

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

Rejane Secretti Cargin

**EXTRAÇÃO E ADSORÇÃO DE HPAS ATRAVÉS DE TRANSFERÊNCIA
GÁS-SÓLIDO (XAD-2 E EPU) UTILIZANDO DISPOSITIVO DE
EXTRAÇÃO E COLETA**

Santa Maria, RS
2017

Rejane Secretti Cargin

EXTRAÇÃO E ADSORÇÃO DE HPAS ATRAVÉS DE TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO (XAD-2 E EPU) UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO E COLETA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cargnin, Rejane
EXTRAÇÃO E ADSORÇÃO DE HPAS ATRAVÉS DE TRANSFERÊNCIA
GÁS-SÓLIDO (XAD-2 E EPU) UTILIZANDO DISPOSITIVO DE
EXTRAÇÃO E COLETA / Rejane Cargnin.- 2017.
96 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento
Coorientador: Marcelo Barcellos da Rosa
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. HPAs 2. Extração 3. Adsorção 4. Temperatura I. do
Nascimento, Paulo Cícero II. Barcellos da Rosa, Marcelo
III. Título.

Rejane Secretti Cargin

EXTRAÇÃO E ADSORÇÃO DE HPAS ATRAVÉS DE TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO (XAD-2 E EPU) UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO E COLETA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 27 de abril de 2017:



Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)



Sergio Roberto Mortari, Dr. (UNIFRA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Idemar e Rogani e ao meu irmão Pietro, pelo amor e incentivo que sempre recebi. Dedico também ao meu namorado Ezequiel por me apoiar em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

- Inicialmente agradeço os meus pais Idemar e Rogani, e ao meu irmão Pietro, por todo o amor e apoio e principalmente por compreenderem a distância necessária para a realização deste trabalho;
- ao meu namorado, Ezequiel Somavilla, por todo o incentivo e confiança, por estar comigo nos momentos mais difíceis, por sempre me manter de pé e reconhecer o meu esforço. Aos meus sogros, Sandra e Lizeu, e ao meu cunhado Marco Antônio por terem me acolhido com tanto carinho;
- ao professor Paulo Nascimento, por desde a graduação ser o meu exemplo de profissional, obrigada pelas orientações neste trabalho, pela paciência e amizade;
- aos demais professores do grupo, Denise Bohrer, Carine Viana, Leandro Machado e Marcelo Barcellos. Obrigada pelas contribuições;
- agradeço o carinho com que todos os colegas pertencentes ao LACHEM – Prédio 17 me receberam e que estiveram sempre comigo no primeiro ano da realização deste trabalho, Débora Monego, Fábio Vieira, Letícia Brudi, Lucas Mironuk, Luis Claussen e Sandra Ribeiro.
- agradeço aos colegas do LACHEM no geral, pela convivência diária e por tornarem o dia a dia mais leve;
- agradeço a minha aluna de IC Letícia Brudi, pelas longas horas dedicadas neste trabalho. Agradeço por termos nos tornado acima de tudo, grandes amigas;
- agradeço por Deus ter me concedido a oportunidade de conviver com pessoas tão amáveis, como a Caroline Dolwitsch, Diana Muratt, Luis Claussen e Patricia Mattiazzi. Eu agradeço pela amizade, pela companhia de sempre, por estarem comigo nos momentos de alegria e também nas horas de choro;
- agradeço as duas mães que recebi nesta caminhada, Sandra Ribeiro e Marcia Barichello. Obrigada pelos conselhos, pelas palavras de conforto e pelo carinho que recebi;
- ao Luis Ferraz por estar sempre presente, por não medir esforços em me auxiliar e me amparar;
- as pessoas em que tive a oportunidade de conviver diariamente no meu período de graduação e pós- graduação, Mayra Hettwer e Greice Vendruscolo, obrigada por terem tornado estes seis anos em Santa Maria mais fáceis;
- a Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade da realização do curso de mestrado. A CAPES, pela bolsa concedida e ao CENPES/PETROBRAS, pelo financiamento deste projeto.

Nada acontece por acaso. Não existe a sorte. Há um significado por detrás de cada pequeno ato. Talvez não possa ser visto com clareza imediatamente, mas vê-lo-á antes que se passe muito tempo.

(Richard Back)

RESUMO

EXTRAÇÃO E ADSORÇÃO DE HPAS ATRAVÉS DE TRANSFERÊNCIA GÁS-SÓLIDO (XAD-2 E EPU) UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO E COLETA

AUTORA: Rejane Secretti Cargin

ORIENTADOR: Paulo Cícero do Nascimento

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estes compostos são importantes poluentes orgânicos e devido à comprovada ação nociva, sua concentração no ambiente é permanentemente controlada. Além disso, os HPAs podem ser encontrados no ambiente em fase vapor, presos a superfícies de pequenas partículas sólidas e dependendo da temperatura atmosférica, são divididos entre a fase vapor e o particulado. A Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) listou 16 HPAs com base em seus perfis toxicológicos, como poluentes prioritários. Assim sendo, neste trabalho, foram selecionados um grupo de 5 HPAs que estão incluídos nesta lista, utilizando como critério de escolha o número de anéis aromáticos (HPAs com 2, 3 e 4 anéis). Estes compostos são acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno e benzo(k)fluoranteno. Então, foi estudada a capacidade de extração da solução de HPA em água sob ação de vazão de argônio em diferentes temperaturas, sendo estas 13, 50, 80 e 95°C. A extração da mistura destes compostos nas mesmas temperaturas, com exceção da temperatura de 13°C, também foi estudada. Realizou-se o estudo de adsorção gás-sólido de 3 dos compostos selecionados, sendo o acenaftileno, fluoreno e fenantreno, sob a ação da vazão de argônio e temperatura de 50°C, onde os adsorventes investigados foram o Amberlite XAD-2 e a Espuma de Poliuretano (EPU). Para a realização deste trabalho utilizou-se um Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) que foi desenvolvido para gerar e coletar vapores de HPAs. Espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta-visível e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD) foram utilizadas para avaliar os rendimentos de extração bem como as capacidades de adsorção dos adsorventes sólidos. Em nenhuma das temperaturas de trabalho obteve-se a extração do benzo(k)fluoranteno, embora todos os demais HPAs foram extraídos nas temperaturas de 80 e 95°C. Na temperatura de 50°C, com exceção do pireno, todos os compostos foram extraídos e em 13°C somente acenaftileno e fluoreno. As extrações mostraram resultados diferentes quando comparados os HPAs individualmente e em misturas. Enquanto os adsorventes utilizados, Amberlite XAD-2 e EPU, apresentaram-se igualmente eficientes em relação à adsorção. Além do mais, massas diferentes destes adsorventes foram necessárias para cada HPA estudado, devido às diferenças nos rendimentos das extrações. Os HPAs com maior pressão de vapor, por exemplo, necessitaram de maior massa de adsorvente para alcançar uma eficiência de adsorção da ordem de 100%. Portanto, conclui-se que os HPAs podem ser arrastados, mesmo encontrando-se abaixo do seu ponto de ebulição, e que os adsorventes testados são eficientes para a remoção destes compostos no ambiente.

