação	49
Tabela 13: Percentagens de remoção dos HPAs entre as cinco fases avaliadas. Tempo de agitação: 180 min; temperatura de 20 °C; 0,1g de massa de fase sólida; concentração dos HPAs 3 mg/L.....	64
Tabela 15: Percentagens de remoção da mistura dos quatro HPAs	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
π	Elétrons pi
ACE	Acenafteno
ACN	Acetonitrila
ACY	Acenaftileno
ANT	Antraceno
ATSDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doença (<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>).
B [a] P	Benzo[a]pireno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CHR	Criseno
EPU	Espuma de poliuretano
FQ	Fibra de quartzo
FLN	Fluoreno
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol/ água
NAP	Naftaleno
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PHE	Fenantreno
Si	Sílica-gel
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>).
UV-VIS	Região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético
XAD-2	Resina polimérica amberlite xad-2
PTFE	Politetrafluoretileno,teflon
OSHA	Administração de saúde e segurança ocupacional no trabalho (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO GERAL	16
2.1 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Formação e fontes de HPAs	17
3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários.....	18
3.3 Propriedades físico-químicas	19
3.4 Toxicidade e exposição ocupacional.....	22
3.4.1 Limites de exposição ocupacional	23
3.5 Amostragem e extração	24
3.6 Quantificação	27
3.7 A adsorção	28
3.7.1 Adsorção de HPAs	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Materiais.....	31
4.2 Instrumentação.....	31
4.3 Reagentes e Solventes	32
4.4 Limpeza do material	32
4.5 Preparo das soluções estoque.....	33
4.6 Preparo dos substratos sólidos usados na remoção dos HPAs	33
4.7 Preparo das soluções de trabalho.....	37
4.8 Ensaio de remoção.....	37
4.9 Avaliação cromatográfica	42
4.9.1 Condições cromatográficas	42
4.9.2 Eluição por gradiente e detecção UV	42
4.9.3 Ensaio de remoção	43

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Espectros de absorção.....	45
5.2 Curvas analíticas.....	48
5.3 Influência do co-solvente.....	50
5.4 Influência da massa do substrato sólido	52
5.5 Influência da temperatura.....	54
5.7 Influência da concentração inicial.....	61
5.8 Avaliação entre os adsorventes	64
5.9 Quantidade removida de HPA por unidade de massa de substrato (q)	68
5.10 Avaliação cromatográfica	70
5.10.1. Separação Cromatográfica dos HPAs	70
5.10.2 Resultados dos ensaios de remoção.....	71
6 PROPOSTA SUGERIDA PARA USO EM AMOSTRADORES DE LAPELA	72
7 CONCLUSÕES	73
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
9 REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são moléculas orgânicas estáveis constituídas por anéis aromáticos fundidos. Uma das suas principais fontes é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, tendo ampla distribuição ambiental. A complexidade e a composição das misturas de HPAs encontradas no meio ambiente dependem de suas fontes emissoras. Os HPAs são onipresentes no ar, água, solo e sedimentos, onde são encontrados em concentrações da ordem de ng ou µg, sendo um dos poluentes ambientais mais difundidos. Devido às suas propriedades físico-químicas, principalmente os HPAs de quatro ou mais anéis aromáticos, são difíceis de degradarem tendendo a se acumularem nos diferentes compartimentos ambientais (TRAN-DUC et al., 2010; COTTA et al., 2009; NETTO et al., 2000). Ao serem emitidos durante a combustão, os mais pesados são rapidamente condensados e adsorvidos em material particulado da ordem de sub-microns de tamanho, como por exemplo, adsorvidos pelas partículas de fuligem. Os mais voláteis permanecem por mais tempo na fase gasosa, e sua distribuição nesta fase é sensível às variações de temperatura, havendo desta forma diferentes razões de distribuição na fase gasosa e no material particulado. As partículas pequenas tem longo tempo de residência na atmosfera, podendo se estender por semanas, onde serão depositados pela chuva (via úmida), por processos de sedimentação e impactação inercial induzida (via seca) o que facilita a distribuição global destes compostos. (G. KISS et al., 1996; LOPES & ANDRADE, 1996).

Ao entrarem em contato com a água, devido sua baixa solubilidade, parte dos HPAs distribui-se pelo material particulado em suspensão onde posteriormente são adsorvidos e depositados nos sedimentos. Estes compostos por possuírem aromaticidade, hidrofobicidade e baixa pressão de vapor, agregam-se aos sedimentos marinhos e estuarinos que servem como depósitos para estes compostos (CETESB, 2001).

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

No ambiente urbano estes compostos são disseminados no ambiente, interno e externo e em ambientes ocupacionais. (NARDOCCI, 2010).

Comprovadamente os HPAs e seus derivados nitrogenados e oxigenados apresentam potências tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas ao homem. O benzo [a]pireno (B[a]P) é um representante dos HPAs que tem potencial de exercer os três efeitos nocivos. Estima-se que de cada 100.000 indivíduos expostos a uma concentração de 0,1 ng/m³ de B[a]P presente no ar, durante algum período de suas vidas, um possa vir desenvolver algum tipo de carcinoma (F.PERERA et al., 2005).

Estudos experimentais em animais mostram uma maior suscetibilidade à carcinogênese induzida por HPAs quando a exposição ocorre durante os períodos fetais e da infância, do que na idade adulta. Para humanos ainda não existem dados disponíveis relacionados à idade de maior suscetibilidade a carcinogênese por causa de HPAs (F.PERERA et al., 2005).

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

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR) encontrou nos Estados Unidos valores basais de alguns HPAs representativos, onde suas concentrações no ar variaram de 0,02 – 1,2 ng/m³, em áreas rurais, e de 0,15 – 19,3 ng/m³ em áreas urbanas (ASTDR, 1995).

No Brasil estudos sobre as concentrações de HPAs e/ou do B[a]P, demonstraram concentrações na ordem de 0,28 ng/m³ na área urbana de São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2003). Na região de Tubarão, Santa Catarina, os níveis médios de B[a]P encontrados foram de 8,61 – 20,30 ng/m³ (SANTOS et al., 2004), apontando as emissões veiculares como uma das principais fontes de emissão destes compostos.

Do ponto de vista ocupacional, como por exemplo, os trabalhadores envolvidos na preparação e aplicação do cimento asfáltico, correm um maior risco devido à exposição direta as emissões asfálticas que contêm HPAs. Ainda que não se tenham evidências consistentes de tais efeitos nocivos dos HPAs neste ambiente de trabalho, não se pode excluir o risco carcinogênico destes elementos nestes

locais (NIOSH, 2000). Dados relativos aos HPAs presentes em fumos de asfalto ainda são limitados, tendo em vista que as emissões asfálticas são dependentes de diversos fatores, onde pesquisas a serem desenvolvidas possam contribuir para um maior entendimento das questões relativas às emissões de HPAs advindas de materiais asfálticos (MOTTA, 2011).

Uma das formas de monitorar a exposição a estes compostos é através do uso de amostradores pessoais de lapela, colocados próximo das vias de respiração. Estes amostradores são tubos recheados com um material adsorvente, que após a amostragem são enviados para análise.

No presente trabalho investigou-se o substrato sólido adsorvente recomendado pelo NIOSH para uso em amostradores de lapela, e a utilização de outros materiais, economicamente viáveis e de fácil acesso que também possam vir a ser utilizados como material adsorvente nestes amostradores.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a remoção dos HPAs , sensíveis a detecção UV pelos substratos sólidos PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ usados como adsorventes.

2.1 Objetivos específicos

1- Avaliar a viabilidade do uso destes substratos em alternativa ao XAD-2 para fins de adsorção dos HPAs acenafteno, acenaftileno, antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno e naftaleno.

2- Realizar experimentos em batelada para avaliar a capacidade de adsorção em diferentes parâmetros físico- químicos.

3 - Verificar a hipótese de que os HPAs não adsorvem da mesma forma em diferentes materiais adsorventes.

4 - Sugerir uma composição de adsorventes para uso em amostradores de lapela.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Formação e fontes de HPAs

Os HPAs podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados na presença de pouco oxigênio. Pirólise e pirossintese são dois dos mecanismos que podem explicar a formação dos HPAs. Hidrocarbonetos pequenos formam HPAs por pirossíntese. Quando a temperatura excede 500 °C, as ligações C–H e C–C são quebradas originando radicais livres, que ao combinarem-se formam acetileno. O acetileno através de reações de condensação, forma as estruturas aromáticas que são resistentes à degradação térmica. A figura 1 ilustra a formação destes compostos a partir do etano (RAVINDRA et al., 2008).

Os hidrocarbonetos cíclicos são facilmente conduzidos à formação de HPAs. Os compostos insaturados são especialmente suscetíveis à formação de HPAs. Já os alcanos de cadeias maiores presentes em combustíveis e em material vegetal, formam HPAs pelo processo de pirólise (RAVINDRA et al., 2008).

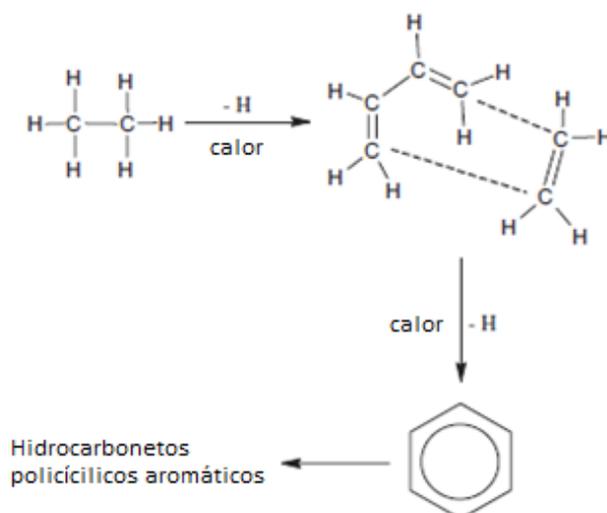


Figura 1: Síntese pirolítica de HPAs a partir do etano.
(adaptado de: RAVINDRA et al., 2008).

Os HPAs são emitidos por fontes naturais a antropogênicas. Como fontes naturais de emissão tem-se a queima espontânea de florestas, as emissões

vulcânicas, podendo também ser originados através de sínteses feitas por algumas bactérias, plantas e fungos. Mas são as fontes antropogênicas que representam o principal processo de emissão. São subprodutos resultantes da combustão incompleta de combustíveis, carvão, petróleo, lixo, madeira, substâncias orgânicas, polímeros, a fumaça de cigarro, os derramamentos de petróleo, a superfície de alimentos chumascados ou queimados, além de processos industriais como a produção do alumínio e gaseificação do coque (LAW e BISCAIO, 1994; LOPES e ANDRADE, 1996; MANOLI e SAMARA, 1999; NETTO et al., 2000; COTTA et al., 2009; TRAN-DUC et al., 2010).

Há uma relação que distingue os HPAs como podendo ser de fonte pirolítica ou petrogênica. De acordo com o número de anéis, os HPAs de maior massa molecular com 4, 5 e 6 anéis caracterizam-se como de origem predominantemente pirolítica, pois os processos cinéticos a altas temperaturas, como por exemplo, a combustão favorece a formação de HPAs mais pesados. Os de menor massa, com 2 e 3 anéis, são comumente caracterizados pela origem petrogênica podendo ser derivados diretamente do petróleo, que foi formado a partir de processos termodinâmicos a baixas temperaturas. (YUNKER et al., 2002; DE LUCA et al., 2005).

3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários

Devido à comprovada ação nociva destas substâncias a ATSDR listou 17 HPAs com base em seu perfil toxicológico, como sendo prioritários. Já a US EPA também considera tais HPAs como prioritários, com exceção do benzo [j] fluoranteno (RAVINDRA et al., 2008), sendo o B[a]P o de maior evidência devido ao seu poder carcinogênico (BAIRD, 2005; RAVIANDRA et al., 2008). A figura 2 apresenta os 16 HPAs preconizados pela Agência Ambiental Americana como poluentes prioritários.

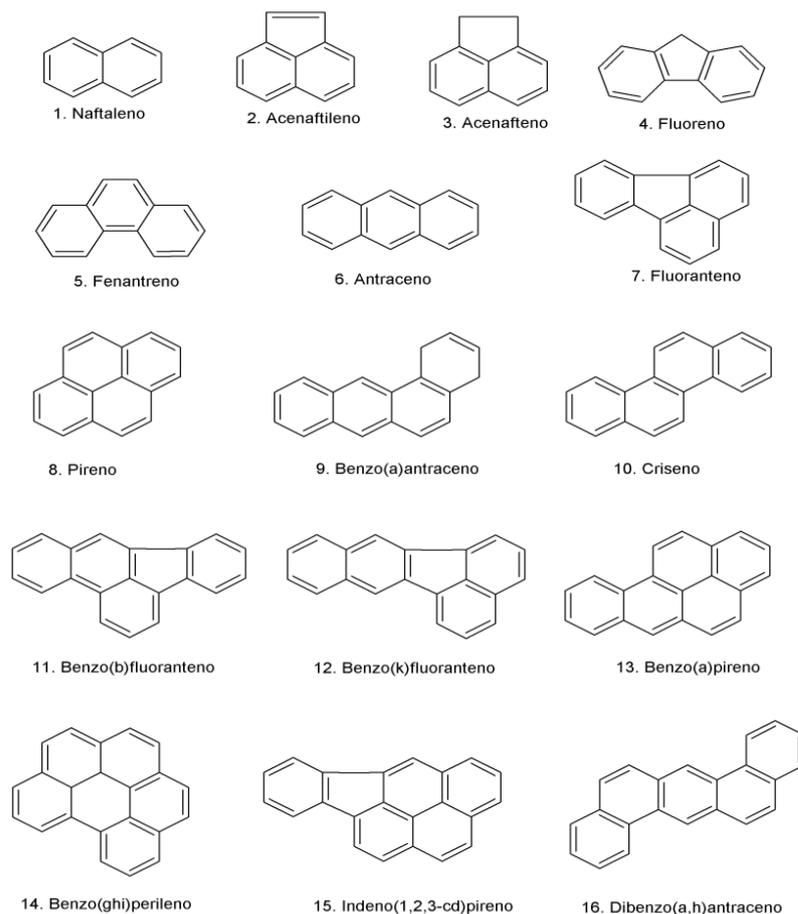


Figura 2: Estruturas dos 16 HPAs prioritários (US EPA).

3.3 Propriedades físico-químicas

Em temperatura ambiente os HPAs são sólidos, sua coloração pode ir do incolor ao amarelo e suas propriedades físico-químicas individuais são bastante variáveis (ASTDR, 1995).

São quimicamente inertes, mas podem sofrer degradação fotoquímica ou biológica (EHRHARDT et al., 1992).

As características comuns para esta classe de compostos são os pontos de fusão e ebulição elevados bem como baixas pressões de vapor. A solubilidade em água também é baixa, com exceção do naftaleno (32 mg/L) e tende a diminuir com o aumento da massa molecular destes compostos. Os HPAs são altamente lipofílicos,

com coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000 (WHO, 1998, 2003; NETTO et al., 2000).

Devido as suas propriedades semi-voláteis, conforme já descrito, alguns HPAs são altamente móveis em termos de deposição no meio ambiente, onde os processos de volatilização e re-volatilização contribuem para a distribuição entre ar, solo e corpos d'água, estando sujeitos ao transporte atmosférico por longas distâncias (WHO, 1998, 2003).

A pressão de vapor determina sua distribuição entre ar, água e solo. No que se refere à distribuição na atmosfera (gás e aerossol), a extensa faixa de pressão de vapor (da ordem de 10^{-7}) reflete no fato que na temperatura de 25°C o naftaleno é encontrado na fase de vapor, enquanto os HPAs de 5 ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos a material particulado atmosférico e os de 3 e 4 anéis (pressão de vapor intermediária) estão distribuídos em ambas as fases (LOPES e ANDRADE, 1996). Algumas propriedades físico-químicas, juntamente com o potencial carcinogênico dos 16 HPAs prioritários segundo US EPA são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos HPAs (retirado e adaptado de: MANOLI e SAMARA, 1999).

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

* IARC – International Agency for Research on Cancer; US EPA – U.S Environmental Protection Agency; 1 = carcinogênico para humanos; 2A = provável carcinogênico para humanos – limitada em humanos e suficiente em animais; 2B = possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = não é classificado como carcinogênico em humanos; NC = não consta.

3.4 Toxicidade e exposição ocupacional

A contaminação humana por HPAs pode ser através das vias de inalação, pele ou ingestão onde a exposição envolve sempre a mistura de HPAs tanto em situações de trabalho, lazer ou ambientais. A composição e a complexidade destas misturas dependem das fontes emissoras. Em geral as misturas envolvem uma grande variedade de HPAs e em diferentes níveis de concentração (WHO, 1998; NETTO et al., 2000).

As evidências de que as composições de HPAs são cancerígenas, tóxicas ou mutagênicas a seres humanos são demonstradas principalmente através de estudos das situações ocupacionais dos trabalhadores. Considera-se o início da química dos HPAs com o isolamento do B[a]P do carvão em 1931 e sua subsequente síntese no mesmo ano. Em 1933 após a confirmação como uma nova substância química, permitiu demonstrar que o B[a]P é um forte agente cancerígeno em animais. Em 1970 o B[a]P e outros HPAs são caracterizados como agentes cancerígenos de distribuição mundial, em ambientes respiráveis, como constituintes de aerossóis urbanos (LOPES e ANDRADE, 1996). Os tipos de câncer associados às misturas de HPAs são predominantemente os de pulmão e pele. Há relatos também de leucemia, câncer na boca e faringe (NIOSH, 2000).

Os HPAs não são mutagênicos diretos, precisam sofrer ativação metabólica antes de reagir com o DNA. A ativação se dá via formação de compostos hidrossolúveis, como a formação de epóxidos, seguidos de compostos polihidroxilados que por serem mais solúveis em água tem sua eliminação facilitada através da urina, onde um destes intermediários pode reagir com o DNA e formar um aduto, aumentando assim, as possibilidades de se desencadear um processo de tumoração (LOPES e ANDRADE, 1996, NETTO et al., 2000).

A figura 3 apresenta o mecanismo de eliminação/ativação metabólica do B[a]P e a representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA.

Os HPAs no ambiente podem ser transformados em nitro-HPAs e Oxi-HPAs, através de reações com óxidos de nitrogênio e/ou ácido nítrico. Os nitro-HPAs apresentam um alto grau mutagênico (NETTO et al., 2000).