Palavras-chave: HPAs. Extração. Adsorção. Temperatura.

ABSTRACT

PAHS EXTRACTION AND ADSORPTION THROUGH GAS-SOLID TRANSFER (XAD-2 AND PUF) USING AN EXTRACTION AND COLLECTION DEVICE

AUTHOR: Rejane Secretti Cargnin
ADVISOR: Paulo Cícero do Nascimento

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds formed by two or more condensed aromatic rings. These compounds are important organic pollutants and due to their harmful action their concentrations in the environment are permanently controlled. Additionally, the PAHs can be found in the vapor phase environment, attached to surfaces of small solid particles and depending on the atmospheric temperature, are divided between the vapor phase and the particulate. The American Environmental Protection Agency (US EPA) listed 16 PAHs based on their toxicological profiles as priority pollutants. Therefore, in the present study, it was selected a group of 5 PAHs, which are included in this list, using as selection criterion the number of aromatic rings (PAHs with 2, 3 and 4 rings). These compounds are acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, pyrene and benzo(k)fluoranthene. Then, it was studied the extraction capacity of the PAH solution in water under action of argon flow at different temperatures, being these 13, 50, 80 and 95°C. The extraction of the mixture of these compounds at the same temperatures, with the exception of the temperature of 13°C, was also studied. The gas-solid adsorption study of 3 of the selected compounds was carried out, being acenaphthylene, fluorene and phenanthrene, under the action of argon flux and temperature of 50°C, where the adsorbents investigated were Amberlite XAD-2 and polyurethane foam (PUF). For the accomplishment of this work we used an Extraction and Collection Device (DEC), which was developed to generate and collect PAHs vapors. Molecular absorption spectrometry ultraviolet-visible region and High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection (HPLC-DAD) were used to assess the extraction yields as well as the adsorption capacities of the solid adsorbents. At none of the working temperatures was the extraction of benzo(k)fluoranthene, although all other PAHs were extracted at temperatures of 80 and 95°C. At the temperature of 50°C, with the exception of pyrene, all the compounds were extracted and at 13°C only acenaphthylene and fluorene. The extractions showed different results when comparing the PAHs individually and in mixtures. While the adsorbents used, Amberlite XAD-2 and PUF, presented themselves similarly efficient with respect to adsorption. In addition, different masses of these adsorbents were required for each PAH studied, due to differences in extraction yields. The PAHs with higher vapor pressure, for example, required a higher mass of adsorbent to achieve an adsorption efficiency of the order of 100%. Thus, it is concluded that PAHs can be entrained, even though they are below their boiling point, and that the adsorbents tested are efficient for the removal of these compounds from the environment.

Keywords: PAHs. Extraction. Adsorption. Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos 16 HPAs prioritários para monitoramento ambiental, listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana.....	17
Figura 2 - Amostradores de compostos na fase vapor e material particulado atmosférico: Hi-vol e Denuder.....	25
Figura 3 - Tubo de adsorvente para amostragem de vapor atmosférico (ORBO™, SUPELCO)	26
Figura 4 - Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).....	34
Figura 5 - Processo de dessorção dos compostos adsorvidos no adsorvente da coluna, percolando-se 25 mL + 10 mL de acetonitrila com esta em sentido contrário a conexão com o DEC.....	39
Figura 6 - Esquema de diluições sucessivas a partir da solução estoque 1 (6º ponto da curva) para preparo das soluções referentes aos outros 5 pontos da curva analítica de calibração.....	42
Figura 7 - Porcentagem de “perdas” dos 5 HPAs em estudo durante o tempo de transição necessário (22 min) para atingir a temperatura de 95°C	49
Figura 8 - Porcentagem de “perdas” dos 5 HPAs em estudo durante o tempo de transição necessário (18 min) para atingir a temperatura de 80°C	50
Figura 9 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico acetonitrila.....	51
Figura 10 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico metanol	51
Figura 11 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico acetona	52
Figura 12 - Frasco lavador de gases (trap) utilizado na coleta dos vapores dos HPAs extraídos. Constituído de vidro, dimensões de macho e fêmea: 14/23 e volume de 50 mL.....	52
Figura 13 - Balanço de massa - verificação da localização dos HPAs no sistema: coletados no trap/adsorvente; encontrados na solução remanescente do DEC; depositados no fundo do dispositivo; aderidos às superfícies internas ou não localizado	55
Figura 14 - Porcentagens dos HPAs individuais extraídos nas temperaturas de extração de 13, 50, 80 e 95 °C.....	58
Figura 15 - Porcentagens de cada um dos 5 HPAs quando extraídos da mistura nas temperaturas de extração de 50, 80 e 95°C.....	59
Figura 16 - Porcentagem de extração do composto acenaftileno na temperatura de extração de 13°C	60
Figura 17 - Porcentagem de extração do composto acenaftileno na temperatura de extração de 23°C	60
Figura 18 - Sinal de interferência obtido pela análise da amostra gerada pela extração de um <i>branco real</i> a 95°C sobreposto ao espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) do acenaftileno.....	61
Figura 19 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para obtenção do branco real na temperatura de 80°C.....	63
Figura 20 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada pela percolação de acetonitrila pela serpentina que transporta o gás.....	63
Figura 21 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para a 2ª obtenção do <i>branco real</i> na temperatura de 80°C	64