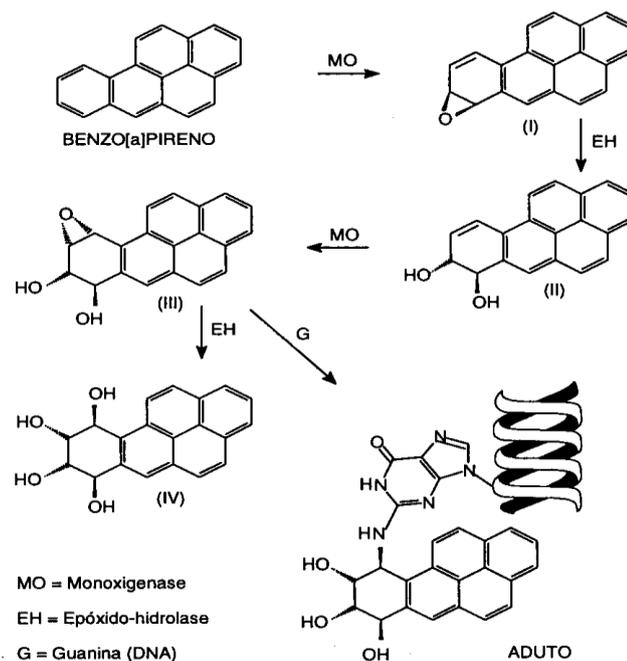


Figura 3: Representação do mecanismo de eliminação/ativação metabólica do B[a]P e a representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA (LOPES e ANDRADE, 1996).

3.4.1 Limites de exposição ocupacional

Com relação à legislação ocupacional são encontrados limites de exposição para o benzo [a] pireno, naftaleno, criseno e fenantreno, descritos na tabela 2.

Tabela 2: Limites de exposição ocupacional

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

OSHA: Occupational Safety and Health Administration, NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health, ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

Fonte: (NIOSH, Method 5515).

No Brasil, não existe legislação específica para HPAs, considera-se apenas os HPAs totais (Azevedo et al., 2013).

3.5 Amostragem e extração

Para determinar contaminantes orgânicos em níveis baixos de concentração, como por exemplo, os que ocorrem em amostras ambientais, as etapas descritas a seguir devem ser observadas: extração do(s) analito(s) da matriz; purificação dos extratos através da remoção dos interferentes (*clean-up*); pré-concentração dos extratos para ajustar as concentrações do(s) analito(s) ao nível de detecção dos equipamentos; identificação e quantificação do(s) contaminante(s) presentes nas amostras utilizando-se as técnicas instrumentais apropriadas (QUEIROZ et al., 2009).

Existe uma variedade de técnicas utilizadas para extração de HPAs de amostras ambientais e ocupacionais.

Para extração de HPAs de matrizes sólidas (solo, lodo e sedimentos) pode ser aplicada a extração com soxhlet, extração com solvente e agitação ultra-sônica, extração acelerada com solvente, extração com fluido supercrítico e a extração por microondas (SHU et al., 2003; MERINO; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2002; SHU; LAI, 2001). A extração em solução aquosa utiliza-se de métodos propostos pela US EPA ou “Standard Methods”, onde é recomendada a extração líquido - líquido (ELL), seguida de pré-purificação (“clean-up”) com sílica. A extração em fase sólida (SPE) vem se tornando alternativa a ELL, devido à praticidade do processo que utiliza pequenos volumes de solventes, requer pouca manipulação da amostra, além de extrair, concentrar e pré-purificar os analitos contribuindo para redução do tempo de análise (NETO, 2003; LANÇAS, 2004 apud CAVALCANTE et al., 2007).

A adsorção, devido seu alto desempenho provou ser uma das técnicas mais atraentes para remover HPAs de soluções aquosas (Shi et al., 2013).

Os HPAs encontrados no ar como vapor ou adsorvidos no material particulado atmosférico devem ser coletados, extraídos e posteriormente analisados. O material particulado atmosférico geralmente é coletado do ar por meio de amostradores do tipo *Hi-Vol*, Figura 4 (a) de grande volume, por meio de sucção. O sistema utiliza um filtro para retenção do material particulado e um sólido adsorvente para reter os componentes da fase de vapor. Pode-se utilizar também um sistema de difusão em tubos de vidro chamado de *denuder*, figura 4 (b). O material particulado e os compostos na fase de vapor, passam através de um sistema de tubos cilíndricos

com a parede interna revestida com um sólido adsorvente ou um líquido de alto ponto de ebulição, as moléculas do vapor são removidas das correntes de ar por difusão. O material particulado difunde-se mais lentamente, passa através do *denuder* e então é retido pelo filtro. Existem também os amostradores de pequeno volume ou o do tipo impactador em cascata, figura 4 (c) (LOPES E ANDRADE, 1996; CRISTALE et al., 2008).

Os filtros utilizados são de material inerte como, por exemplo, fibra de vidro ou quartzo, poliestireno, entre outros, como adsorvente utiliza-se a espuma de poliuretano, Tenax, Porapak, XAD-2, entre outros (LOPES E ANDRADE, 1996; CRISTALE et al., 2008).

Posteriormente os filtros são submetidos à extração por *soxhlet*, extração ultrasônica, microondas, fluido supercrítico ou fluido pressurizado (PEREIRA et al, 2001).

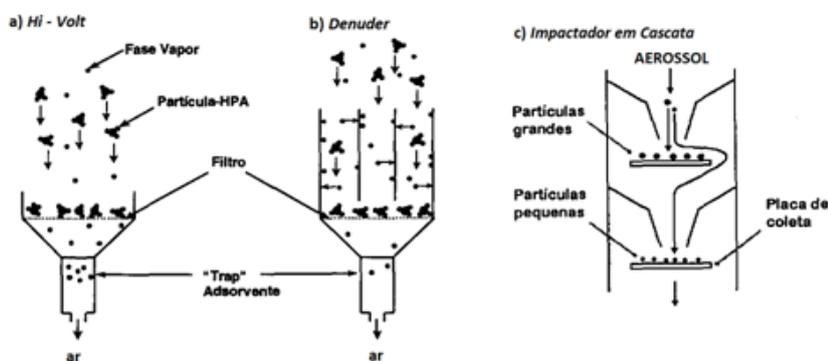


Figura 4: Amostradores: Hi – Volt, Denuder, Impactador em Cascata
(a) Hi-Volt e (b) Denuder, (c) Impactador em Cascata, corte plano vertical. (Adaptado - LOPES e ANDRADE, 1996).

A amostragem a potenciais riscos de exposição aos HPAs no ambiente ocupacional, como as que ocorrem nas empresas de fundições, produção de alumínio, processamento e uso de carvão, com os trabalhadores de asfalto, dentre outras, e também no ambiente não ocupacional como, por exemplo, a inalação passiva da fumaça de cigarro, o preparo de alimentos assados e defumados o monitoramento pode ser feito através da utilização de biomarcadores. Entretanto são observadas grandes variações entre os indivíduos expostos possivelmente devido a

taxas individuais de biotransformação destes compostos (WHO,1998; HUANG et al., 2007; IARC, 2006).

Este monitoramento também pode ser feito com o uso dos chamados dosímetros passivos ou amostradores ativos que utilizam bombas de vazão regulável. Estes são recipientes que contêm uma determinada quantidade de material adsorvente, geralmente fixado na lapela dos uniformes dos trabalhadores, onde após um determinado período de uso são enviados para a análise do conteúdo. O NIOSH recomenda o uso de tubos recheados com material adsorvente, comercialmente chamado de ORBO™ 43, usados para coleta de amostra pessoal.

ORBO™ 43 são tubos que podem ser de vidro ou PVC, figura 5, recheados com aproximadamente 0,1 grama da resina polimérica amberltie XAD-2 com tamanho de partícula 20 – 60 mesh ou equivalente. O tubo é ligado a uma bomba de amostragem pessoal capaz de operar a uma vazão de 2 L / min, durante oito horas. Este sistema de amostragem também utiliza um pré-filtro de PTFE de 37 mm de diâmetro. Após a amostragem os tubos de ORBO™ 43 são eluídos com acetonitrila ou diclorometano e realizada a análise por cromatografia (NIOSH 5506, 1994; POSNIAK, 2005).

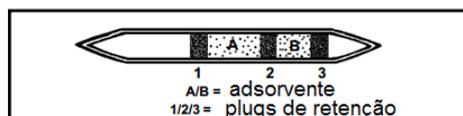


Figura 5: Representação tubos de dessorção – (ORBO™, SUPELCO).

Também podem ser avaliadas amostras de limpeza de pele dos trabalhadores. Em 2000, um estudo realizado pelo NIOSH apresentou uma ampla relação de HPAs, após a retirada de amostras de limpeza de pele dos trabalhadores em pavimentação de ruas, aplicadores de mantas de asfalto em telhados e que operam tanques na transferência de asfalto para caminhões (LOPES, 2008).

3.6 Quantificação

A variabilidade da composição das misturas de HPAs, aliada a complexidade das amostras ambientais e ocupacionais e os diferentes níveis de concentração encontrados, exigem a utilização e o desenvolvimento de métodos seletivos e de elevada sensibilidade (NETTO, 2000).

As metodologias analíticas empregadas para a quantificação de HPAs são geralmente métodos cromatográficos e espectroscópicos (LOPES e ANDRADE, 1996).

Rotineiramente os HPAs são analisados pelas técnicas de cromatografia a gás (CG) e cromatografia líquida (CL). Geralmente estas técnicas usam como referência os métodos estabelecidos pelo NIOSH para determinação de HPAs

Os métodos preconizados pelo NIOSH são a cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de ultravioleta e fluorescência (NIOSH - METHOD 5506), e a cromatografia a gás com detector de ionização em chama - (FID) (NIOSH - METHOD 5515). No método 5506 os HPAs (acenaftileno, acenafteno, antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno e naftaleno) são determinados por detecção UV, os HPAs (benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a,h] antraceno, benzo [ghi] perileno, indeno [1,2,3-cd] pireno e pireno) são determinados por fluorescência.

Para matrizes complexas como o asfalto que contém misturas com isômeros de HPAs e de outros compostos alquilados, as limitações dos métodos 5506 e 5515 requerem um método de maior sensibilidade e resolução como a cromatografia gasosa com detecção de massas (CG/MS) que pode ser utilizada para confirmar a identidade dos HPAs (NIOSH, 2000).

O método NIOSH deve ser adequado às condições de cada laboratório e dos instrumentos de análise, pois o método apresenta as indicações genéricas, recomendando que os usuários realizem as otimizações e validações de acordo com as condições de amostragem.

A US EPA através dos métodos 610 (EPA METHOD 610) para CL e o método 625 (EPA METHOD 625) para CG/MS também recomenda o uso das técnicas cromatografias para a identificação e quantificação de HPAs.

3.7 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa no qual um ou mais constituintes de uma fase gasosa ou líquida são transferidos para uma fase sólida. Os componentes transferidos são chamados de adsorbatos, e a fase sólida é chamada de adsorvente. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, as moléculas da fase fluída são atraídas para a zona interfacial. A remoção das moléculas da partir da superfície é chamada de dessorção (RUTHVEN, 1984; MASEL, 1996 apud CARPINÉ, 2011; IUPAC, 1995).

Baseado na natureza das forças de interação entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente a adsorção pode ser do tipo física ou química. A adsorção física ou fisiossorção é a que constitui a maioria dos processos de separação e purificação, é sempre reversível, exotérmica e normalmente se observa a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. As forças que atuam na adsorção física, normalmente são as de repulsão e dispersão de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização. As interações eletrostáticas estão presentes somente nos adsorventes de estrutura iônica. A energia liberada é relativamente baixa, uma vez que as moléculas são fracamente unidas à superfície. O equilíbrio é atingido rapidamente, sendo considerada da mesma ordem da entalpia de condensação (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990 apud CARPINÉ, 2011; VALENCIA, 2007).

Na adsorção química ou quimiossorção as moléculas do adsorbato reagem quimicamente com a superfície do adsorvente. Nesse fenômeno de superfície, os orbitais dos elétrons de ligação entre as moléculas e o sólido adsorvente são reordenados como ocorre numa reação química. Na quimiossorção ocorre à formação de uma única camada sobre a superfície do sólido, é irreversível e a energia liberada é da grandeza dos calores de reação (RUTHVEN, 1984 apud CARPINÉ, 2011; DOMINGUES, 2005). A figura 6 ilustra o fenômeno de adsorção:

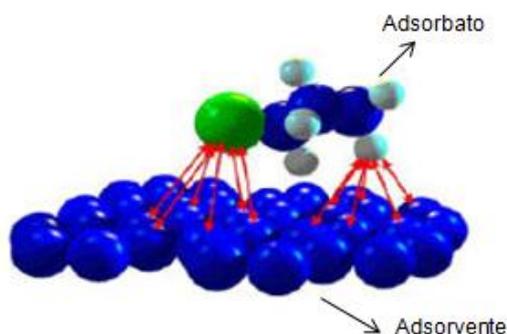


Figura 6: Fenômeno da adsorção
Adaptado: (LUS, 2006).

Muitos são os fatores que influem na capacidade de adsorção de um determinado adsorvente. Fatores como a área superficial, as propriedades do adsorbato e adsorvente, a temperatura do sistema, o pH, e a agitação podem ser considerados como os fatores principais para adsorção de um líquido sobre um sólido (HAGHSERESHT, 2002).

3.7.1 Adsorção de HPAs

Devido à elevada hidrofobicidade, os HPAs apresentam certa facilidade de adsorção em material particulado. A adsorção de HPAs sobre determinados materiais é normalmente avaliada por estudos de adsorção em escala laboratorial, podendo ser posteriormente aplicada em escala industrial e/ou ambiental. Na literatura são encontrados estudos de adsorção de HPAs em diferentes materiais usados como adsorventes, envolvendo matrizes como, por exemplo, água, diesel, ar, solos e efluentes industriais, onde as técnicas de remoção em fase sólida têm sido aplicadas com relativo sucesso.

As técnicas envolvem os modos de remoção em colunas empacotadas ou em batelada, sendo a batelada bastante utilizada, na condução de ensaios para investigar os mecanismos de remoção e os efeitos de temperatura, co-solvente, quantidade de material adsorvente, concentração do analito, dentre outros.

A adsorção de HPAs em materiais adsorventes é atribuída predominantemente a interações hidrofóbicas dos HPAs na interface sólido / solução

aquosa (DMITRIENKO E GURARIY, 1999; COSTA et al, 2012; MASTRAL, et al, 2002).

Dentre os diversos sólidos usados como adsorventes, o carvão ativado é frequentemente encontrado na literatura, apresentando boa eficiência na remoção de HPAs. Além do carvão ativado, outros materiais utilizados na remoção de HPAs de matrizes aquosas e do ar são a sílica (VIDAL et al, 2011), polietileno (FRIES e ZARFL, 2012), poliestireno (FARD et al, 2012), espuma de poliuretano (DMITRIENKO et al, 2002), casca de coco e bagaço de cana (CRISAFULLY et al, 2007), sílica-gel (HALL et al, 2009), amberlite XAD-2 (OLIVELLA, 2006), terra diatomáceas (NAKAMURA et al, 2007), amberlite XAD(-2, -4 e -16)(LEE et al, 2004), leonardita (TORUNO et al, 2007), fibra de quartzo (VASCONCELLOS et al, 1998), dentre outros tem sido utilizados para remover estes poluentes prioritários.

Percebe-se a utilização de diferentes materiais, todos com prováveis vantagens e limitações. A ampla literatura parece indicar que ainda persiste a necessidade de se avaliar ou desenvolver materiais adsorventes acessíveis e de baixo custo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Vidraria de uso comum em laboratório (béquer, frasco de vidro com tampa de rocas, pipeta, balão volumétrico, funil).
- Micropipetas de 10 – 100 μL ; 100 – 1000 μL . (Digipet).
- Papel filtro qualitativo (J. Prolab) com diâmetro de 12,5 cm, gramatura 80g/m², espessura 205 μm , poros 14 μm .
- Membrana de Filtração de celulose modificada (Sartorius Stedim) tamanho do poro 0,45 μm .
- Pipeta de Pasteur.

4.2 Instrumentação

- Espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 16.
- Cubetas de quartzo, caminho óptico de 10 mm, volume de 3,5 mL.
- Sistema de filtração Sartórios.
- Bomba de vácuo (Prismatec) modelo 131.
- Balança analítica Sartorius com 4 casas de precisão.
- Sistema de purificação de água Milli – Q Millipore (18,2 M Ω cm).
- Estufa elétrica (Biomatic).
- Agitador mecânico (tipo: THYS1, n° 69134 – 50Hz, ILM Labor, Alemanha).
- Cromatógrafo líquido – KNAUER , modelo WellChrom equipado com bomba quaternária, injetor manual com alça de amostragem de 20 μL .
- Detector UV de arranjo de diodos – KANAUER.
- Coluna analítica Agilent Pursuit PAH 100 x 4, 6 mm – Agilent Technologies.
- Ultra-som (Thornton), potência 200 W.

4.3 Reagentes e Solventes

- Resina de estireno divinilbenzeno (XAD-2) 20- 60 mesh (SUPELCO).
- Silica gel 70-230 mesh para cromatografia (Sorblin).
- Polietileno de alta densidade (ALDRICH).
- Espuma de poliuretano comercial (Scotch Brite 3M).
- Filtros de fibra de quartzo, discos de 37 mm (Whatman - GE).
- Acetonitrila grau HPLC (Vetec, Brasil).
- Metanol grau HPLC (Vetec, Brasil).
- Padrões dos HPAs: Acenafteno (ACE, SUPELCO), Acenaftileno(ACY, SUPELCO), Antraceno(ANT, ALDRICH), Criseno(CHRY, SUPELCO), Fenantreno(PHE, SUPELCO), Fluoreno (FLU, SUPELCO), Naftaleno(NAP, SUPELCO). As estruturas dos HPAs estão apresentadas na figura 7.