Figura 22 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para obtenção do branco real na temperatura de 22,8°C.....	64
Figura 23 - Cromatograma da amostra gerada na 2ª extração para a obtenção do branco real a 80°C, sobreposto ao Cromatograma dos 16 HPAs detectados pelo método desenvolvido por Barichello (2016)	65
Figura 24 - Cromatograma da solução obtida pela percolação de acetonitrila na serpentina sobreposto ao cromatograma da amostra gerada na 2ª extração para a obtenção do branco real a 80°C.....	66
Figura 25 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10mL de acetonitrila proveniente da percolação pela coluna de XAD-2	69
Figura 26 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 por 3 horas	70
Figura 27 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 por 15 minutos.....	70
Figura 28 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 proveniente de sucessivas lavagens (cinco vezes) com este solvente	71
Figura 29 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) proveniente das sucessivas lavagens da EPU com acetonitrila	72
Figura 30 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) resultante das soluções obtidas pela percolação de 25 mL de acetonitrila por uma coluna contendo 0,0228g de EPU	73
Figura 31 - Coloração amarela correspondente ao composto acenaftileno, concentrando-se no início da coluna de XAD-2	74
Figura 32 - Porcentagem de HPA adsorvido nas diferentes massas de adsorvente XAD-2 testadas.....	76
Figura 33 - Porcentagem de HPA adsorvidos nas diferentes massas de adsorvente EPU testadas.....	77
Figura 34 - Porcentagem dos HPAs da mistura retidos na massa de 0,035g de adsorvente XAD-2 testado	79
Figura 35 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do acenaftileno.....	80
Figura 36 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do pireno	80
Figura 37 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do benzo(k)fluoranteno.....	81
Figura 38 - Curva analítica do composto acenaftileno em 321nm, equação da reta e valor de r	82
Figura 39 - Curva analítica do composto pireno em 334 nm, equação da reta e valor de r	83
Figura 40 - Cromatograma da separação dos compostos obtidos pelo canal 1 (254 nm)	84
Figura 41 - Cromatograma da separação dos compostos obtido pelo canal 2 (225 nm).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs	20
Tabela 2 - Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto a sua carcinogenicidade segundo a IARC	23
Tabela 3 - Composição e estrutura química dos adsorventes Amberlite XAD-2 e espuma de poliuretano (EPU)	29
Tabela 4 - Quantidade e concentração de cada ampola de padrão de HPA líquido utilizado para preparar as soluções estoque, volume final e concentração das soluções estoque	32
Tabela 5 - Massa do padrão de HPA (pireno) sólido utilizada para preparar a solução estoque, volume final e concentração da solução estoque	32
Tabela 6 - Concentrações e número de moles das soluções de trabalho, volume final e concentração da solução estoque para o preparo destes.....	35
Tabela 7 - Concentração e número de mol de cada HPA e número de mol total da mistura dos HPAs da solução de trabalho e volume final adicionado no DEC	37
Tabela 8 - Parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos do método desenvolvido por Barichello (2016).....	41
Tabela 9 - Concentrações dos HPAs (mg.L^{-1}) em estudo presente nas soluções utilizadas para a construção da curva analítica de calibração	42
Tabela 10 - Concentração (mg.L^{-1}) e número de mol dos HPAs utilizados no estudo de extração destes compostos	46
Tabela 11 - Temperatura e relação do tempo de transição necessário para esta ser atingida no procedimento de extração dos HPAs	48
Tabela 12 - Concentrações de acenaftileno (mg.L^{-1}) utilizadas para a construção da curva de calibração e absorvâncias obtidas em 321 nm	81
Tabela 13 - Concentração de pireno (mg.L^{-1}) utilizadas para a construção da curva de calibração e absorvâncias obtidas em 334 nm	82
Tabela 14 - Faixa de trabalho, equação da reta e valores de r para os 5 HPAs estudados	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CLAE-DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção de Arranjo de Diodos
DEC	Dispositivo de Extração e Coleta
EPU	Espuma de Poliuretano
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC-DAD	<i>High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection</i>
IARC	Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno
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
λ	Comprimento de onda

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A - Exemplos dos espectros de absorção molecular dos HPAs obtidos no detector DAD.....	95
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Geral	16
1.1.2	Específico	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	17
2.2	FONTES DE HPAs	18
2.3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	19
2.4	TOXIDADE E EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL	21
2.5	ADSORÇÃO	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	PADRÕES UTILIZADOS	30
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	30
3.3	MATERIAIS	30
3.4	INSTRUMENTAÇÃO	31
3.5	MÉTODOS	31
3.5.1	Preparo das soluções estoque	31
3.5.2	Limpeza do material	33
3.5.3	Gestão de resíduos laboratoriais	33
3.5.4	Extração dos HPAs individuais em diferentes temperaturas	33
3.5.5	Extração da mistura dos HPAs em diferentes temperaturas	36
3.5.6	A adsorção gás-sólido	37
3.5.6.1	<i>Limpeza/tratamento dos adsorventes</i>	37
3.5.6.2	<i>Confecção da coluna</i>	38
3.5.6.3	<i>Dessorção dos compostos do adsorvente da coluna</i>	39
3.5.7	Determinação da vazão de argônio utilizada	39
3.5.7.1	<i>Volume de controle</i>	40
3.5.7.2	<i>Bolhometro</i>	40
3.5.8	Métodos analíticos utilizados para análise	40
3.5.8.1	<i>Espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta-visível</i>	40
3.5.8.2	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção DAD (CLAE-DAD)</i>	41
3.6	FLUXOGRAMA DO MÉTODO	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	SELEÇÃO DOS HPAs DE ESTUDO	44
4.2	COMPARATIVO DE DISPOSITIVOS NO ARRASTE DE HPAs	45

4.3	TESTES PRELIMINARES.....	45
4.3.1	Determinação do solvente, concentração e temperaturas de extração.....	45
4.3.2	Determinação da vazão de argônio a ser utilizada nas extrações	47
4.3.3	Determinação do tempo de extração	47
4.3.3.1	<i>Tempo de transição necessário para atingir a temperatura</i>	<i>48</i>
4.3.4	Escolha do número de <i>traps</i> e do solvente de coleta	50
4.4	BALANÇO DE MASSA NO PROCESSO DE ARRASTE	53
4.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS EXTRAÇÕES	57
4.6	INTERFERÊNCIAS	61
4.6.1	Interferências relacionadas ao DEC	61
4.7	ADSORÇÃO	67
4.7.1	Interferência dos adsorventes.....	68
4.7.1.1	<i>Interferência do adsorvente Amberlite XAD-2.....</i>	<i>68</i>
4.7.1.2	<i>Interferência do adsorvente Espuma de Poliuretano (EPU)</i>	<i>71</i>
4.7.2	Processo de dessorção dos compostos do adsorvente da coluna.....	74
4.7.3	Resultados referentes à adsorção	75
4.8	ANÁLISE DAS AMOSTRAS	79
4.8.1	Espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta-visível.....	79
4.8.2	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção DAD (CLAE-DAD).....	83
5	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos formados somente por átomos de carbono e hidrogênio em um arranjo onde dois ou mais anéis aromáticos estão condensados linearmente, angularmente ou agrupadamente. (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015). Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) são encontrados na atmosfera em fase vapor, enquanto os de alto peso molecular (cinco e seis anéis) ficam presos às superfícies de pequenas partículas sólidas e, dependendo da temperatura atmosférica, os HPAs de peso molecular intermediário (quatro anéis) são identificados entre a fase vapor ou particulado (HOWSAM; JONES; INESON, 2000; PANDEY; KIM; BROWN, 2011).

Uma das principais fontes de HPAs é a combustão incompleta de material orgânico, como carvão, petróleo, madeira, entre outros (MA; HARRAD, 2015; PENG et al., 2016). Os HPAs podem ser oriundos tanto de fontes naturais, como também de antropogênicas. Algumas das fontes naturais da geração destes compostos são erupções vulcânicas e incêndios florestais espontâneos (GUPTA; PATHAK; FULEKAR, 2015). Porém, fontes antropogênicas como, emissões industriais e veiculares, fumaça de cigarro, queima doméstica de madeira e outras, predominam na geração destes compostos (MASALA; RANNUG; WESTERHOLM, 2014; PULKRABOVA et al., 2016; SLEZAKOVA et al., 2013).

Os HPAs são compostos onipresentes no ambiente, encontram-se na água, ar, solo e sedimento, assim são considerados um dos poluentes mais difundidos pelo ambiente (TRAN-DUC et al., 2010). A distribuição entre as fases na atmosfera é dependente das condições de temperatura (variações sazonais) e umidade no ambiente, além da influência de tempestades que intensificam a mobilidade destes compostos. Durante o verão, existe uma propensão de concentrações elevadas desses compostos serem encontradas em fase vapor. Nas temperaturas mais baixas, existe uma tendência destes compostos se associarem a fase particulada (PANDEY; KIM; BROWN, 2011; SUBRAMANYAN et al., 1994; MAHLER; VAN METRE; FOREMAN, 2014).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pertencem a uma classe de compostos orgânicos que apresentam riscos para a saúde humana devido aos seus efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos. Muitos fatores, como concentração, tempo e via da exposição determinam a gravidade e os efeitos para a saúde daqueles que estão expostos a estes poluentes (ASTDR, 1995). Normalmente, os HPAs não são encontrados como compostos individuais, mas sim como misturas. Por isso, são importantes estudos da exposição humana à

mistura destes HPAs, e não as substâncias individuais (ATSDR, 1995; PULKRABOVA et al., 2016).

A adsorção vem sendo uma das maneiras mais eficientes na remoção destes poluentes do meio ambiente, tanto em meio aquoso como gasoso, pois demonstra ser uma técnica simples para esta finalidade (COSTA et al., 2012). Além de ser eficiente, remove a molécula e a não destrói, o que poderia ocasionar o surgimento de resíduos às vezes mais nocivos para o ambiente do que os produtos de partida (HALL et al., 2009). Os adsorventes mais apolares apresentam melhor eficiência na adsorção dos HPAs (YUAN et al., 2010).

Neste trabalho, estudou-se a influência da temperatura e da vazão de argônio, para o arraste dos HPAs na obtenção da eficiência de remoção destes compostos de soluções padrões aquosas, além da capacidade de adsorção gás-sólido investigando-se os substratos sólidos Amberlite XAD-2 e Espuma de Poliuretano (EPU).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a capacidade de remoção de HPAs de soluções padrões aquosas através de um Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) em diferentes temperaturas de extração, além de verificar a capacidade de adsorção gás-sólido destes compostos.

1.1.2 Específico

- a) Estudar a capacidade de remoção dos HPAs acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno e benzo(k)fluoranteno individualmente em diferentes temperaturas (13, 50, 80 e 95°C);
- b) Analisar a capacidade de remoção da mistura dos HPAs citados no item “a” nas temperaturas de 50, 80 e 95°C;
- c) Avaliar a capacidade de adsorção gás-sólido dos HPAs acenaftileno, fluoreno e fenantreno, quando submetidos à temperatura de extração de 50°C, utilizando os adsorventes sólidos Amberlite XAD-2 e Espuma de Poliuretano (EPU);
- d) Avaliar a possibilidade de HPAs serem ou não arrastados em temperaturas inferiores aos seus pontos de ebulição.