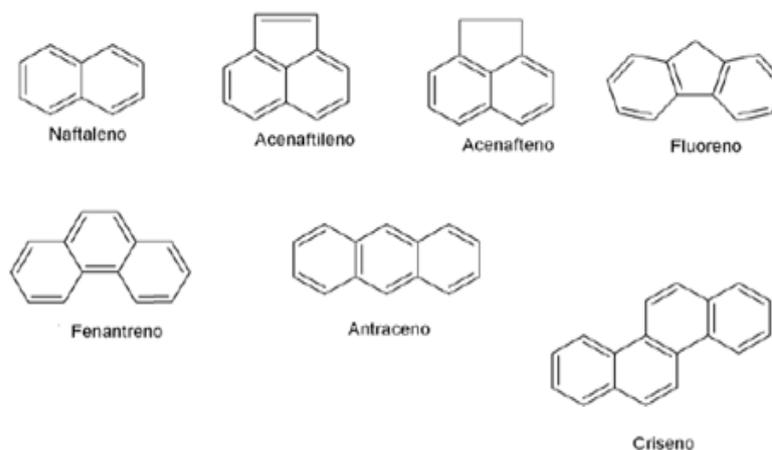


Figura 7: Estrutura dos 7 HPAs estudados neste trabalho.

4.4 Limpeza do material

A vidraria utilizada para o preparo e armazenamento das soluções permaneceu em contato com uma solução de Extran 2% por um período de 24 horas. Após este período o material foi lavado com água ultrapura em abundância.

4.5 Preparo das soluções estoque

As soluções analíticas estoques foram preparadas individualmente através da dissolução dos respectivos padrões em metanol.

Na tabela 3 estão listados os 7 HPAs usados, onde são descritos seus fornecedores, pureza, massa molar, a massa usada para o preparo das soluções analíticas estoque, concentração e volume final.

Tabela 3: Informações sobre os HPAs utilizados.

HPAs	Pureza	Fornecedores	Massa (g/mol)	Massa (g)	Vol (mL)	Concentração (g/L)
Acenafteno	99,9%	Supelco	154,21	0,005	50	0,100
Acenaftileno	99,9%	Supelco	152,20	0,050	50	1,012
Antraceno	99,0%	Aldirch	178,23	0,055	50	1,100
Criseno	98,4%	Supelco	228,29	0,005	50	0,100
Fenantreno	99,1%	Supelco	178,23	0,025	50	0,500
Fluoreno	98,7%	Supelco	166,22	0,025	50	0,500
Naftaleno	99,9%	Supelco	128,17	0,025	50	0,500

As soluções foram armazenadas em recipiente de vidro envolto com papel alumínio e em frascos de vidro âmbar, armazenadas em temperatura de 4°C.

4.6 Preparo dos substratos sólidos usados na remoção dos HPAs

PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ foram preparados e armazenados para posterior uso nos ensaios de remoção conforme procedimento descrito abaixo:

- XAD-2: Lavagem para eliminação de impurezas com água ultrapura, metanol e novamente água ultrapura, cada etapa seguida de agitação e posterior repouso por um período mínimo de 15 minutos. Na sequência o polímero foi armazenado úmido no recipiente de origem a uma temperatura de 4 °C (SIGMA-ALDRICH).

- PEAD: Adotou-se o mesmo procedimento de lavagem utilizado para o XAD-2. Após o adsorvente foi levado à estufa em temperatura de 40 °C até completa secagem sendo, armazenado no recipiente de origem a temperatura ambiente.

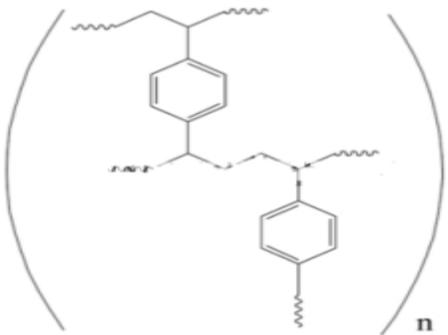
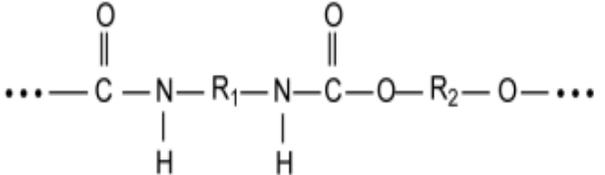
- EPU: A EPU foi obtida preparada a partir de uma esponja doméstica utilizada para a limpeza. A parte verde da esponja foi retirada e a parte amarela correspondente ao EPU foi imersa em etanol e triturada com o auxílio de um liquidificador. Depois de separada do etanol, a EPU triturada foi seca em estufa a uma temperatura de aproximadamente 40 °C e armazenada em um recipiente a temperatura ambiente.

- Si: A sílica gel foi ativada por aquecimento em estufa a uma temperatura de 130 °C durante 4 horas. Após foi armazenada em seu recipiente de origem que foi colocado em um dessecador.

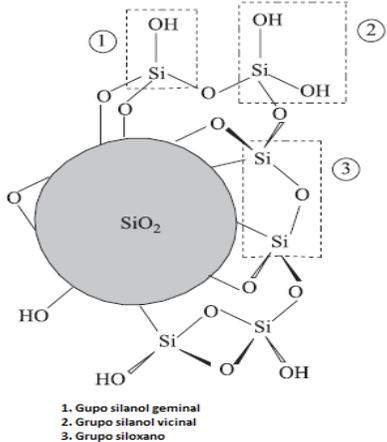
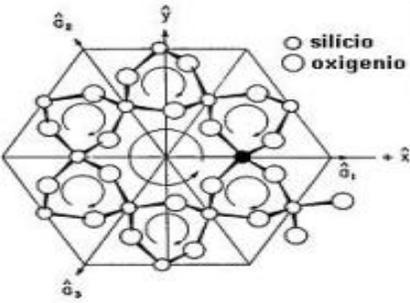
- FQ: Não foi realizado nenhum procedimento de ativação ou pré – tratamento antes do uso.

A tabela 4 apresenta a composição química, e as estrutura dos substratos sólidos PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ.

Tabela 4: Composição química, e estrutura do PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ

Substrato	Composição química	Tamanho Partícula (mesh)	Tamanho Poro (Å)	Área de superfície (m ² g ⁻¹)	Estrutura
PEAD ^a	Polímero de etileno	≅ 80	n.d	n.d	
XAD-2 ^a	Copolímero de estireno-divinilbenzeno	20-60	90	300	
EPU ^b	Policondensação de isocianatos com polióis(glicóis, trióis, poliéteres ou poliésteres).	-	-	-	

Continuação tabela 4

Sí -Gel ^c	<p>SiO₂: 90 – 99%</p> <p>Na₂O: 0,01 – 0,2</p> <p>Al₂O₃: 0,01 – 0,2</p>	70 -230	-	-	 <p>1. Grupo silanol geminal 2. Grupo silanol vicinal 3. Grupo siloxano</p>
FQ ^d	SiO ₂ de alta pureza	-	-	-	 <p>○ silicio ○ oxigenio</p>

^a Sigma Aldrich, 1997.

^b Mori e Cassella, 2009.

^c Sorbline Adsorbentes Tecnologia Ltda; Prado e Faria, 2005.

^d Guzzo, 2008.

4.7 Preparo das soluções de trabalho

Todas as soluções aquosas de trabalho dos HPAs foram preparadas a partir da diluição das soluções estoque em balão de 25 mL a 10 % de acetonitrila.

4.8 Ensaios de remoção

Antes de proceder aos ensaios de remoção em batelada foram obtidos os espectros de absorção UV – Vis, faixa espectral (190 – 400 nm) das soluções de trabalho preparadas conforme as tabelas 4 – 8.

Para a obtenção dos espectros utilizou-se espectrofotômetro Perkin Elmer lambda 16. Foram usadas cubetas de quartzo, de caminho óptico de 1 cm, realizou-se varredura de 190 a 400 nm, lâmpada de deutério foi a fonte utilizada. Em todas as medidas usou-se água ultrapura a 10% de acentonitrila como branco. A temperatura do laboratório foi controlada a 20 °C.

Tabela 5: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em polietileno.

PEAD							
HPA Conc.	NAP (mg/L)	ACY (mg/L)	ACE (mg/L)	FLN (mg/L)	PHE (mg/L)	ANT (mg/L)	CHR (mg/L)
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	0,50	1,00
	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00
	2,00	3,00	2,00	3,00	2,00	2,00	3,00
	3,00	4,00	3,00	4,00	3,00	3,00	4,00
	4,00	5,00	4,00	5,00	4,00	4,00	5,00
	5,00	6,00	5,00	6,00	5,00	5,00	6,00
	6,00	7,00	6,00	7,00	6,00	6,00	7,00
	7,00		7,00		7,00	7,00	

Tabela 6: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em amberlite XAD-2.

XAD-2							
HPA Conc.	NAP (mg/L)	ACY (mg/L)	ACE (mg/L)	FLN (mg/L)	PHE (mg/L)	ANT (mg/L)	CHR (mg/L)
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,00	0,50	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50
	3,00	1,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00
	4,00	2,00	3,00	3,00	2,00	3,00	2,00
	5,00	3,00	4,00	4,00	3,00	6,00	3,00
		4,00	5,00	5,00	4,00	7,00	4,00
		5,00	6,00	6,00	5,00		5,00
		6,00	7,00	7,00	6,00		6,00
		7,00			7,00		7,00

Tabela 7: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em espuma de poliuretano.

EPU							
HPA Conc.	NAP (mg/L)	ACY (mg/L)	ACE (mg/L)	FLN (mg/L)	PHE (mg/L)	ANT (mg/L)	CHR (mg/L)
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,50	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50
	1,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00
	2,00	3,00	3,00	3,00	2,00	2,00	2,00
	3,00	4,00	4,00	4,00	3,00	3,00	3,00
	4,00	5,00	5,00	5,00	4,00	4,00	4,00
	5,00	6,00	6,00	6,00	5,00	5,00	5,00
	6,00	7,00	7,00	7,00	6,00	6,00	6,00
	7,00				7,00	7,00	7,00

Tabela 8: Concentração das soluções de HPA preparadas para os ensaios de remoção em sílica gel.

Si							
HPA Conc	NAP (mg/L)	ACY (mg/L)	ACE (mg/L)	FLN (mg/L)	PHE (mg/L)	ANT (mg/L)	CHR (mg/L)
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	1,00
	2,00	3,00	3,00	2,00	1,00	1,00	2,00
	3,00	6,00	6,00	3,00	2,00	2,00	3,00
	4,00	7,00	7,00	4,00	3,00	3,00	4,00
				5,00	4,00	4,00	5,00
				6,00	5,00	5,00	6,00
				7,00	6,00		7,00
					7,00		

Tabela 9: Concentração das soluções de cada HPA preparadas para os ensaios de remoção em fibra de quartzo

FQ							
HPA Conc	NAP (mg/L)	ACY (mg/L)	ACE (mg/L)	FLN (mg/L)	PHE (mg/L)	ANT (mg/L)	CHR (mg/L)
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00

As variações de concentração apresentadas nas tabelas 4 - 8 ocorreram em virtude das diferenças nas eficiências de remoção entre os cinco substratos sólidos, que foram avaliadas em um ensaio preliminar.

Os experimentos em batelada foram realizados à temperatura ambiente do laboratório ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), em frasco de vidro de 100 mL com tampa de rosca onde em cada frasco foi adicionada uma massa de (0,5 ou $0,1 \pm 0,01\text{g}$) dos substratos sólidos. Após adicionou-se nos respectivos frascos o volume de 25 mL das soluções preparadas. O tempo de adsorção foi estabelecido para intervalos de 15, 60, 120 e 180 minutos. Ao final de cada tempo, as soluções foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (retenção do PEAD, XAD-2 e EPU) e por membrana de celulose modificada $0,45 \mu\text{m}$, através do sistema de filtração Sartorius acoplado a uma bomba de vácuo (retenção da Si e FQ) e posterior análise por

espectrofotometria UV – Vis. O esquema dos ensaios de remoção é representado na figura 8.

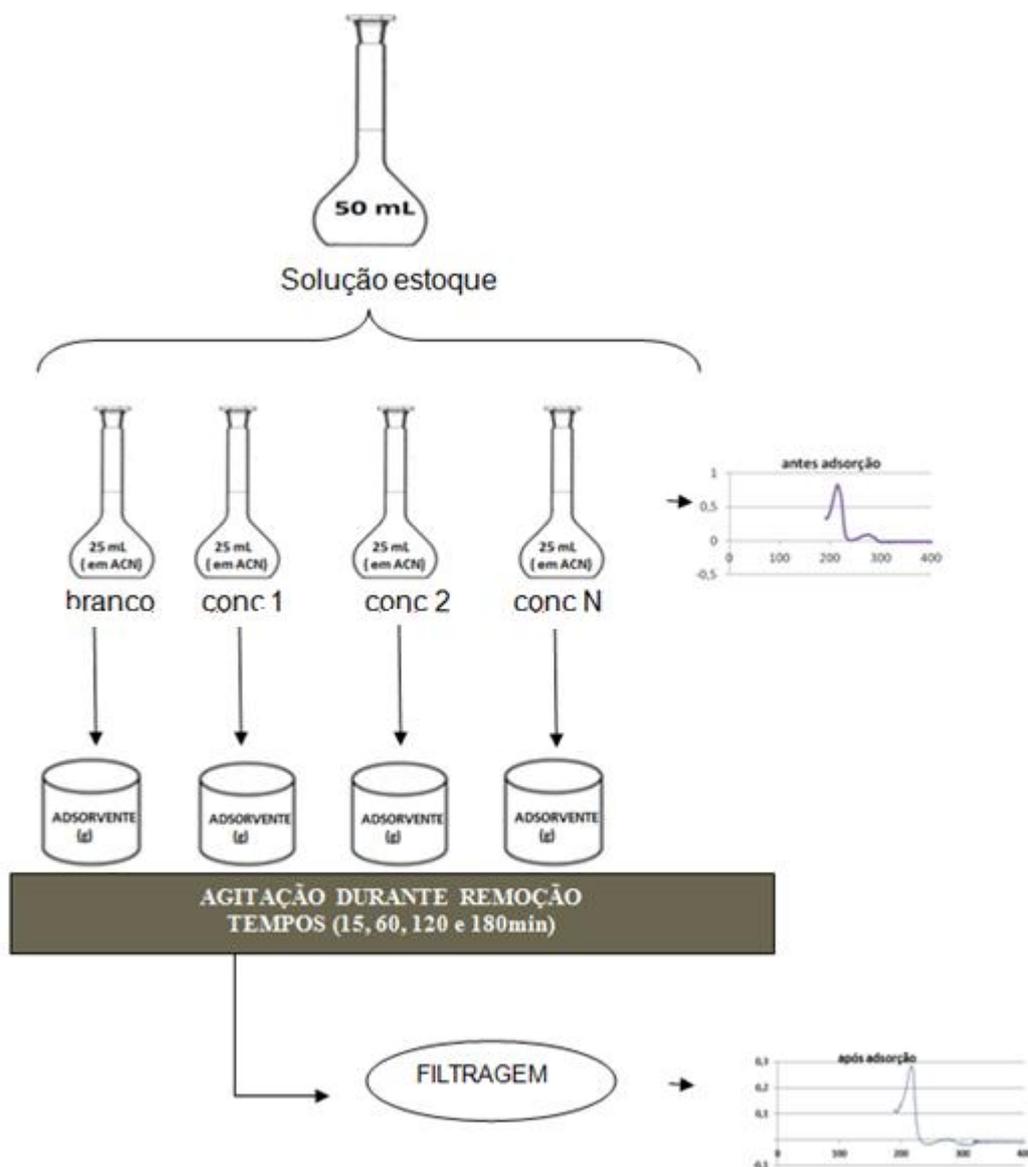


Figura 8: Esquema em batelada utilizado nos ensaios de remoção dos 7 HPAs para os substratos sólidos PEAD, XAD-2, EPU, Si e FQ.

Considerou-se a quantidade de HPAs removidos da solução como sendo a diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração presente na solução após os tempos de adsorção conforme descrito anteriormente, e de acordo com a equação 1:

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

Equação 1

q : quantidade de HPA removida ou capacidade de remoção (mg de HPA . g fase sólida⁻¹)
 Ci: concentração inicial do HPA (solução de trabalho mg /L).
 Cf: concentração final do HPA em solução após remoção (mg /L).
 V: volume da solução (L).
 m: massa de substrato sólido (g).

A concentração final (Cf) das soluções após a remoção, pode ser obtida a partir da curva padrão (Absorvância vs Concentração) das concentrações conhecidas das soluções de trabalho(Ci), sendo realizada por espectrofotometria na faixa do UV – Vis. As absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de máxima absorção. Os resultados experimentais foram então determinados com base nos valores obtidos de absorvância e da curva padrão.

A partir da equação 2, foi possível determinar a eficiência da remoção dos adsorventes nos diferentes experimentos realizados.

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

Equação 2

R(%) = eficiência de remoção ou percentagem de remoção
 Ci: concentração inicial do HPA (solução de trabalho mg /L).
 Cf: concentração final do HPA em solução após remoção (mg /L).

4.9 Avaliação cromatográfica

Para a avaliação da eficiência de remoção das fases sólidas frente à mistura de HPAs, utilizou-se um cromatógrafo líquido (Knauer) equipado com bomba quaternária e detector de arranjo de diodos. A coluna cromatográfica utilizada foi de fase reversa (Pursuit PAH 100 x 4,6 mm- Agilent Technologies).

Estes testes tinham por objetivo obter uma previsão do comportamento dos adsorventes frente a misturas de HPAs.

4.9.1 Condições cromatográficas

As condições foram adaptadas a partir do método NIOSH 5506.

4.9.2 Eluição por gradiente e detecção UV

O gradiente utilizado está representado na tabela 10, iniciou na concentração de 70% de água/acetonitrila (75:25 v/v) e 30% de acetonitrila pura, com aumento contínuo na concentração de acetonitrila até atingir 100% em 10 minutos, após permaneceu 1 minuto nesta condição e retornou a condição inicial. Entre cada determinação utilizou-se o tempo de 10 minutos para o reequilíbrio da coluna. Com este gradiente obteve-se boa separação dos HPAs.

Tabela 10: Gradiente de eluição dos HPAs para detecção UV.