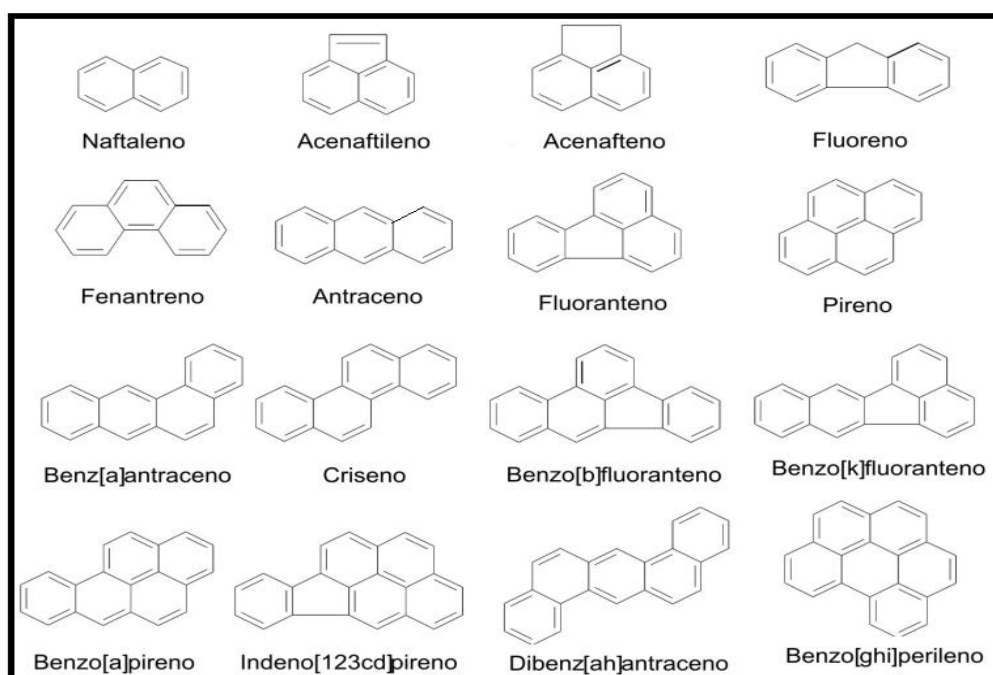
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta fundamentação teórica serão apresentadas informações que sustentem a viabilidade deste estudo, com o enfoque na extração e adsorção de HPAs.

2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

O termo Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) refere-se a um grupo ubíquo que constituem uma ampla classe de compostos orgânicos, relacionados com várias estruturas químicas e toxicidade variada (RENGARAJAN et al., 2015). Estes são importantes poluentes e, devido à comprovada ação nociva, sua concentração no ambiente é permanentemente controlada. A Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) listou 16 HPAs prioritários para monitoramento ambiental, baseado na sua classificação toxicológica (Figura 1) (US Environmental Protection Agency, Guidelines establishing test procedures for the analysis of pullutants. Proposed regulations. Federal Register, Vol 49, N° 209, USEPA, Washington, DC.).

Figura 1- Estrutura química dos 16 HPAs prioritários para monitoramento ambiental, listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana



Fonte: Adaptação de Pandey; Kim; Brown (2011).

2.2 FONTES DE HPAs

Os HPAs são micropoluentes onipresentes perigosos e altamente resistentes à degradação. Normalmente, são encontrados em locais associados às indústrias de petróleo, processamento de madeira e produção de gás (KUPPUSAMY et al., 2017). Porém, podem ser arrastados e encontrados até em lugares remotos, como em sedimentos superficiais marinhos na Baía de Prydz na antártica oriental (XUE et al., 2016), assim como em sedimentos superficiais de lagos e áreas costeiras em Ny-Ålesund, Svalbard, no ártico norueguês (JIAO et al., 2009). As observações de HPAs em locais remotos indicam transporte de longo alcance. Este fato remete à preocupação, devido ao risco relacionado à saúde humana e aos ecossistemas. (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

A quantidade e os tipos de HPAs formados dependem das condições específicas do processo. Os HPAs podem ser classificados dependendo da sua fonte de origem como pirogênicos ou petrogênicos. Fontes pirogênicas são obtidas a partir da combustão incompleta de matéria orgânica, como hulha e madeira em indústrias que usam combustíveis fósseis, enquanto as fontes petrogênicas incluem o petróleo bruto e derivados deste (OKEDEYI et al., 2013). Estes compostos distinguem-se quanto ao seu processo de formação. Os HPAs de baixo peso molecular predominam de fontes petrogênicas, enquanto os HPAs de maior peso molecular prevalecem de origem pirolítica. Os HPAs provindos de origem pirolítica geralmente predominam em ambientes aquáticos (DE LUCA et al., 2005).

As emissões destes compostos ocorrem tanto por fontes naturais como antropogênicas. As fontes antropogênicas são as principais fontes emissoras destes compostos. Os HPAs oriundos de fontes antropogênicas são encontrados em subprodutos oriundos da combustão incompleta em usinas de gaseificação de carvão e outras atividades industriais, além da combustão incompleta de substâncias orgânicas como tabaco e material vegetal, e em emissões veiculares. Em contrapartida, incêndios florestais espontâneos e erupções vulcânicas contribuem como fontes naturais de emissão destes compostos (BEZZA; CHIRWA, 2017; KIM et al., 2013; SUMAN; SINHA; TARAFDAR, 2016).

Os HPAs podem ser classificados quanto oriundos de fontes tecnológicas, sendo definidas como fontes móveis ou estacionárias. Entre as fontes móveis, destaca-se o motor de combustão interna. As fontes estacionárias são subdivididas entre as utilizadas na geração de energia elétrica e calor e aquelas ligadas à atividade industrial (produção de alumínio) e de incineração (principalmente de rejeitos químicos) e podem emitir uma grande variedade de produtos de combustão incompleta (LOPES; ANDRADE, 1996).

As maiores concentrações de HPAs podem ser encontradas no ambiente urbano, devido ao aumento do tráfego veicular e à pequena dispersão dos poluentes atmosféricos. Considerando a densidade populacional, o risco associado à exposição humana aos HPAs atmosféricos é maior nas cidades (SROGI, 2007). Além disso, as partículas produzidas pelos carros são encontradas na fração de tamanho respirável ($< 2,5 \mu\text{m}$) (MANOLI; VOUTSA; SAMARA, 2002).