Eluente	Tempo				
	0 min.	10 min.	11 min	12 min	22 min.
água/acetonitrila (75:25 v/v)	70%	0	0	70%	70%
acetonitrila	30%	100%	100%	30%	30%
	Gradiente contínuo			reequilíbrio	

4.9.3 Ensaio de remoção

O ensaio foi realizado usando-se soluções mistas dos HPAs, acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno. Foram realizados ensaios para cada um dos substratos sólidos. Uma massa de 0,1 grama de fase sólida foi colocada em contato com uma solução mista dos HPAs de 25 mL a 10 % de acetonitrila, a concentração de cada HPA na solução mista foi de 2 mg/L. As soluções foram agitadas por 15 e 180 minutos a temperatura de 20 °C, ao final dos tempos estipulados uma alíquota foi retirada para realização da medida cromatográfica (conforme item 4.9.2).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

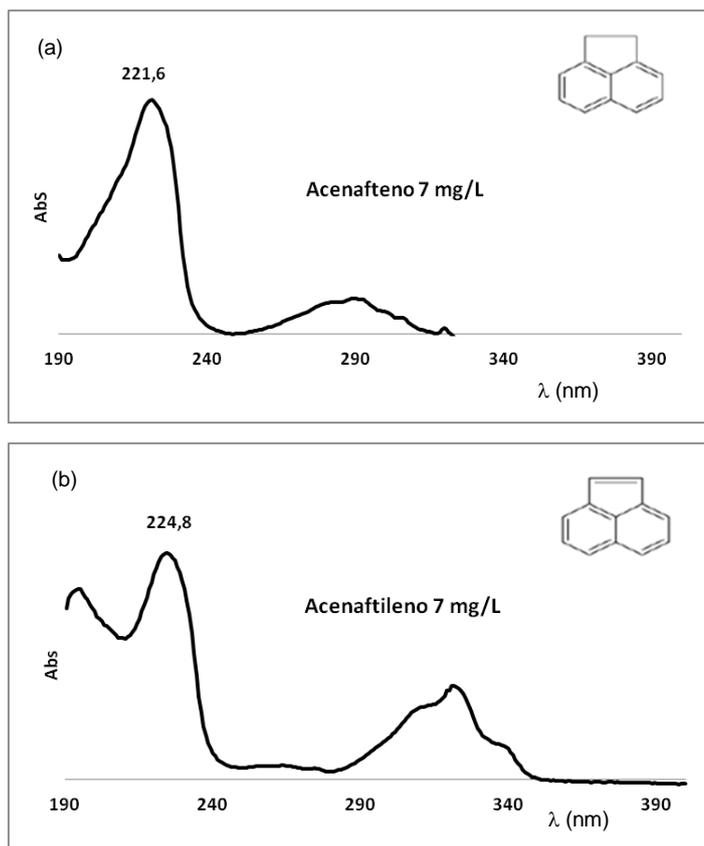
A investigação sobre a adsorção de solutos orgânicos a partir de soluções aquosas encontra importantes aplicações nas indústrias de bebidas, alimentos, produtos químicos e drogas, bem como nos sistemas de tratamento de água e efluentes. Apesar disso, os mecanismos específicos através dos quais os compostos orgânicos se ligam a substratos sólidos são ainda ambíguos quando não totalmente desconhecidos. Isto ocorre em parte porque a adsorção em fase líquida é um processo mais complexo do que os processos mais amplamente estudados, de adsorção em fase de gás ou vapor.

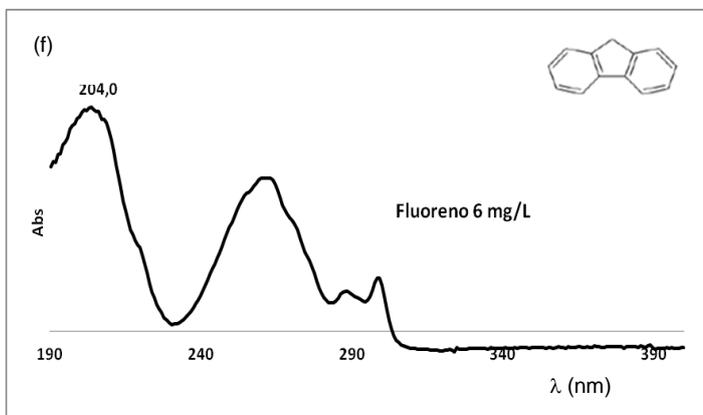
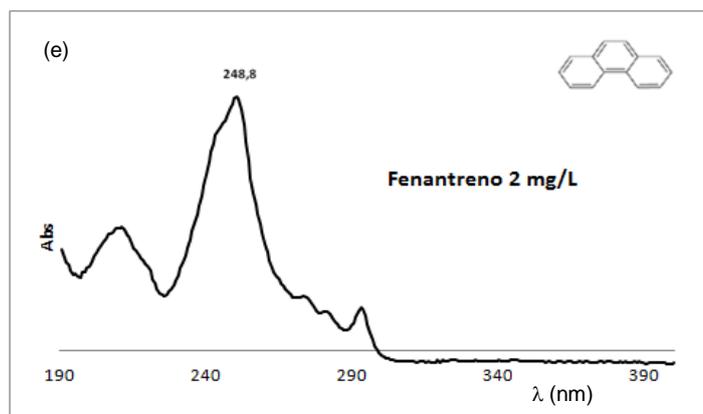
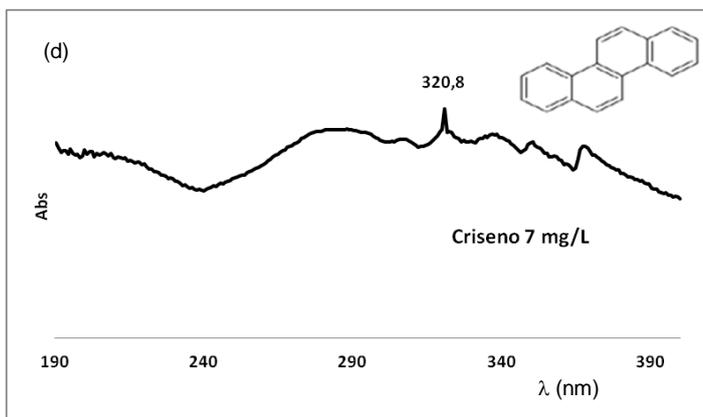
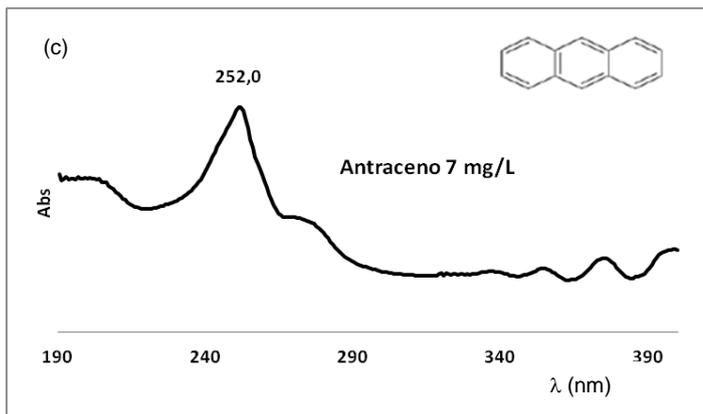
Na adsorção de solutos provenientes de soluções líquidas (água no presente estudo) em substratos sólidos devemos diferenciar claramente a adsorção a partir de soluções diluídas daquela proveniente de misturas binárias e/ou multicomponentes quando, via de regra, o conjunto completo das frações molares é investigado. O presente estudo caracteriza-se como adsorção a partir de soluções diluídas. Neste caso, a adsorção é essencialmente um processo de troca e, desta forma, as moléculas presentes nas soluções diluídas adsorvem no substrato sólido não somente porque são atraídas por ele mas também porque podem ser parcialmente excluídas da fase líquida. No contexto do presente estudo, a adsorção de espécies predominantemente hidrofóbicas (HPAs) em substratos total ou parcialmente hidrofóbicos (adsorventes investigados) ocorre muito mais pela baixa afinidade pelo meio aquoso do que pela atração pelo substrato sólido. Contudo, como a adsorção em substratos sólidos envolve um processo de mudança de fase, deve-se também considerar a participação de co-solventes no sentido de melhorar a eficiência do processo de adsorção.

O estudo dos processos de adsorção envolve, em muitos casos, a obtenção das chamadas “isotermas de adsorção” (principalmente no sistema gás/sólido) que podem dar informações acerca da natureza do processo adsorptivo. Contudo, no presente estudo, as isotermas de adsorção não foram obtidas uma vez que o foco da investigação foi estudar (apenas em fase líquida) comparativamente ao amberlite XAD-2 a eficiência de remoção dos HPAs pelos demais substratos sólidos. A seguir, os parâmetros experimentais envolvidos neste estudo são discutidos.

5.1 Espectros de absorção

A remoção dos HPAs por adsorção nos substratos sólidos a partir das soluções aquosas foi determinada a partir da medida das absorvâncias das soluções de cada HPA após o tempo de contato entre solução e sustrato sólido. A conversão das absorvâncias em valores de concentração remanescente do HPA na solução aquosa foi feita a partir das curvas analíticas para cada HPA em seus respectivos máximos de absorção. A figura 9 (a - g) mostra os espectros de absorção de cada HPA investigado (após subtração do branco).





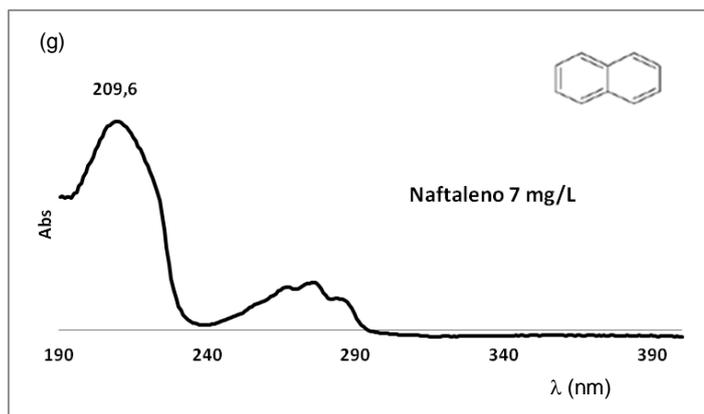


Figura 9 (a-g): Espectros de absorção na região UV – Vis dos HPAs estudados.

A tabela 10 apresenta os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ utilizados nos procedimentos de calibração.

Tabela 11: Valores de comprimento de onda de absorção máxima para os HPAs estudados.

HPAs	λ máx (nm)
acenaftileno	221,6
acenafteno	224,8
antraceno	252,0
criseno	320,8
fenantreno	248,8
fluoreno	204,0
naftaleno	209,6

Os HPAs selecionados apresentam de 2 a 4 anéis aromáticos (figura 7), e são sensíveis a detecção espectrofotométrica UV (NIOSH, 5506). Estes compostos fazem parte do conjunto dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA e ATSDR, apresentam propriedades como solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), pressão de vapor e estrutura similares aos demais HPAs prioritários que tem o mesmo número de anéis.

A técnica da espectrofotometria de absorção molecular foi escolhida para os ensaios de adsorção em batelada das soluções individuais dos HPAs, devido a sua simplicidade e rapidez. Conforme descrito anteriormente, foi feita uma varredura do espectro de absorção na região UV-Vis faixa espectral (190–400 nm), obtendo-se assim o comprimento de onda de máxima absorção para cada solução de HPA.

5.2 Curvas analíticas

As curvas analíticas obtidas em cada $\lambda_{\text{máx}}$ foram utilizadas para o cálculo das remoções dos HPAs em cada um dos tempos ensaiados (15, 60, 120 e 180 min). Na figura 10 (a) e (b) observa-se as curvas dos HPAs, construídas através do método de regressão pelos mínimos quadrados utilizando as concentrações expressas em mg/L (fig. 10 a) e mol/L (fig. 10 b). Comparando as figuras (a) e (b) observa-se pouca modificação na ordem das declividades das curvas em função da expressão das concentrações em mg/L ou molar. Apenas as curvas para o naftaleno e fanantreno apresentaram pequenas diferenças em função da forma de expressar os valores de concentração. Em virtude disso, optou-se pela expressão de concentração em mg/L na continuidade do trabalho.

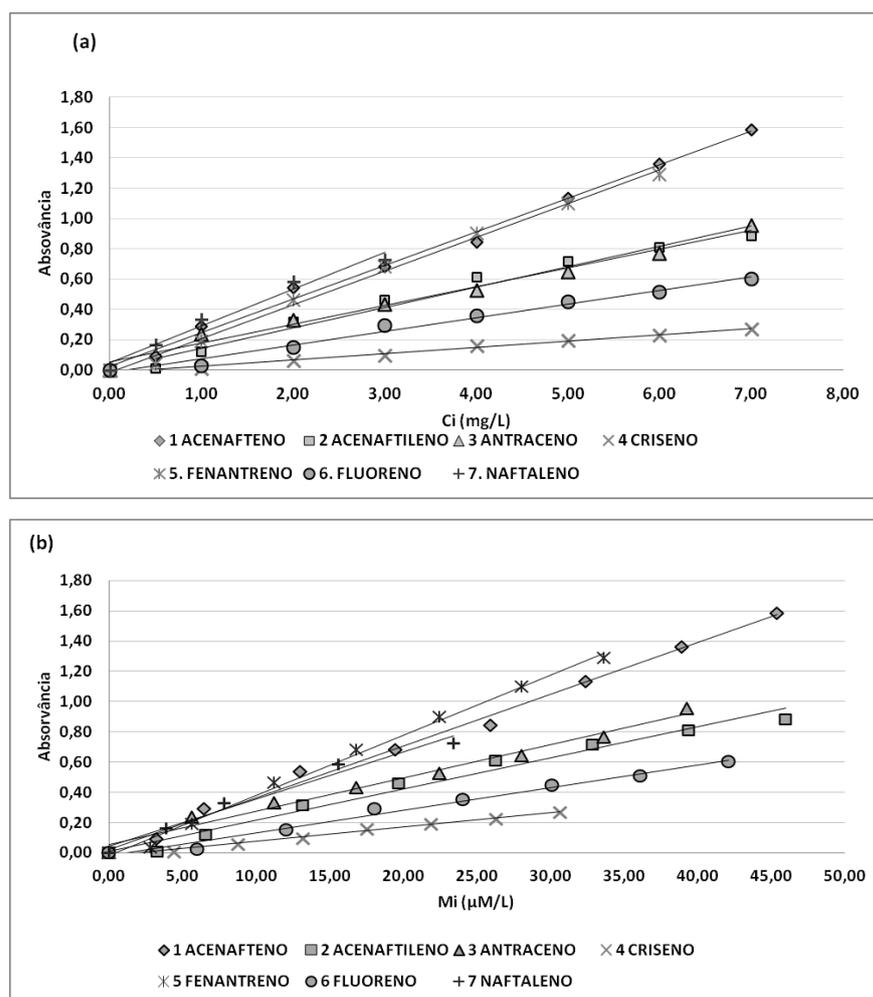


Figura 10: Curva analítica dos HPAs. (a) em mg/L; (b) em μmol/L

As curvas da figura 10 são o resultado da média das absorvâncias das concentrações dos padrões utilizados, uma vez que medidas de absorvância foram realizadas repetidas vezes e em dias diferentes. As equações da reta e o coeficiente de determinação estão apresentados na tabela 11, juntamente com o desvio padrão percentual dos coeficientes angulares. Os valores de coeficiente linear encontram-se todos próximos de zero, como idealmente desejável.

Tabela 12: Equações da reta dos 7 HPAs, e coeficiente de determinação

HPAs	Equação da reta (média)	R ² (médio)
1	0,220x (6,12% ^a) + 0,02	0,989
2	0,131x (3,78% ^a) + 0,01	0,982
3	0,117x (2,13% ^a) + 0,06	0,967
4	0,045x (6,50% ^a) + 0,02	0,986
5	0,238x (5,14% ^a) + 0,04	0,988
6	0,091x (0,67% ^a) + 0,03	0,987
7	0,194x (9,35% ^a) + 0,08	0,947

^a Desvio Padrão Relativo (%) – coeficiente angular

Os valores dos coeficientes de determinação para os adsorventes estão em sua maioria próximos de 1,0 caracterizando boa linearidade dos processos de calibração para posterior avaliação da remoção.

As medidas ocorreram em diferentes dias o que justifica o uso de equações da reta a partir de valores médios, mostrados na tabela 11 obtidos durante os ensaios de remoção.

5.3 Influência do co-solvente

Devido à natureza hidrofóbica, os HPAs apresentam baixa solubilidade em água. A solubilidade dos compostos avaliados varia entre o naftaleno (32 mg/L) o mais solúvel, e o criseno o menos solúvel dos sete usados neste trabalho (2×10^{-3} mg/L).

Como os HPAs são comumente encontrados no ambiente aquático na presença de solventes orgânicos, estes podem interferir significativamente na distribuição destes compostos nos ambientes aquosos, através do efeito de co-solvência (CORSEUIL et al., 2004). Co-solvência ou efeito do modificador orgânico é o efeito que um determinado solvente orgânico, miscível em água, tem sobre a solubilidade e a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (D'AGOSTINHO e FLUES, 2006).

A solubilidade dos HPAs em água diminui com o aumento do peso molecular, o que pode ocasionar problemas durante a amostragem e armazenamento, um exemplo é a adsorção destes compostos nas paredes dos recipientes de armazenagem. Logo a adição de co-solventes como metanol, acetonitrila, 2-propanol, dentre outros é um recurso que além de aumentar a solubilidade dos HPAs em água, diminui a possibilidade de adsorção nas paredes dos recipientes de amostragem. Além de favorecer a solubilidade, estudos em soluções contendo solvente orgânico representam melhor a realidade, uma vez que os HPAs são encontrados na presença de solventes orgânicos em contaminações ambientais (D'AGOSTINHO e FLUES, 2006; CAVALCANTE et al., 2007; MARCE´e BORRULL, 2000). Sendo assim, um parâmetro que deve ser otimizado, é a quantidade de co-solvente ou modificador orgânico, pois se adicionado em pequena quantidade pode não dissolver completamente os compostos de massas moleculares maiores, ou se adicionado em grande quantidade pode dificultar a adsorção de compostos com massas moleculares menores podendo haver uma competição entre co-solvente e soluto pelos sítios de adsorção (CAVALCANTE et al., 2007; MARCE´e BORRULL, 2000).

No presente trabalho a acetonitrila foi escolhida como co-solvente, pois não absorve na região de absorvância dos HPAs (≈ 190 a 400 nm) diferentemente da acetona, quando utilizada para esta finalidade. Com o objetivo de verificar a

interferência da acetonitrila como modificador orgânico, as proporções de 10, 30 e 40% foram testadas. Encontra-se na literatura trabalhos envolvendo extração de HPAs em fase sólida na presença dos co-solventes, acetonitrila (VALDERRAMA et al., 2006; GARCÍA et al., 2004), metanol (POSCH et al., 2011; D'AGOSTINHO e FLUES, 2006), acetona (VIDAL et al., 2011; CAVALCANTE et al., 2007), 2-propanol (NIRMAIER et al., 1996; KISS et al., 1996) e etanol (HARO et al., 2011). Percebe-se que a quantidade de modificador orgânico a ser utilizada está diretamente relacionada ao adsorvente utilizado e a solubilidade dos analitos.

Na figura 11 podem ser observadas as percentagens de remoção do antraceno e do criseno. Ambos foram selecionados para o teste de co-solvência, pois são os HPAs de menor solubilidade utilizados neste trabalho. Como pode ser visto na figura 11(a), a remoção do antraceno foi de 100% quando utilizado 10% de acetonitrila como co-solvente, quando utilizou-se 40% de acetonitrila houve uma redução na taxa de remoção deste composto, ficando a remoção entre 20 e 60%. Para o criseno, na Figura 11 (b) a remoção foi em torno de 80%, não sendo observada variação na remoção com a mudança de concentração de acetonitrila. Sendo assim, a proporção de acetonitrila 10% foi selecionada para os demais ensaios, uma vez que apresentou remoções significativas para os HPAs.

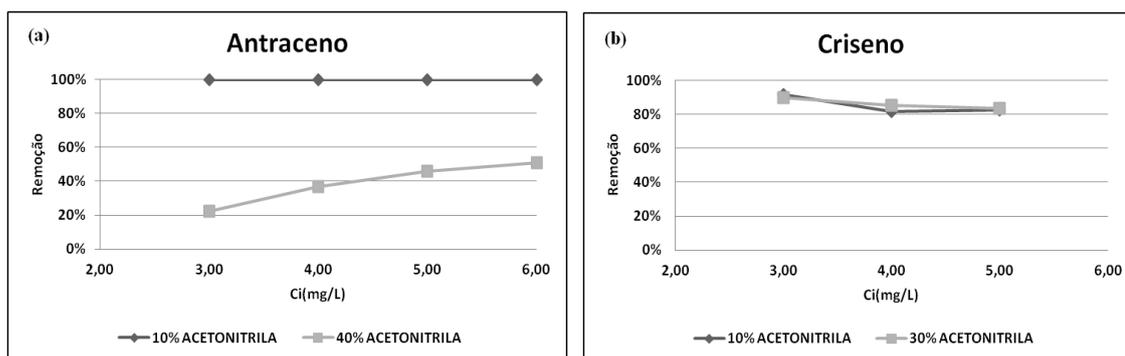


Figura 11: Influência da quantidade de co-solvente na remoção dos HPAs por substratos sólidos: (a): antraceno - adsorvente: PEAD; massa: 0,5g; temperatura: 20 °C; tempo de contato: 120 min; (b): criseno - adsorvente: PEAD; massa: 0,5 g; temperatura: 20 °C; tempo de contato: 120 min.

A escolha do co-solvente bem como de sua concentração deve considerar dois efeitos importantes, um deles é que com o aumento da quantidade de modificador orgânico pode-se obter um maior teor de remoção, o outro é a força eluotrópica que também aumenta, o que pode ocasionar um menor avanço na

remoção, principalmente para os HPAs de 2 e 3 anéis. Por esta razão, estes dois efeitos aparentemente contraditórios devem ser considerados ao se escolher o tipo e a quantidade de modificador orgânico (KISS et al., 1996; KHALILI et al, 2012).

5.4 Influência da massa do substrato sólido

Com o objetivo de avaliar a influência da massa no processo de remoção, duas massas (0,1 e 0,5 ± 0,01 g) foram utilizadas. A figura 12 mostra a influência da massa dos substratos PEAD, Si e XAD-2 na remoção dos HPAs. 25 mL das soluções de trabalho na concentração de 3 mg/L, foram postas em contato com os substratos, posteriormente agitadas por 180 minutos a temperatura de 20 °C e então uma alíquota foi retirada para realização da medida.

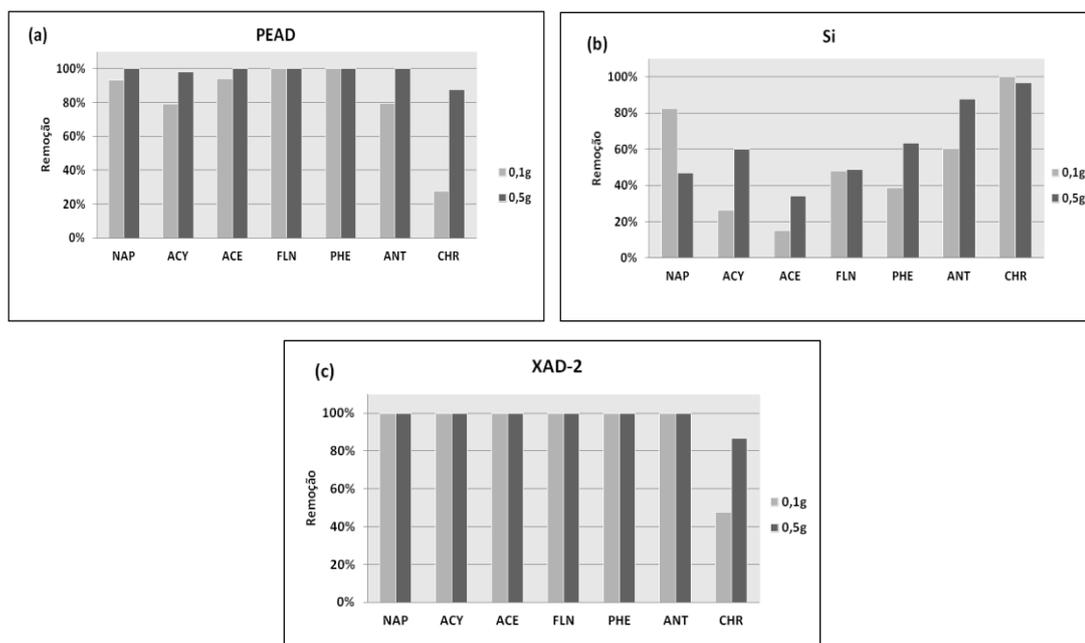


Figura 12: Influência da massa de substrato sólido na remoção de HPAs (a) PEAD; (b) Si; (c) XAD-2. Volume das soluções: 25 mL em 10% de acetonitrila. Compostos em ordem decrescente de solubilidade.

A figura 12 mostra as percentagens de remoção após 180 minutos de contato entre as soluções individuais dos 7 HPAs e as fases sólidas, verifica-se que:

(a) A percentagem removida na massa de 0,5 g de PEAD foi próxima de 100% para o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno e

em torno de 87% para o criseno. Ao diminuir a massa para 0,1 g a quantidade removida de fluoreno e fenantreno manteve-se constante. Houve uma pequena redução para o naftaleno e acenafteno, ficando a remoção de ambos em torno de 90%. Acenaftileno e Antraceno também apresentaram diminuição da remoção que ficou em torno de 80%, já o criseno apresentou significativa redução de sua taxa de remoção de 87% em 0,5 g para 27 % em 0,1 g do PEAD. De maneira geral, excluindo-se o criseno, observa-se que as percentagens de remoção variaram entre 80 a 100% como a variação de massa do substrato PEAD.

(b) Considerando a sílica gel, quando comparadas as massa de 0,5 g e 0,1 g a quantidade removida de criseno teve um pequeno aumento de 96 para 100%, fluoreno manteve-se constante 48%, redução para o antraceno de 85 para 60%; fenantreno de 60 para 40%; acenaftileno 60 para 25% e acenafteno 35 para 15%. A maior diferença foi para o naftaleno, que passou de 45% em 0,5 g para cerca de 80% em 0,1 g, este aumento pode ser relacionado ao fato de que a sílica utilizada nos ensaios a 0,1 g ter sido ativada em estufa durante 4 horas a 130 °C.

(c) No amberlite XAD-2 as quantidades removidas de naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, e antraceno foram constantes e próximas de 100%. Somente o criseno apresentou redução, passando de 85% em 0,5 g para 45% em 0,1 g.

De acordo com a figura 12 para as três fases sólidas avaliadas, em linhas gerais, a percentagem de retenção aumenta ou permanece praticamente constante ao variar a massa de adsorvente de 0,1 para 0,5 g. Com exceção do nafteleno na sílica, onde conforme descrito anteriormente à ativação pelo calor parece beneficiar a sua adsorção.

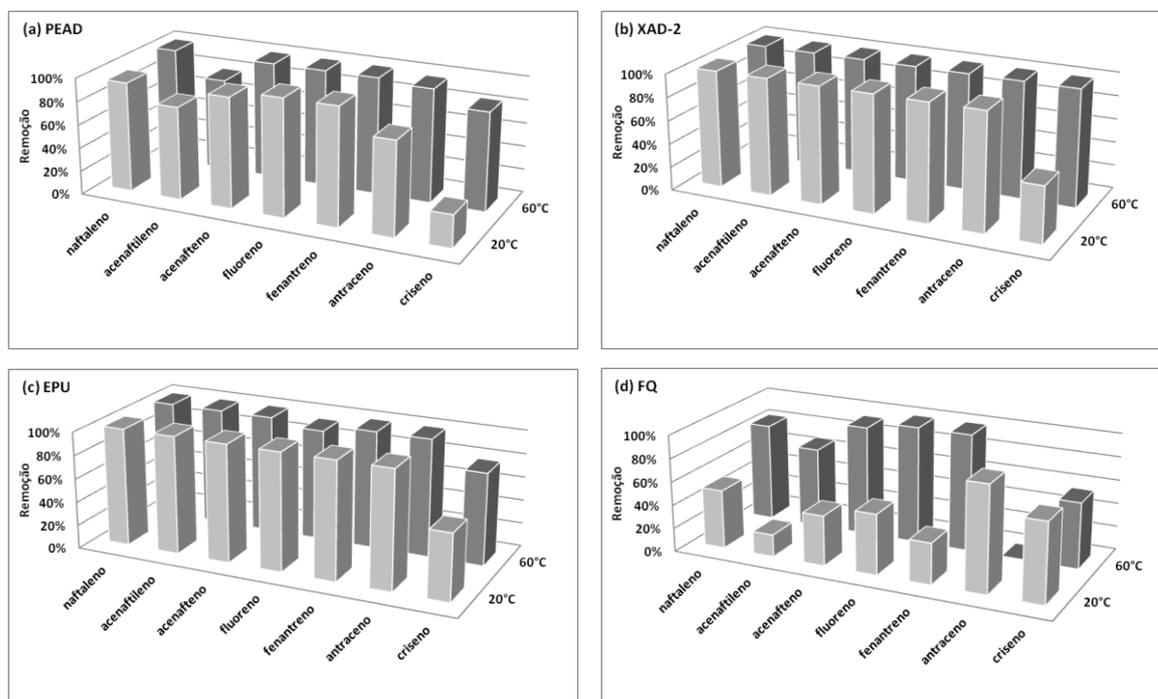
Com base nesta avaliação, 0,1 g foi à quantidade selecionada para fins de comparação entre as diferentes fases sólidas, dentro da faixa de concentração avaliada.

Encontra-se na literatura diversas pesquisas que usam diferentes adsorventes para remoção de HPAs em água, como por exemplo, sílica gel (HALL et al., 2009), carbono poroso derivado de petróleo (YUAN et al., 2010; COSTA et al., 2012) polietileno de alta e baixa densidades (Zarfl, 2012); espuma de poliuretano (DMITRIENKO, 2002); sendo que o carvão ativado, comercial ou obtido alternativamente a partir de materiais carbonáceos economicamente aplicáveis, é o mais utilizado (KONG et al., 2012). Nestes trabalhos, percebe-se uma grande

variação na quantidade de fase sólida usada, que parece depender do tipo de adsorvente e da metodologia adotada em cada trabalho, considerando aspectos como temperatura, volume e concentração da solução, e se a análise refere-se a soluções individuais ou a mistura de HPAs.

5.5 Influência da temperatura

Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 20 e 60 °C. O volume de 25 mL de cada solução individual dos HPAs na concentração de 3 mg/L em 10% de acetonitrila, foram colocados em recipientes que continham 0,1 grama de cada adsorvente sólido, posteriormente levadas ao banho termostático sob agitação, onde permaneceram por 180 minutos. A influência da temperatura na remoção é mostrada na figura 13 (a – e).



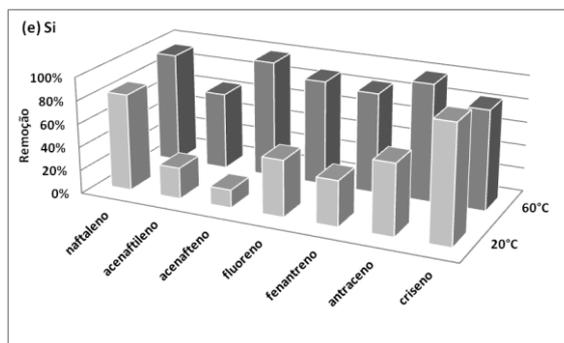


Figura 13: Influência da temperatura na remoção de HPA's pelos substratos sólidos. (a) PEAD; (b) XAD-2; (c) EPU; (d) FQ e (e) Si; volume das soluções: 25 mL em 10% de acetonitrila. Compostos em ordem decrescente de solubilidade.

Considerando os dados da figura 13 observa-se que em linhas gerais para o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno não houve indicação de influencia significativa da temperatura sobre a capacidade de remoção para os adsorventes PEAD, XAD-2 e EPU, estes compostos também apresentaram elevadas percentagens de remoção como pode ser observado (figura 13) nos gráficos (a), (b) e (c). Para o antraceno em XAD-2 e EPU a remoção também não foi afetada pela temperatura, porém em PEAD a maior temperatura sugere um aumento na quantidade removida. O criseno teve sua remoção favorecida com o aumento da temperatura nestes três adsorventes.

Considerando os gráficos (d) e (e) pode-se observar que a FQ e a Si exibem um comportamento diferente, onde a mudança na temperatura afeta a remoção dos HPA's. Uma maior remoção pode ser observada para o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno pelo aquecimento. Cabe ainda ressaltar o comportamento adverso para o antraceno e o criseno nestas duas fases, em FQ a menor temperatura favorece a remoção do antraceno e do criseno, em Si a maior temperatura favorece a remoção do antraceno, enquanto que a menor temperatura favoreceu o criseno.

De uma maneira geral o aumento da temperatura resultou em um aumento da remoção, porém esperava-se que um aumento na temperatura do sistema solução HPA – fase sólida resultaria em uma diminuição na percentagem de remoção, estando de acordo com a literatura que indica um favorecimento na remoção dos HPA's com a diminuição da temperatura, uma vez que a adsorção é um processo espontâneo (WANG et al., 2011; CASTILLA, 2004). Em contrapartida outros trabalhos relatam que a eficiência de adsorção pode se manter praticamente constante ou mesmo aumentar com o aumento da temperatura (ZHANG, 2012;

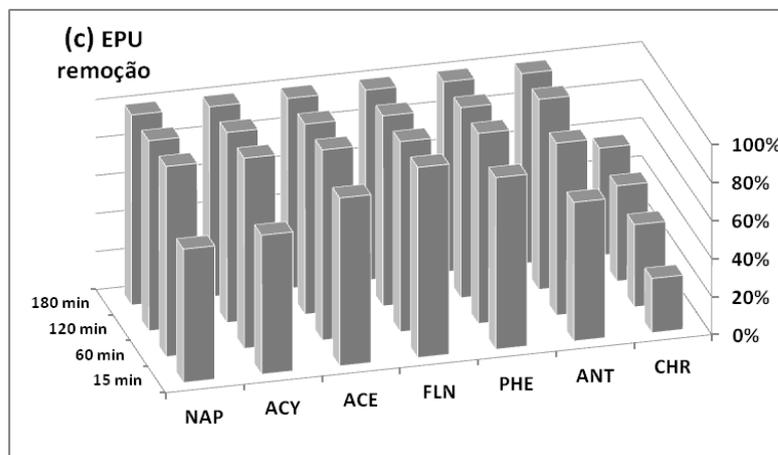
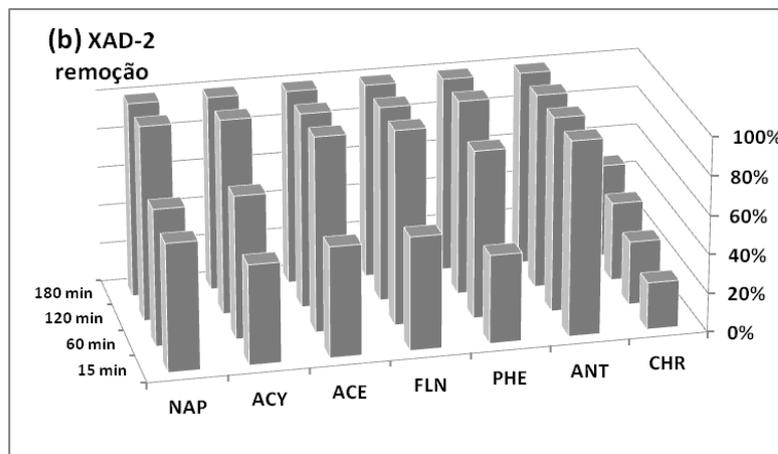
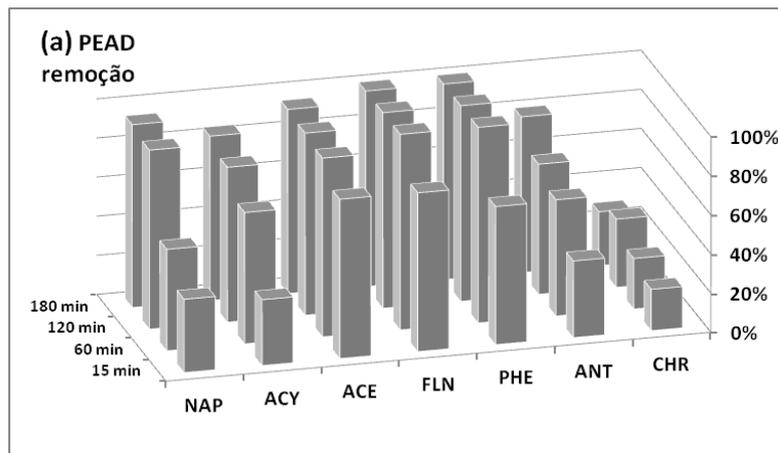
GARCÍA, 2004). Assim sendo, a temperatura influencia diretamente em dois efeitos antagônicos que aparentemente determinam a quantidade removida; a solubilidade e a energia cinética dos analitos. Em temperaturas mais baixas, a solubilidade dos HPAs em água diminui favorecendo a remoção pela fase sólida. Em contrapartida o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética das moléculas favorecendo a remoção (ZHANG, 2012; GARCÍA, 2004). Pode-se inferir que conforme a faixa de temperatura pode haver a predominância de um efeito sobre o outro, bem como uma situação de equivalência entre os dois fatores.