2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As propriedades físico-químicas dos HPAs (Tabela 1) variam com o peso molecular e a estrutura destes compostos. Os valores elevados da constante octanol/água (K_{ow}) indicam sua alta lipofilicidade e, portanto, estes compostos são solúveis em solventes orgânicos. A solubilidade em água aumenta na medida em que se reduz o número de anéis na molécula. Na medida em que aumenta o número de anéis, e conseqüentemente o peso molecular, a volatilidade desses compostos é reduzida, apresentando uma menor pressão de vapor quando comparados com os HPAs de peso molecular baixo, ou seja, os com pequeno número de anéis. (EISLER, 1987).

A elevada estabilidade, pontos de ebulição e fusão elevados (tornando-os sólidos) e baixa solubilidade em água, permitem aos HPAs elevada persistência no meio ambiente (BOJES; POPE, 2007; HALL et al., 2009; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; RENGARAJAN et al., 2015). No ambiente aquático, a meia vida do HPA é de uma semana a 2 meses, no solo de 2 meses a 2 anos e de 8 meses a 6 anos em sedimentos (SVERDRUP et al., 2003). O destino dos HPAs no ambiente depende das suas propriedades físico-químicas. Se este é de peso molecular elevado é normalmente associado a partículas, se tornando passível de deposição rápida, próximo das fontes emissoras (WANG et al., 2009). Por outro lado, os HPAs de baixo peso molecular podem ser transportados por longos períodos de tempo, chegando até as áreas mais remotas, dependendo das condições atmosféricas (SROGI, 2007).

Tabela 1- Propriedades físico-químicas dos HPAs

HPAs	Nº de anéis aromáticos	Peso molecular (u)	PF (°C)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25°C (mg.L-1)	Coef. de partição octanol/água (K _{ow})	Constante de Henry a 25°C Kpa
Naftaleno	2	128,17	81	217,9	0,0492	32	2300	4,89x10 ⁻²
Acenaftileno	2	152,20	92-93	280	10⁻³ – 10⁻² a 20°C	3,93	12000	1,14 x10⁻³
Acenafteno	2	154,21	95	279	10 ⁻³ – 10 ⁻² a 20°C	3,4	21000	1,48 x10 ⁻²
Fluoreno	2	166,22	115	295	10⁻³ – 10⁻² a 20°C	1,9	15000	1,01 x10⁻²
Antraceno	3	178,23	216,4	342	2x10 ⁻⁴ a 20°C	0,05-0,07	28000	7,3 x10 ⁻²
Fenantreno	3	178,23	100,5	340	6,8 x10⁻⁴ a 20°C	1,0 – 1,3	29000	3,98 x10⁻³
Fluoranteno	3	202,26	108	375	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴ a 20°C	0,26	340000	6,5 x10 ⁻⁴
Pireno	4	202,26	150,4	393	6,9 x10⁻⁹ a 20°C	0,14	2x10⁵	1,1 x10⁻³
Benzo[a]antraceno	4	228,29	160,7	400	5 x10 ⁻⁹ a 20°C	0,01	4x10 ⁵	1,3 x10 ⁻⁴
Criseno	4	228,29	253,8	448	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶ a 20°C	0,002	4x10 ⁵	5,03 x10 ⁻⁵
Benzo[b]fluoranteno	4	252,31	168	481	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶ a 20°C	0,0015	4x10 ⁶	4,98 x10 ⁻⁴
Benzo[k]fluoranteno	4	252,32	215,7	480	9,6X10⁻⁷ a 20°C	0,00076	7 x10⁶	4,4 x10⁻⁵
Benzo[a]pireno	5	252,32	178,1	496	5 x10 ⁻⁹	0,0038	10 ⁶	3,4 x10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278,35	266,6	524	~10 ⁻¹⁰	0,0005	10 ⁶	7 x10 ⁻⁶
Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	276,34	163,6	536	~10 ⁻¹⁰	0,062	5x10 ⁷	2,9 x10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo[ghi]perileno	6	276,34	278,3	545	~10 ⁻¹⁰	0,00026	10 ⁷	2,7 x10 ⁻⁵ (20°C)

Fonte: Adaptação de Manoli; Samara (1999).

Os HPAs apresentam sensibilidade à luz, resistência ao calor, condutividade e resistência à oxidação e redução (a resistência aumenta com o maior peso molecular), bem como uma variedade de ações fisiológicas. Os HPAs possuem espectros de absorção de UV muito característicos. Cada estrutura de anel tem um espectro UV único, e assim cada isômero tem um espectro de absorção de UV diferente (RENGARAJAN et al., 2015).

Quando dissolvidos em água ou adsorvidos em partículas, os HPAs podem sofrer fotodecomposição quando expostos à luz ultravioleta da radiação solar. Os HPAs também podem ser degradados por alguns microorganismos no solo. Seu destino é determinado por suas propriedades físico-químicas, especialmente a não polaridade e hidrofobicidade responsável pela sua persistência no meio ambiente (JOHNSEN; KARLSON, 2005; SROGI, 2007).

2.4 TOXIDADE E EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL

A exposição humana aos HPAs não se refere a compostos individuais, mas a uma mistura destes em situações ocupacionais ou ambientais (WHO, 1998). A exposição a estes compostos pode ocorrer por inalação, quando há, por exemplo, exposição ativa ou passiva a fumos de cigarro; por contato dérmico com fuligem contaminada. Também, a exposição pode ser através do contato direto com solo poluído, ou mesmo através da ingestão de alimentos defumados e água poluída (SUMAN; SINHA; TARAFDAR, 2016). As exposições ocupacionais ocorrem quando trabalhadores como mecânicos, motoristas, vendedores de rua são expostos a emissões dos veículos. Além de trabalhadores envolvidos em minerações, metalurgia e refinaria de petróleo (KIM et al., 2013).