Xie e colaboradores consideraram como uma possível razão para maior remoção com o aumento da temperatura a diminuição da viscosidade da solução, no entanto aumentos adicionais podem transferir os analitos mais voláteis para a fase gasosa, diminuindo sua adsorção na fase sólida (XIE et al., 2011).

Para os outros ensaios do presente trabalho, a temperatura utilizada foi de 20 ($\pm 0,1$) °C, por ser a mais próxima da temperatura ambiente e de fácil controle.

5.6 Influência do tempo de contato

A influência do tempo de contato foi investigada usando massas de $0,1 \pm 0,01$ g de cada um dos cinco adsorventes. Foram utilizados 25 mL das soluções de trabalho na concentração de 3 mg/L, estas soluções foram colocadas em contato com os substratos e posteriormente agitadas por 15, 60, 120 e 180 minutos a temperatura de 20 °C, ao final de cada tempo estipulado uma alíquota foi retirada para realização da medida. Os resultados deste ensaio estão colocados na figura 14 (a – e).



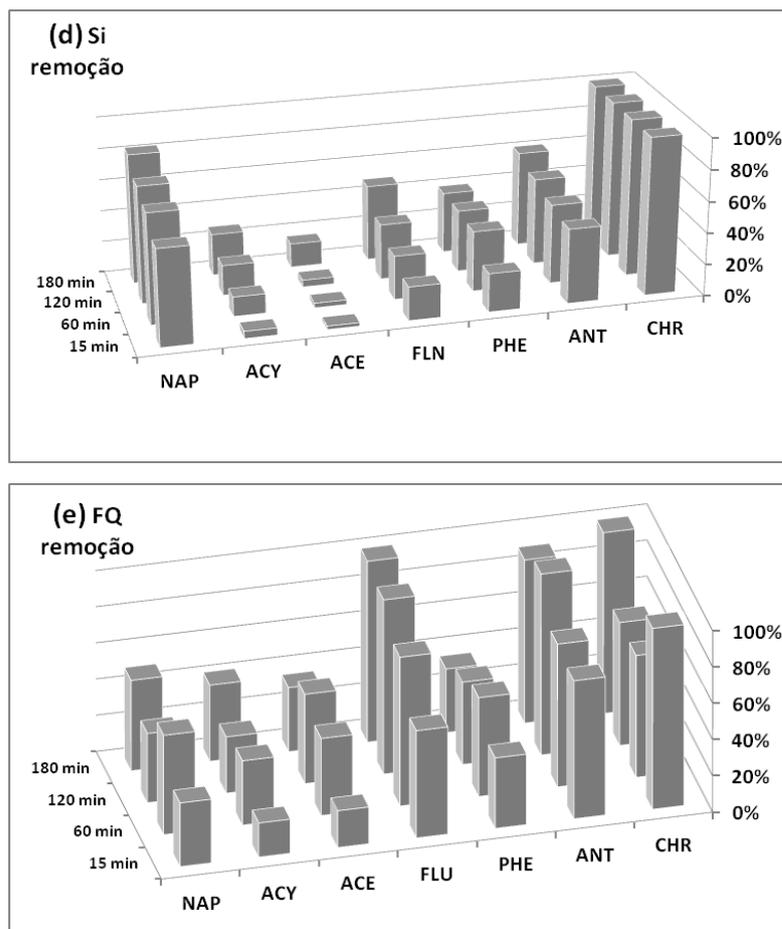


Figura 14: Percentagem de remoção individual de HPAs nos tempos de 15, 60, 120 e 180 min. HPAs: acenaftileno, acenafteno, antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno e naftaleno nos adsorventes (a) PEAD, (b) XAD-2, (c) EPU, (d) Si e (e) FQ. na concentração de 3,0 mg/L, temperatura de 20 °C, massa de substrato: 0,1g. Compostos em ordem decrescente de solubilidade.

De acordo com a figura 14 observa-se que os adsorventes PEAD (a), XAD-2 (b) e EPU (c) apresentam as melhores percentagens de remoção nos intervalos de tempo avaliados. Considerando o intervalo de tempo de 60 e 120 minutos observa-se que as maiores remoções (90 a 100%) foram obtidas para os HPAs acenafteno, fluoreno e fenantreno, já nos intervalos de tempo de 120 a 180 minutos nenhuma mudança significativa é observada na remoção dos HPAs. Também é possível observar que o adsorvente EPU foi o que removeu mais rapidamente cinco dos sete HPAs em estudo, ou seja, para este adsorvente um pequeno tempo de contato foi suficiente para uma remoção significativa da maioria dos compostos. Porém cabe ressaltar que estas três fases sólidas apresentaram pequeno efeito sobre a remoção do criseno. Estes são aspectos muito relevantes considerando a utilização dos adsorventes para a preparação de “adsorventes de lapela”.

Em relação à sílica (figura 14-d) observa-se aumento na remoção dos HPAs da solução para a fase sólida com o aumento tempo de contato. Considerando o maior tempo (180 minutos) verifica-se baixas remoções para os HPAs: antraceno, acenaftinelo, fenantreno e fluoreno, que foram de 15,2%; 26,5%; 38,8% e de 48,2%, respectivamente. Enquanto que as maiores remoções envolveram o naftaleno 82,5%, antraceno 60,6% e criseno 100%. A sílica destaca-se neste estudo pela rápida e elevada remoção do criseno, 100% removido em apenas 15 minutos, fato que não ocorreu para as outras fases sólidas (PEAD, XAD-2 e EPU) onde o criseno foi pouco removido das soluções. Porém, ao comparar a remoção dos demais HPAs efetuada pela sílica com a remoção efetuada pelas outras fases sólidas, PEAD, XAD-2 e EPU, observa-se baixa remoção dos HPAs nos tempos avaliados. Novamente cabe salientar aqui a importância deste resultado na composição de “adsorventes de lapela” baseados em uma única fase sólida. Ou seja, nem todos os HPAs são removidos das soluções com a mesma eficiência pelos substratos sólidos.

A fibra de quartzo (figura 14-e), assim como a sílica, também apresenta menor eficiência de remoção ao ser comparada com as fases sólidas PEAD, XAD-2 e EPU. Em 180 minutos os HPAs que apresentaram as maiores remoções em fibra de quartzo foram fluoreno, antraceno e criseno, remoções entre 90 e 100%; os que apresentaram menores remoções foram o naftaleno 49,9%, acenaftileno 42,0%, acenafteno 35,4% e fenantreno 35,1%. Na fibra de quartzo ainda pode ser observado um decréscimo na remoção de alguns HPAs com o passar do tempo, para o criseno houve diminuição da quantidade removida quando comparados os intervalos de tempo de 60 e 120 minutos, de forma menos pronunciada efeito similar também ocorreu com o naftaleno e fenantreno nos intervalos de tempo de 120 e 180 minutos e para o acenafteno e antraceno em 180 minutos. Ao comparar as fases sólidas, sílica e fibra de quartzo, observa-se que a fibra de quartzo apresenta melhor eficiência na remoção da maioria dos HPAs, sendo superada pela sílica somente quando considerados os HPAs naftaleno e criseno.

De maneira geral, pode-se dizer que a remoção dos HPAs aumenta com o tempo de contato. Deve-se salientar que nestes ensaios o objetivo foi comparar a eficiência entre as fases sólidas na remoção dos HPAs considerando o tempo de contato que não necessariamente seja a condição de equilíbrio. Para os adsorventes PEAD, XAD-2 e EPU, o esperado é que com o decorrer do tempo uma elevada quantidade de HPAs possa ser removida. Considerando o adsorvente EPU ocorre

rápida remoção dos HPAs o que pode estar relacionado a uma alta disponibilidade dos sítios de adsorção. Um efeito de remoção semelhante foi relatado na adsorção de HPAs no adsorvente leonardita (TORUNO et al., 2007).

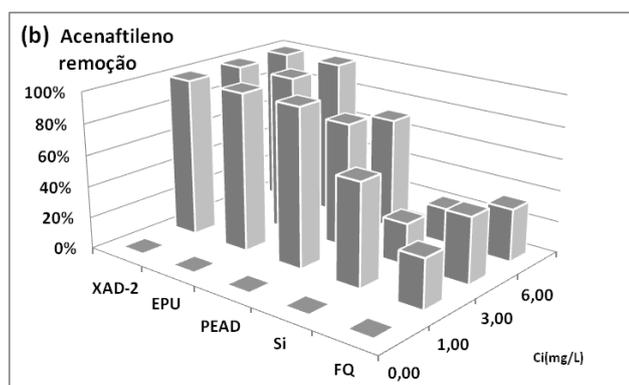
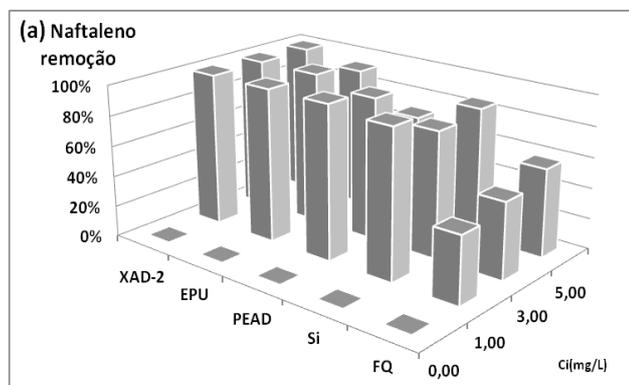
Para a sílica e a fibra de quartzo um maior tempo de contato parece ser um fator determinante na remoção destes HPAs, isto provavelmente resultaria em remoções maiores, enquanto que para PEAD, XAD-2 e EPU um maior tempo de contato, provavelmente resultaria em um aumento pouco significativo na remoção individual destes HPAs, visto que estes removem mais rapidamente os HPAs das soluções do que a sílica e a fibra de quartzo. Hall e colaboradores avaliaram o uso de sílica para remoção de acenafteno, eles utilizaram solução aquosa na concentração de 1 mg/L e 2 gramas de sílica. Os autores observaram uma rápida remoção do acenafteno, (nos 10 primeiros minutos) e concluíram que isto se deve à quantidade de sítios disponíveis na massa de sílica. Os autores justificaram a escolha do acenafteno por dois motivos, primeiramente devido à solubilidade moderada em comparação aos outros HPAs e por fim ao seu baixo peso molecular, e assim desta forma, propuseram o uso da sílica como adsorvente para remoção de HPAs de baixa massa molecular, pois segundo os autores já foi demonstrado que a capacidade de adsorção da sílica aumenta com o peso molecular do poluente orgânico a ser adsorvido (HALL et al., 2009). O criseno além de ter quatro anéis aromáticos é o mais pesado dos HPAs analisados no presente trabalho. Isto está de acordo com sua melhor remoção em sílica.

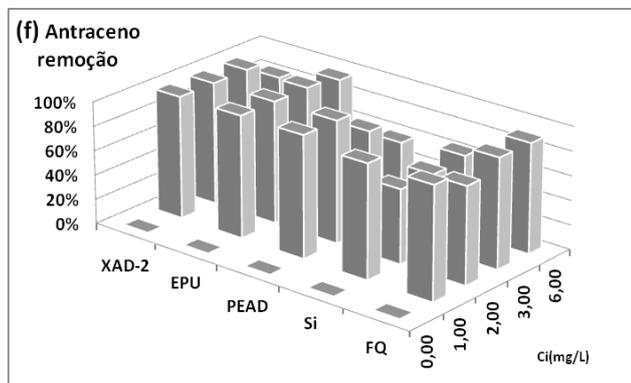
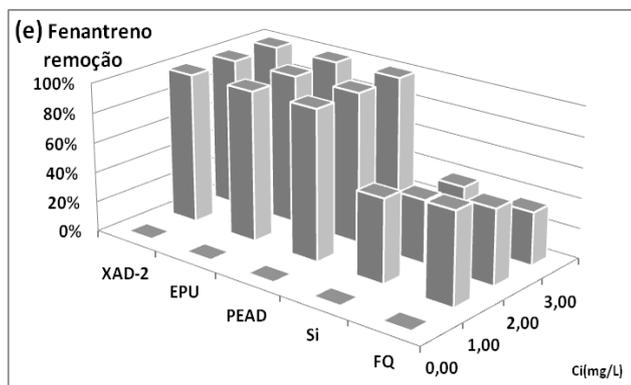
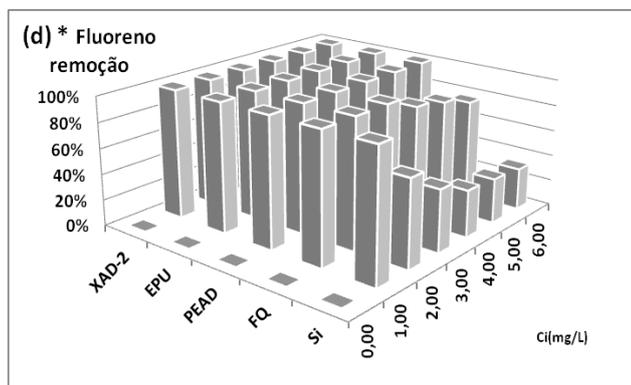
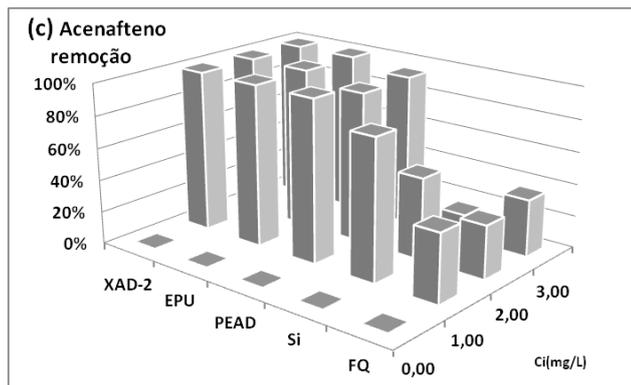
Yuan e colaboradores também avaliaram a remoção de HPAs utilizando substrato sólido como adsorvente. Estes autores utilizaram como adsorvente 0,1g de carvão ativado e as soluções de HPAs colocadas em contato com este adsorvente possuíam concentrações na faixa de 250 a 6.250 µg/L, o tempo de contato selecionado foi 30 minutos e o volume de solução 100 mL. Como resultados obtiveram remoções de 99,1% para o naftaleno, 95,2% fenantreno e 99,7% fluoreno (YUAN et al., 2010). Para fins de comparação dos resultados obtidos por Yuan e colaboradores utilizando o carvão ativado, com os melhores adsorventes utilizados em nosso estudo para estes HPAs, os resultados obtidos no tempo de 15 minutos foram : 37,5% de naftaleno removido em PEAD; 65,5% em XAD-2 e 70,1% em EPU . Considerando o fenantreno obtivemos a remoção de 70,6% em PEAD; 45,4% em XAD-2 e 90,3 % em EPU e, para o fluoreno obtivemos 81,2% em PEAD; 58,2% em XAD-2 e 100% com EPU. Devemos enfatizar que os tempos de contato foram

diferentes entre os dois estudos. Contudo, ficam novamente evidenciados que os HPAs não são todos removidos da mesma forma com diferentes substratos sólidos.

5.7 Influência da concentração inicial

Para avaliar a influência da concentração inicial na eficiência da remoção, os ensaios de adsorção foram realizados em diferentes concentrações, conforme o HPA. Estas diferenças dependeram da quantidade removida. Foram preparadas soluções aquosas (25 mL) a 10% de acetonitrila. Cada solução foi colocada em contato com 0,1 grama de cada fase sólida na temperatura de 20°C. Após 180 minutos de agitação, as soluções foram filtradas e a determinação dos HPAs realizada por espectrofotometria. Juntamente com as soluções foram realizados ensaios em brancos, seguindo os mesmos procedimentos para as amostras.





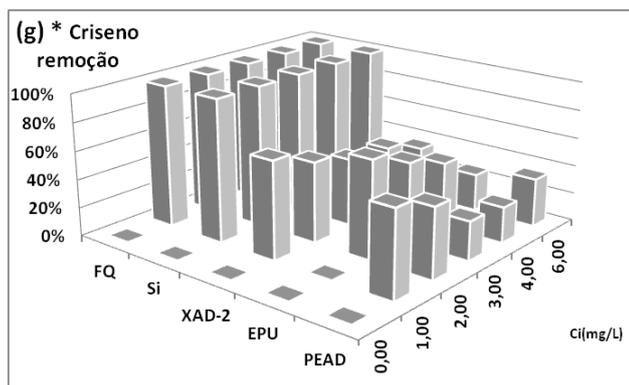


Figura 15: Influência da concentração inicial na porcentagem de remoção de HPA por substratos sólidos.

Tempo de agitação 180 min de agitação, temperatura de 20°C, massa de substrato sólido 0,1g. (* a ordem de apresentação dos resultados do criseno e do fluoreno está diferente dos demais).

Na figura 15 (a-g) pode-se observar a variação da porcentagem de remoção dos HPA nos substratos testados como função da concentração inicial de cada HPA. O criseno destaca-se por um comportamento diverso dos demais HPA. De maneira geral verifica-se que para os substratos XAD-2 e EPU as remoções dos HPA (exceto criseno) foram praticamente independentes das concentrações iniciais. Soma-se a este grupo o substrato PEAD para os HPA fluoreno e fenantreno. Nos demais casos, observou-se como comportamento geral uma redução na porcentagem de remoção do HPA com o aumento de sua concentração inicial. Estes comportamentos aparentemente contraditórios já encontram relatos na literatura para outros sistemas. No primeiro caso, a remoção praticamente constante independentemente da concentração do HPA pode ser explicada pela não saturação dos sítios de adsorção associada à força motriz presente na fase líquida que, em função da concentração, garante a transferência de massa entre as fases. Desta forma, na remoção de HPA por carvão ativado de petróleo (YUAN et al., 2010), e também para outros sistemas orgânicos, como por exemplo, a remoção de fenol por carvão ativado e a remoção de corantes por EPU (SRIVASTAVA et al., 2006; MORI e CASSELLA, 2009) o mesmo comportamento observado aqui, estava também presente. Este comportamento também pode estar relacionado à elevada disponibilidade de sítios ativos na fase sólida (SRIVASTAVA et al., 2006; MORI e CASSELLA, 2009). No segundo caso, a redução no percentual de remoção com o aumento da concentração dos HPA pode indicar uma possível saturação dos sítios da superfície dos sólidos (SRIVASTAVA et al., 2006; KRUPADAM et al., 2009)

5.8 Avaliação entre os adsorventes

A tabela 12 apresenta os resultados de remoção dos sete HPAs nas fases sólidas utilizadas neste trabalho. Foram preparadas soluções aquosas (25 mL) a 10% de acetonitrila para cada HPA (concentração de 3 mg/L). As soluções foram colocadas em contato com (0,1 ± 0,01g) das fases sólidas, agitadas durante 180 minutos a uma temperatura de 20 °C. Ao final uma alíquota foi retirada e realizada a medida no espectrofotômetro. Na figura 16 estão às percentagens de remoção, acima de 90%, para cada um dos HPAs entre as cinco fases sólidas.

Tabela 13: Percentagens de remoção dos HPAs entre as cinco fases avaliadas. Tempo de agitação: 180 min; temperatura de 20 °C; 0,1g de massa de fase sólida; concentração dos HPAs 3 mg/L.

HPA	PEAD	XAD-2	EPU	Si	FQ
Naftaleno	93,5	100,0	100,0	82,4	49,9
Acenaftileno	84,0	100,0	100,0	26,4	42,0
Acenafteno	94,9	100,0	100,0	15,2	35,4
Fluoreno	100	100,0	100,0	48,1	90,4
Antraceno	79,7	100,0	100,0	60,6	90,2
Fenantreno	100	100,0	100,0	38,7	35,1
Criseno	27,5	47,8	56,4	100,0	100,0

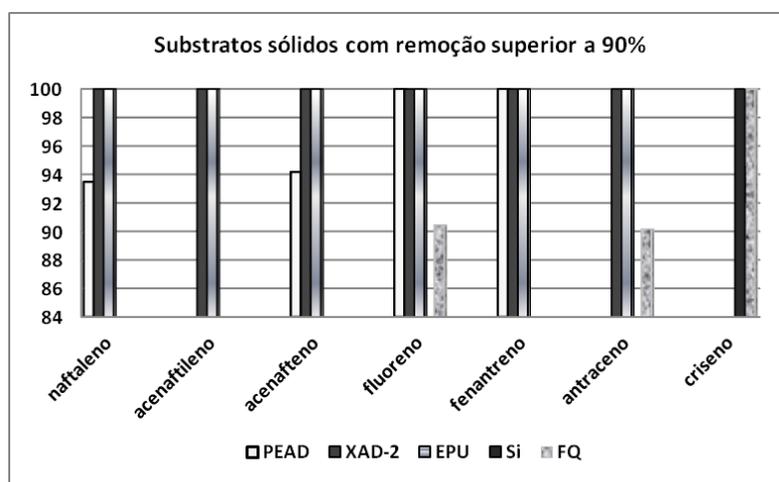


Figura 16: Substratos com remoção superior a 90%

Observando a Tabela 13 e a figura 15, dentro das condições estabelecidas neste estudo, verifica-se que com XAD-2 e EPU pode se obter 100% de remoção para naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno e fenantreno, e entre 80 e 100% com PEAD. Conforme já observado o efeito de remoção destas três fases sólidas sobre o criseno é baixo em comparação aos demais compostos avaliados. Em contrapartida usando-se Si ou FQ é possível obter 100% de remoção para o criseno.

A remoção de HPAs em materiais adsorventes, como por exemplo, em zeolitas, materiais carbonáceos e em polímeros sintéticos é atribuída predominantemente às interações hidrofóbicas dos HPAs na interface sólido/solução aquosa, com energia livre suficiente para transferência das moléculas entre as fases (DMITRIENKO e GURARIY, 1999; COSTA et al, 2012; MASTRAL, et al, 2002; GUO e LEE, 2011; DIAS, et al., 2013). Apesar de os mecanismos que envolvem os processos de adsorção não terem sido investigados no presente trabalho, estes dependem de diversos fatores relacionados às características dos HPAs e dos sólidos usados como adsorventes.

Os parâmetros moleculares encontrados na literatura, relacionados à remoção dos HPAs por sólidos, usados como adsorventes, são o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), volatilidade, diâmetro e peso molecular, número de anéis aromáticos e o número de elétrons π (MASTRAL et al., 2002; VIDAL et al., 2011; COSTA et al., 2012; ZHANG et al, 2012).

Dentre os fatores dos sólidos adsorventes que influenciam na adsorção dos HPAs em fase aquosa, destaca-se a hidrofobicidade, área de superfície externa, tamanho das partículas, volume e distribuição do tamanho dos poros, dispersão do adsorvente na solução e a composição química do material usado para adsorção (COSTA et al., 2012; VALDERRAMA et al., 2008; KOUZAYHA et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

A semelhança dos resultados observados entre a resina polimérica macroporosa de estireno divinil benzeno (XAD-2) e o polímero sintético espuma de poliuretano (EPU), indica uma forte interação dos HPAs com estes dois substratos, uma vez que ambos apresentam elevadas percentagens de remoção, apesar de suas constituições serem diferentes.

As resinas Amberlite XAD-2 são polímeros orgânicos, não iônicos, macro-reticulares, apolares e hidrofóbicos, obtidas a partir de reação de reticulação entre o

estireno e o divinilbenzeno. Elas têm uma área superficial elevada e são estáveis em uma grande faixa de pHs, apresentando excelente capacidade de retenção de substâncias hidrofóbicas. Segundo a literatura, o número de anéis dos HPAs desempenha um papel importante na remoção dos HPAs por XAD-2 e, por sua vez, a adsorção ocorre preferencialmente na superfície da resina por interações do tipo elétrons π entre os aromáticos e os polímeros de estireno divinil benzeno, como o XAD-2. (LEE et al., 2004; ROBINSON et al., 1980).

O polímero de EPU usado foi uma esponja comercial triturada. As EPU são capazes de reter diferentes classes de substâncias químicas, devido à presença de grupamentos polares e apolares em sua estrutura. Segundo Bowen, as EPU retém moléculas polarizáveis como os compostos aromáticos, os ditizonatos metálicos, iodo, e ânions de baixa densidade eletrônica e polarizável (BOWEN, 1970). Dmitrienko e Gurariy ao investigarem a adsorção de HPAs em estruturas de EPU, a base de éteres ou de ésteres, mostraram que sua adsorção é eficiente e não depende da estrutura química monomérica, que tanto pode ser constituída por éteres ou ésteres. Estes autores avaliaram a adsorção em EPU dos compostos pireno, fenantreno e naftaleno e concluíram que o que determina a eficiência de remoção é a hidrofobicidade do próprio polímero e não a dos HPAs (DMITRIENKO e GURARIY, 1999). Ainda, segundo Dmitrienko, são vários os mecanismos propostos que envolvem a adsorção em EPU, destacando-se para os HPAs as interações hidrofóbicas e o K_{ow} (DMITRIENKO e ZOLOTOV, 2002).

O polietileno é classificado em diferentes categorias, baseadas na sua densidade e na quantidade de ramificações da estrutura. Neste trabalho utilizou-se o PEAD que é classificado como um polímero cristalino, e este apresentou bom desempenho na remoção, para a maioria dos HPAs. Polímeros cristalinos são aqueles cujas estruturas moleculares são quimicamente e geometricamente regulares. A cadeia do PEAD tem um baixo grau de ramificação, o que lhe confere um maior alinhamento e empacotamento.

O PEAD é resistente ao calor e a temperatura ambiente não é solúvel em nenhum tipo de solvente, apesar de solventes como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Este polímero é ligeiramente permeável a compostos orgânicos tanto em fase líquida quanto gasosa (COUTINHO et al., 2003). Estas características possivelmente contribuem para remoção deste conjunto de HPAs pelo PEAD.

Os HPAs pertencem à classe dos compostos orgânicos hidrofóbicos, para facilitar suas remoções pelas fases sólidas, os substratos, devem ter polaridade que se assemelham a dos HPAs, facilitando a remoção. Por esta razão, esperava-se que a Si e a FQ tivessem baixa eficiência de remoção para todos os HPAs. Porém, os resultados experimentais demonstraram que estas fases sólidas foram as mais adequadas para remoção do criseno. A hipótese da baixa remoção para a maioria dos HPAs pode ser relacionada com estudos que envolveram a adsorção de benzeno e tolueno em sílica realizados por Ringwald e Pemberton. Ao investigarem o mecanismo de sorção de benzeno e tolueno sobre sílica, estes autores, concluíram que as interações ocorrem através de um sistema de ligação elétrons π do anel aromático e o hidrogênio dos grupos silanóis superficiais da sílica, esta interação foi classificada como fraca devido à competição com a água, com isso as interações com benzeno e tolueno são insuficientes para uma retenção significativa. Os autores também identificaram a existência de interações hidrofóbicas do benzeno com a superfície do siloxano (RINGWALD e PEMBERTON, 2000). Este mecanismo proposto, em parte está de acordo com os nossos resultados, porém para o caso do criseno outros parâmetros devem estar envolvidos e necessitam uma maior investigação.

Costa e colaboradores usando zeolitas comerciais para remoção de HPAs em água estimaram que há um aumento na adsorção com o aumento do número de elétrons π nas estruturas aromáticas. Lemic e colaboradores, estudando adsorção de fluoreno, fenantreno e benzo[a]antraceno (isômero do criseno), indicaram uma maior adsorção para o benzo[a]antraceno em zeolitas, através de interações hidrofóbicas e o maior K_{ow} comparado ao fenantreno e o fluoreno. Araújo e colaboradores avaliaram a adsorção de naftaleno, antraceno e pireno sobre sílica pura e sílica dopada com alumínio, os resultados apontaram para um aumento da capacidade de adsorção para os HPAs com um maior número de elétrons π favorecendo interações por forças de Van der Waals (ARAÚJO et al., 2008). Segundo estes autores a maior quantidade de elétrons π , além do K_{ow} favoreceram a adsorção em zeolitas, em sílica pura e dopada com alumínio (COSTA et al., 2012; LEMIC´ et al., 2007; ARAÚJO et al., 2008).

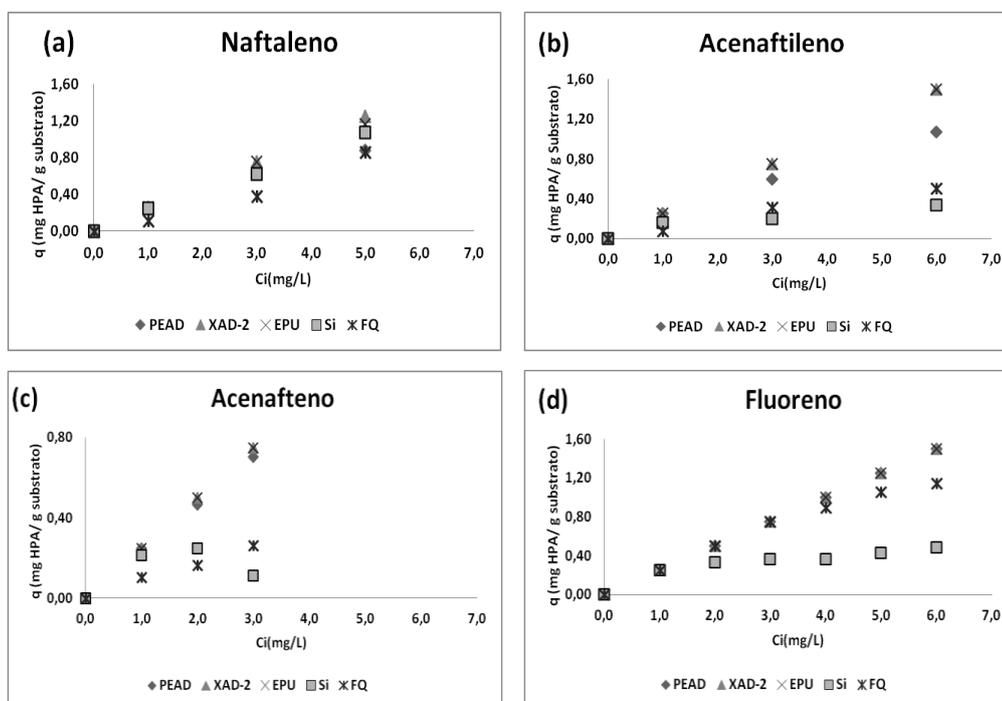
Desta maneira, a maior remoção do criseno pela Si e a FQ pode estar relacionada ao K_{ow} (maior entre os HPAs estudados) e também a quantidade de

elétrons π da molécula, pois conforme já descrito este composto é o mais pesado dos HPAs investigados e o único que contém quatro anéis aromáticos e um total de 18 elétrons π em sua estrutura, enquanto os demais HPAs possuem dois a três anéis, e de 10 a 14 elétrons π .

5.9 Quantidade removida de HPA por unidade de massa de substrato (q)

A massa de HPA removida por unidade de massa de substrato sólido (q), obtida a partir dos experimentos em batelada foi calculada por meio do balanço de massa obtido conforme a equação 1 (seção 4.8).

O estudo foi realizado para cada composto, onde foram preparadas soluções aquosas (25 mL) a 10% de acetonitrila em diferentes concentrações. A capacidade de remoção (q) em função da concentração inicial é mostrada na figura 16.



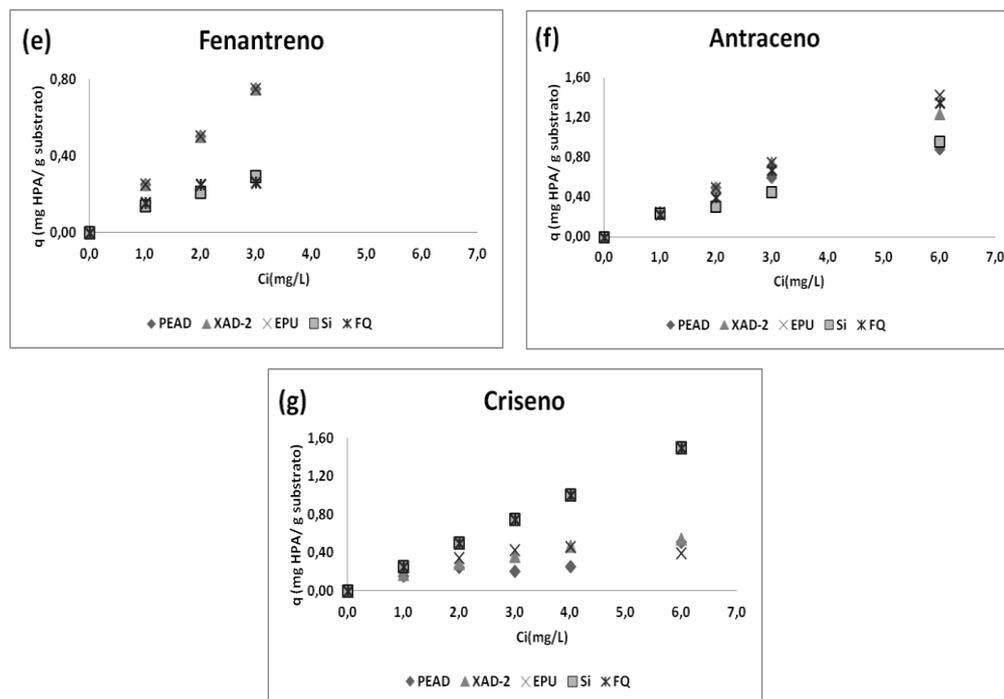


Figura 17: Capacidade de remoção em função da concentração inicial. Após 180 minutos de agitação, temperatura de 20°C, massa de substrato sólido 0,1g.

De acordo com a figura 16 há um acréscimo na quantidade adsorvida (q) em PEAD, XAD-2 e EPU com o aumento da concentração inicial das soluções, exceto para o criseno. Para o criseno as maiores capacidades de adsorção são alcançadas em Si e FQ.

Quando a concentração inicial é maior, aumenta a diferença entre as concentrações dos compostos entre a fase líquida e sólida resultando em um aumentando da força motriz à transferência de massa entre as fases. Além disso, para uma mesma massa de adsorvente existe uma quantidade maior de moléculas disponíveis inicialmente, logo, a tendência é que uma quantidade maior de moléculas seja adsorvida (SRISVASTAVA et al., 2006).

Segundo a literatura, o aumento na capacidade de adsorção com a concentração se estende até a saturação do adsorvente ou capacidade máxima de adsorção. Isto é avaliado a partir da construção das isotermas de equilíbrio.

Haghseresht e colaboradores constataram que a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado depende de fatores como, a natureza física do adsorvente, estrutura dos poros e tamanho da partícula, a natureza do adsorbato, peso molecular, tempo de contato, dentre outros (Haghseresht et al. 2002).

5.10 Avaliação cromatográfica

5.10.1. Separação Cromatográfica dos HPAs

A separação cromatográfica dos HPAs foi realizada em coluna Pursuit PAH (100 x 4,6 mm) utilizando acetonitrila e água como eluente e detecção por UV. A detecção foi efetuada simultaneamente em dois comprimentos de onda 225 e 254 nm. Nas figuras 18 e 19 podem-se observar os cromatogramas obtidos, os comprimentos de onda, a concentração das soluções injetadas e o tempo de retenção (tr).