Durante a aplicação de asfalto na pavimentação de rodovias é necessário o aquecimento da massa asfáltica para facilitar a sua aplicação. Este aquecimento libera fumos que contém HPAs, sendo esta uma fonte de contaminação de extrema importância devido ao possível risco carcinogênico em que os trabalhadores são expostos, motivando assim diversos estudos. A concentração de HPA liberada depende da composição do asfalto que está sendo aplicado, além da temperatura desta aplicação (POŚNIAK, 2005; SCHREINER, 2011).

A preocupação com a melhoria no ambiente de trabalho e na saúde dos trabalhadores quando as misturas asfálticas são aplicadas nas rodovias, principiaram iniciativas de se produzir estas misturas com temperaturas mais baixas que as usuais a quente, implicando na redução das emissões de poluentes. Assim, surgiram as misturas asfálticas mornas. A mistura convencional a quente de asfalto é tipicamente produzida a temperaturas de 140°C a 160°C e

as misturas asfálticas mornas é produzida de 100°C a 140°C (PROWELL; HURLEY; FRANK, 2012).

O efeito dos HPAs na saúde humana depende da concentração e do período da exposição, além da toxicidade do HPA a qual houve a exposição, e a rota (inalação, exposição dérmica ou ingestão) deste contato. Apesar da exposição em longo prazo (efeitos crônicos) ser a mais preocupante, a exposição em curto prazo (efeitos agudos) também tem sido relatada como causadora de problemas pulmonares em asmáticos e efeitos trombóticos em pessoas afetadas por doença coronariana (KIM et al., 2013).

A magnitude destes efeitos depende geralmente do tamanho, da composição química, da quantidade de partículas inaladas e do tempo de exposição. Portanto, abundância, comportamento temporal, fontes e conteúdo químico das partículas são motivos de preocupação para avaliar o seu risco para a saúde humana resultante da exposição à poluição atmosférica (AMADOR-MUÑOZ et al., 2013).

As partículas preocupantes para a saúde humana são aquelas conhecidas como partículas inaláveis (com diâmetro inferior a 2,5 µm). A maior parte da fase em partículas de HPAs é adsorvida em partículas finas (<2,5 µm) (SROGI, 2007). O pequeno tamanho destas partículas determina o longo tempo de residência na atmosfera e a eficiência do processo de deposição na região alveolar dos pulmões (LOPES; ANDRADE, 1996).

Os HPAs absorvidos diretamente da fase gasosa são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo. No entanto, quando estão associados a partículas respiráveis, esta eliminação é mais demorada podendo levar semanas. Por serem rapidamente metabolizados nos tecidos corpóreos, a bioacumulação não é observada, mesmo nos tecidos ricos em gorduras. As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático são as fezes e a urina (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Embora os efeitos sobre a saúde de cada HPA não sejam exatamente iguais, alguns HPAs foram identificados como sendo mais preocupantes com relação à exposição potencial e efeitos adversos para a saúde em seres humanos segundo a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC), e são classificados de acordo com a evidência de carcinogenicidade em humanos e em animais. A Tabela 2 apresenta a classificação dos HPAs, listados pela US EPA como prioritários para monitoramento ambiental, de acordo com a evidência de sua carcinogenicidade.

De acordo com suas propriedades físico-químicas e massa molecular, alguns HPAs de baixa massa molecular (dois e três anéis aromáticos) têm significativa toxicidade aguda, enquanto que muitos HPAs de alta massa molecular (quatro ou mais anéis aromáticos)

apresentam alto potencial carcinogênico e/ou mutagênico (XIE et al., 2011). Embora estes compostos mais leves tenham propriedades carcinogênicas/mutagênicas mais fracas, são os mais abundantes na atmosfera e reagem com outros poluentes para formar derivados mais tóxicos (PARK; KIM; KANG, 2002).

Tabela 2- Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto a sua carcinogenicidade segundo a IARC

HPA	IARC
Naftaleno	2B
Acenaftileno	3
Acenafteno	3
Fluoreno	3
Antraceno	3
Fenantreno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2B
Criseno	2B
Benzo[b]fluoranteno	2B
Benzo[k]fluoranteno	2B
Benzo[a]pireno	1
Dibenzo[a,h]antraceno	2A
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B
Benzo[ghi]perileno	3

IARC = International Agency for Research on Cancer; 1 = Carcinogênico para humanos 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = não é classificado como carcinogênico para humanos;

Fonte: Adaptação de Iarc (2010).

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em uma operação unitária de transferência de massa, na qual certos sólidos são utilizados para concentrar em sua superfície substâncias contidas em fases líquidas ou gasosas, possibilitando a remoção destas. Deste modo, algumas conceituações são

feitas, sendo a substância que se concentra na superfície é denominada adsorvato e o sólido, o adsorvente (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção desenvolve-se através da ação de forças de interação entre o adsorvente e o adsorvato, assim a intensidade da força é a principal variável que difere a fisissorção da quimissorção. O fenômeno físico de adsorção baseia-se na interação de caráter eletrostático das superfícies dos compostos e normalmente se observa a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. No processo químico, ocorre à formação de uma única camada sobre a superfície do sólido e envolve a troca ou compartilhamento de elétrons, resultando em uma reação química, sendo uma ligação mais forte que na fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de adsorção deve ser composto de duas partes indispensáveis, o adsorvente de alta eficiência combinado com um bom solvente para a dessorção. Este adsorvente utilizado no processo deve possuir alta capacidade de adsorção com uma alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade nas condições operacionais. A adsorção é proporcional à área da interface fluido-sólido, de modo que a quantidade adsorvida é significativa quando o sólido apresenta superfície específica elevada, no caso de sólidos finamente divididos com sistema de poros bem desenvolvidos (GUO; CHEN; LONG, 2000; SHI et al., 2013).