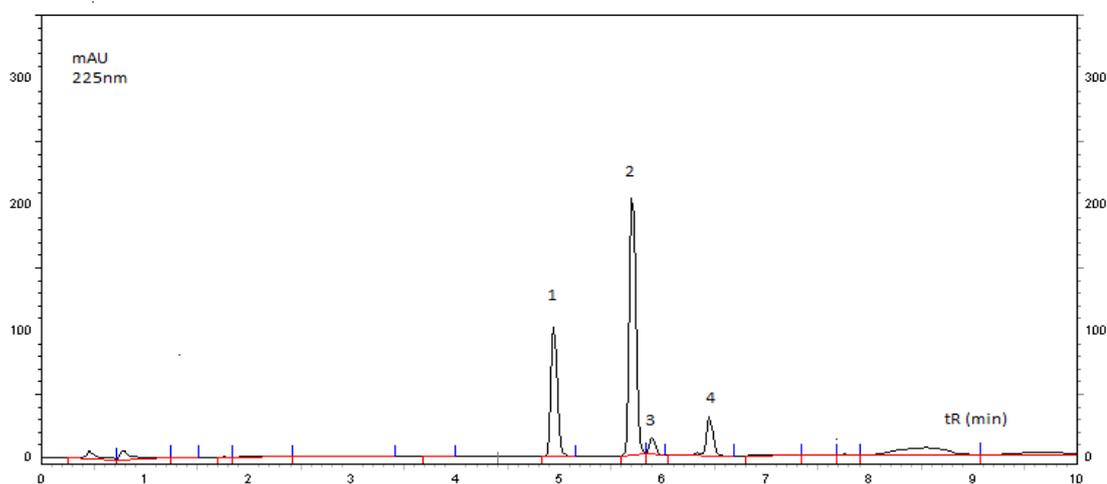


Figura 18: Cromatograma de separação dos HPAs detectados por UV (λ 225 nm). (1) acenaftileno (2) acenafteno; (3) fluoreno e (4) fenantreno. Concentração de cada HPA na mistura: 2 mg/L. Eluente: acetonitrila, água; fluxo: 1,5 mL min⁻¹.

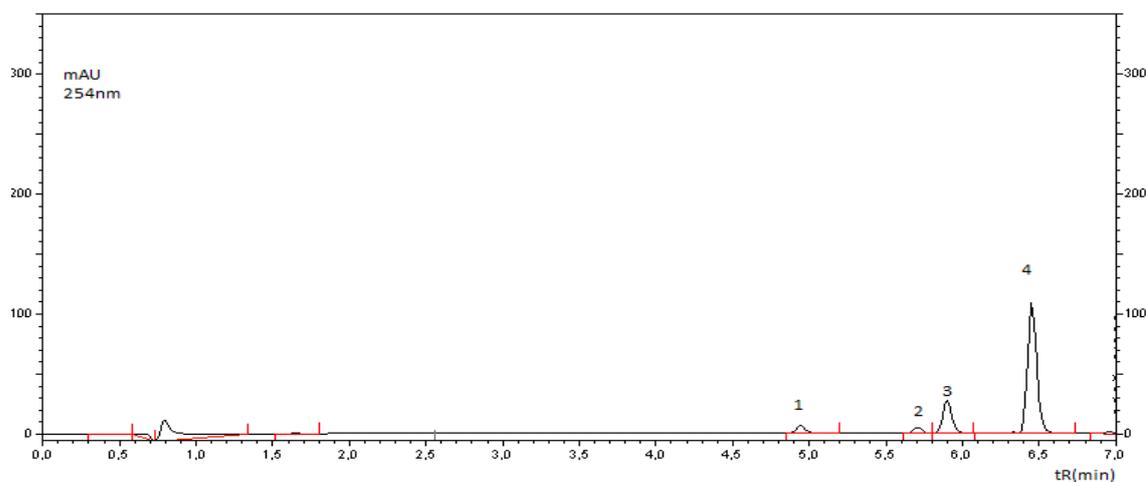


Figura 19 Cromatograma de separação dos HPAs detectados por UV (λ 254 nm). (1) acenaftileno; (2) acenafteno; (3) fluoreno e (4) fenantreno. Concentração de cada HPA na mistura: 2 mg/L Eluente: acetonitrila, água; fluxo: 1,5 mL min⁻¹.

Como pode ser observado nas figuras 18 e 19, para o acenaftileno e acenafteno a altura do pico foi maior no λ de 225 nm, enquanto que fluoreno e fenantreno no λ de 254 nm. A leitura simultânea em dois comprimentos de onda possibilitou melhor intensidade de sinal dos pares críticos acenafteno e fluoreno.

5.10.2 Resultados dos ensaios de remoção

A tabela 14 apresenta as percentagens de remoção da mistura dos quatro HPAs. Para o cálculo foi utilizada equação 2 (seção 4.8).

Tabela 14: Percentagens de remoção da mistura dos quatro HPAs

HPA	PEAD t (min.)		XAD-2 t (min.)		EPU t (min.)		Si t (min.)		FQ t (min.)	
	15	180	15	180	15	180	15	180	15	180
ACY	29,1	46,5	38,7	77,9	60,9	72,2	36,5	33,3	17,3	21,6
ACE	41,9	53,5	44,9	84,1	59,5	67,0	30,5	36,2	-	31,4
FLN	34,0	47,7	40,3	85,7	57,3	70,1	12,3	21,0	14,4	12,9
PHE	30,7	50,9	33,1	88,3	62,0	76,6	-	10,0	4,8	-

Pela análise da tabela 14, verifica-se novamente a rápida remoção em EPU. Em 180 minutos, XAD-2, EPU e PEAD foram superiores a Si e a FQ. Verifica-se que a remoção dos 4 HPAs, nos substratos PEAD, XAD-2 e EPU, aparenta ter uma relação como o com peso molecular, exceto para o acenafteno, isto sugere a coexistência de outros parâmetros que podem influenciar a capacidade de remoção. Um exemplo é o efeito estérico associado ao acenafteno (HARO et al., 2011). A relação de adsorção com o peso molecular também foi encontrada por Crisafully e colaboradores, ao estudarem a remoção de HPAs por adsorventes de origem natural (CRISAFULLY, et al., 2008).

6 PROPOSTA SUGERIDA PARA USO EM AMOSTRADORES DE LAPELA

Os HPAs investigados juntamente com os substratos sólidos indicam que a formulação de adsorventes de lapela devem conter os substratos PEAD ou XAD-2 (normalmente utilizado nos produtos comerciais). Além desses, a EPU (que garante uma rápida adsorção) deve estar presente junto com a sílica ou fibra de quartzo para a remoção de HPAs similares ao criseno. A composição da mistura de adsorventes pode ser otimizada em função da concentração de HPAs esperada ou, mais simplesmente, pode ser definida como massas iguais dos adsorventes na ordem de 0,5 g que garantirão um excesso do substrato sólido em relação às concentrações de HPAs normalmente esperadas. A figura 20 mostra um “adsorvente de lapela” preparado no laboratório para análise de campo. A parte 3 corresponde ao substrato EPU (0,1 g) e, as partes 2 e 4 (0,5 g), aos dois adsorventes selecionados (Si e PEAD). A granulometria de cada substrato foi ajustada à faixa de 20 a 60 mesh.

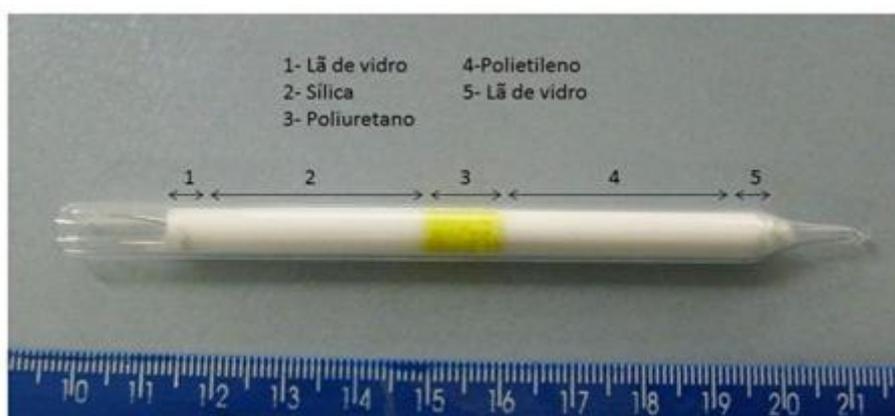


Figura 20: Adsorvente de lapela

O “adsorvente de lapela” mostrado na figura 20 pode ser adaptado para estudos de campo. Para tal é necessário definir qual a bomba de sucção que será utilizada para que os ajustes de fluxo sejam feitos, bem como a adaptação do amostrador de lapela à bomba. Em princípio pode-se fazer uso da bomba fornecida com o conjunto ORBO™ 43 uma vez que os tubos de vidro disponíveis são semelhantes aos do presente estudo.

7 CONCLUSÕES

- Os ensaios de remoção revelaram que nem todos os HPAs são removidos da mesma forma;
- A presença do co-solvente pode interferir nos processos de remoção dos HPAs;
- Percentagem de retenção aumenta ou permanece praticamente constante ao variar a massa de adsorvente de 0,1 para 0,5 g;
- Um aumento na temperatura de 20 para 60 °C aumenta, via de regra, a remoção de HPAs;
- As remoções mais rápidas foram com a EPU, exceto para o criseno que foi removido rapidamente pela Si e antraceno em XAD-2;
- Ao aumentar a concentração inicial, houve uma tendência que uma quantidade maior de moléculas seja removida;
- O estudo envolvendo a mistura de HPAs forneceu indícios de que o comportamento de remoção, frente à mistura aparenta ter uma relação como o com peso molecular, onde a remoção sobre a EPU foi a mais rápida;
- Os substratos sólidos estudados neste trabalho mostraram-se promissores para uso como adsorventes nos amostradores de lapela. Deve-se considerar a utilização de uma composição mista;
- Sílica e fibra de quartzo apresentaram um comportamento semelhante, porém a sílica tem custo menor;

- PEAD, EPU e Si são materiais de fácil acesso, que parem serem usados na remoção de HPAs não requerem pré-tratamentos demorados, mostraram-se eficientes e de fácil manuseio.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a adsorção dos HPAs na condição de equilíbrio, com obtenção das isotermas de adsorção.
- Estudar a adsorção da mistura dos 16 HPAs prioritários (US EPA).
- Caracterizar fisicamente e quimicamente os substratos adsorventes.
- Estudar os mecanismos de adsorção.

9 REFERÊNCIAS

ANIA, C.O. et al., Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. **Water Research**, v41, p.333-340, 2007.

ARAÚJO. R.S. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 213 – 222, 2008.

ATSDR (Agency for Toxi Substances and Disease Registry). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **US Department of Health and Human Services, Public Health Service**, 1995. Disponível em : <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2011.

AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de Fontes Automotivas: Uma Breve Revisão. **HOLOS**, Ano 29, v. 1, p. 112 – 114, 2013.

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

BOWEN. H. J. M. Absorption by Polyurethane Foams ; New Method of Separation. **J. Chem. SOC. (A)**. p. 1082 – 1085, 1970.

CARPINÉ, D. Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2011.

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

CASTILLA – M. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83 – 94, 2004.

CAVALCANTE, R. M. et al. utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, v.30, n. 3, p.560 – 564, 2007.

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

CORSEUIL, H. X. et al. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleumhydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v. 38, p. 1449 – 1456, 2004.

COSTA, A.A. et al. Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, p. 186 – 192, 2012.

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

COUTINHO. F. M. B; MELLO. I. L; DE MARIA. L. C.S Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n. 1, p. 1 – 13, 2003.

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

CRISTALE, J.; MARCHI, M.R.R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Ecl. Química**. São Paulo, v. 33(4), p. 69-78, 2008.

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

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

DIAS. A.N. et al. 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**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.021>, article in press, 2013.

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

DMITRIENKO, S.G. et al. Preconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Polyurethane Foams and Their Determination in Waters with the Use of Luminescence and High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 1189 – 1196, 2002.

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

DOMINGUES, V.M.F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. **Tese de doutorado**, Universidade do Porto, Portugal, 2005.

EMBRAPA. QUEIROZ, S. C.N; FERRACINI, V,L; SOUZA, D, R, C. Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo. **EMBRAPA MEIO-AMBIENTE. Documentos 79**, Jaguariúna, p. 1-5, 2009. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_79.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2012.

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

FARD- KHALILI, V. et al. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 714, p. 89 – 97, 2012.

FALCÓN-G. M. S; CANCHO-G, B; J. Gándara-Simal. Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters. **Water Research**, v. 38, p. 1679 – 1684, 2004.

FALCÓN-G; M. PÉREZ -L; J. SIMAL -G. Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic hydrocarbons from drinking waters. **J. Agric Food Chem**, v 23, 6897, 2004.

FRIES, E; ZARFL, C. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). **Environ Sci Pollut Res**, v. 19, p 1296 – 1304, 2012.

GRYNKIEWICZ, M.; POLKOWSKA, z.; NAMIEŚNIK, j. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). **Atmospheric Environment**, v. 36, p.361-369, 2002.

GUO. L; LEE.H.K. Development of multiwalled carbon nanotubes based micro-solid-phase extraction for the determination of trace levels of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 9321 – 9327, 2001.

GUZZO. P.L. **Quartzo. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM**, 2008
Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-183-00.pdf>>.
Acesso em: 11 jan. 2012.

HAGHSERESHT, F. et al,. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **J. Phys. Chem. B106**, p. 10935-10943, 2002.

HALL, S. et al. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silica gel. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 29, p. 160 – 183, 2009.

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.

HUANG, W. et al,. Characterizing and Biological Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Exposures to Diesel Exhaust. **Environ. Sci. Technol**, v. 41, p. 2711-2716, 2007.

IARC- International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to humans. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**, 2006 (b) Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>>. Acesso em: 26 out. 2011.

IUPAC REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p. 603-619, 1985.

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

Kong, H. et al. Phenanthrene Removal from Aqueous Solution on Sesame Stalk-based Carbon. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, p. 752 – 759, 2012.

KOUZAYHA. A. et al. Optimization of a Solid-Phase Extraction Method Using Centrifugation for the Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 7592 – 7600, 2011.

KRUPADAM. R. J. et al. Fluorescence Spectrophotometer Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples Based on Solid Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymer. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 8, p. 2871 – 2877, 2009.

LATTUADA, R.M. Estudo da ecotoxicidade de efluentes da mineração de carvão e a aplicação de adsorventes alternativos em associação com fotocatalise heterogênea na remoção de metais e HPAs. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010.

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

LEE. J. J. et al. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6185 – 6193, 2004.

LEMIC´. J. et al. Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 317 – 323, 2007.

LOPES, J. L. Riscos para a saúde de trabalhadores de pavimentação com asfalto. **INTERFACEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v.3, n.3, Seção Interfacehs 1, ago./ dez. 2008.

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

LUS, D.A. Estudo de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.

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

MARCE', M.R; BORRULL. F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds - Review. **J. Chromatogr. A**, v. 885, p. 273 – 290, 2000.

MARTINEZ, E., et al,. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. **Journal of Chromatography A**, v. 1047, p. 181-188, 2004.

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

MERINO, F.; RUBIO,S.; PÉREZ-BENDITO, D. A cid-induced cloud point extraction and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples. **Journal of Chromatography A**, v. 962, p. 1–8, 2002.

MINGJIANG, Y. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 1115-1120, 2010.

MORI, M; CASSELLA, R.J. Estudo da sorção de corante catiônico violeta de cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

MOTTA, R.S. Estudos de misturas asfálticas mornas em revestimentos de pavimentos para redução de emissão de poluentes e de consumo energético. **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.

NAKAMURA. H et al. Reaction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Silica in Aqueous Chlorine. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 7, p. 2190 – 2195, 2007.

NARDOCCI, A. C. Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. 2010. **Tese de Livre Docência**. Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

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

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Method 5515**: polinuclear aromatic hydrocarbons. NIOSH, 1994.

NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health). **Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt**. DHHS (NIOSH) Publication n. 2011-110, 2000.

NIRMAIER, H-P. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high performance liquid chromatography with amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 730, p. 169 – 175, 1996.

OLIVELLA. M. À. Isolation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural water using accelerated solvent extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 69, p. 267 – 275, 2006.

ORBO: Disponível em: <http://lsc.gr/attachments/File/ORBO_SOLVENT_DESORPTION_TUBES.pdf>. Acesso em: 20 maio 2012.

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

PERERA, F. et al. 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 & Prevention**, v.14, n.8, p. 709 -714, 2005.

PERERA, P. A.P.; ANDRADE,J.B.; MIGUEL, A.H. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Analytical Sciences**,v.17 p. 1229-1231,2001.

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

PRADO. A. G. S; FARIA. E. A. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544 – 547, 2005.

QIAN, Y; POSCH, T; SCHMIDT, T.C. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on glass surfaces. **Chemosphere**, v. 82, p. 859 – 865, 2011.

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

RINGWALDAND e PEMBERTON. Adsorption interactions of aromatics and heteroaromatics with hydrated and dehydrated silica surfaces by raman and FTIR spectroscopies. **Environ. Sci. Technol**, v. 34, p. 259 – 265, 2000.

ROBINSON. J. L. et al. Liquid – solid chromatography on Amberlite XAD-2 an other styrene – divinylbenzene adsorbents. I. Development of a solvent eluotropic scale. **Journal of Chromatography**, n. 189, p. 145 -167, 1980.

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

SHI. Q; LI. A; LIU. B. Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n.1, p. 188 – 194, 2013.

SHU, Y.Y.; LAI, T.L. Effect of moisture on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils under atmospheric pressure by focused microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 927, p. 13 -141, 2001.

SHU.Y.Y., et al,. Study of factors affecting on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils using open-vessel focused microwave-assisted extraction. **Chemosphere**, v. 52, p. 1667 – 176, 2003.

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

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

THIEN, TRAN-DUC. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphite surfaces. **Computational Materials Science**, v.49, p.307-3012, 2010.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Method 610. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_610.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Method 625. Disponível em <<http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/download/som/som11d-svoa.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2013.

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

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

VALENCIA, C.A.V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. **Dissertação de Mestrado**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Braisl, 2007.

VASCONCELLOS, C. P. et al. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan área of São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009 – 3018, 2003.

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

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

WANG. L. et al. Temperature-dependent sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on natural and treated sediments. **Chemosphere**, v. 82. P. 895 – 900, 2011.

WHO – World Health Organization. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. **Joint who/convention task**

force on the health aspects of air pollution, 2003. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/78660/e78963.pdf>. Acesso em: 26 out. 2011.

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

XIE, S-M; et al. Porous metal membranes for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analyst**, v. 136 p. 3988 – 3996, 2011.

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

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 – 515, 2002.

Zhang, X. et al. Ultrahigh performance liquid chromatographic analysis and magnetic preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons by Fe₃O₄-doped polymeric nanoparticles. **J. Chromatogr. A**, v. 1247, p. 1 – 9, 2012.

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