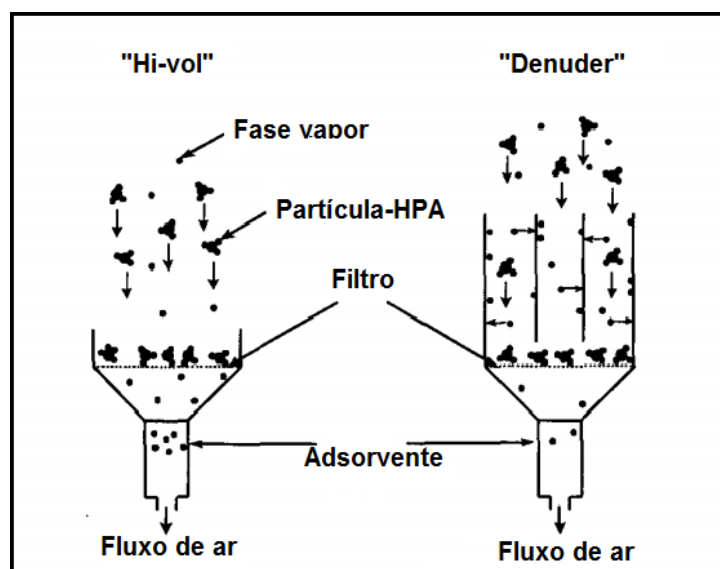
Existe uma variedade de técnicas utilizadas para extração de HPAs de amostras ambientais e ocupacionais. A adsorção, devido seu alto desempenho provou ser uma das técnicas mais atraentes para remover HPAs de soluções aquosas, em fase vapor ou adsorvidos no material particulado atmosférico (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016; PANDEY; KIM; BROWN, 2011).

O material particulado atmosférico pode ser coletado do ar por meio de amostradores do tipo *Hi-Vol* de grande volume, por meio de sucção (Figura 2). O sistema utiliza um filtro para retenção do material particulado e um sólido adsorvente para reter os componentes da fase de vapor. Além deste, existe um sistema de difusão em tubos de vidro chamado de *Denuder* (Figura 2), onde o material particulado e os compostos na fase de vapor, passam através de um sistema de tubos cilíndricos. A parede interna deste tubo é revestida com um sólido adsorvente ou um líquido de alto ponto de ebulição, onde 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 (BIDLEMAN, 1988).

Devido à elevada volatilidade de alguns HPAs, estes não podem ser totalmente retidos utilizando somente filtros. Portanto, esta é a razão da utilização de adsorventes, além dos

filtros, nestes dispositivos de amostragem para a obtenção de uma atmosfera mais limpa (CALLE et al., 2001).

Figura 2 – Amostradores de compostos na fase vapor e material particulado atmosférico: Hi-vol e Denuder



Fonte: Adaptação de Bidleman (1988) e Lopes; Andrade (1996).

Os filtros utilizados são de material inerte como, por exemplo, fibra de vidro ou quartzo, poliestireno, entre outros, como adsorvente utiliza-se a EPU, Tenax, Amberlite XAD-2, entre outros. Posteriormente, os filtros juntamente com os adsorventes são submetidos à extração (LOPES; ANDRADE, 1996). Além do arranjo de filtro com adsorvente, há um grande potencial de amostradores baseados na combinação de dois adsorventes como, por exemplo, EPU com Amberlite XAD-2 para adsorção de HPA, no ar urbano (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002).

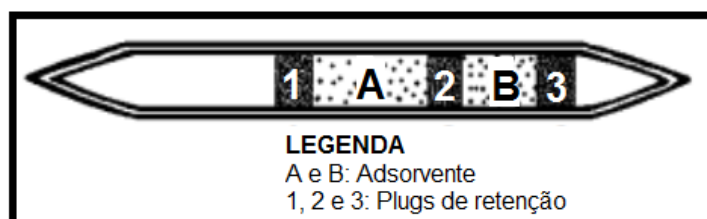
Este monitoramento também pode ser feito com o uso dos chamados amostradores ativos ou passivos. Nos amostradores ativos, certo volume de ar é sugado por uma bomba e passa através de um meio coletor (adsorvente). Os amostradores passivos não necessitam de uso de bomba ou outro tipo de equipamento de sucção, a amostra é obtida por difusão molecular. Estes equipamentos utilizam um filtro com material adsorvente para um poluente específico exposto as condições ambientais, onde após um determinado período de uso (normalmente 24 horas) são enviados para a análise do conteúdo em laboratório (ALVARES; LACAVA; FERNANDES, 2002). Uma vez que os HPAs são adsorvidos, eles não são

facilmente volatilizados destes dispositivos. Consequentemente, estes são bons monitores ambientais, independentemente das condições ambientais de temperatura (DOMÍNGUEZ-MORUECO et al., 2016).

O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) recomenda o uso de tubos recheados com material adsorvente, comercialmente chamado de ORBO™ 43, usados para coleta de amostra. ORBO™ 43 são tubos que podem ser de vidro ou PVC (Figura 3), recheados com aproximadamente 0,1 grama da resina polimérica Amberlite 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⁻¹, durante oito horas (NIOSH 5506, 1998).

Este sistema de amostragem 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 é realizada a análise por cromatografia (NIOSH, 1998; POŚNIAK, 2005).

Figura 3 - Tubo de adsorvente para amostragem de vapor atmosférico (ORBO™, SUPELCO)



Fonte: Adaptação de ORBO™, SUPELCO.

A preocupação em projetar mecanismos eficientes para o estudo das emissões de compostos orgânicos voláteis e materiais particulados começou a várias décadas. Em 1979, Miguel e colaboradores, descreveram um aparato desenvolvido para gerar estas emissões em fase vapor para o estudo dos fenômenos de adsorção em cinzas de carvão. O aparato consiste numa célula de difusão que fornece quantidade constante de matéria orgânica arrastada por uma vazão de nitrogênio até um adsorvente e, foi proposto como uma opção para a modelagem e estudo de particulados atmosféricos. Foram estudados pelos autores a adsorção de acenafteno, pireno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno, benzo(a)pireno, antraceno e outros compostos.

A avaliação da adsorção de HPAs no estudo realizado por Mastral e colaboradores (2003) foi realizada vaporizando o HPA com a utilização de um reator aquecido, pelo qual

passa uma corrente de gás hélio. Esta corrente transporta os compostos à câmara de adsorção e o controle da concentração de HPA na corrente é feita com a utilização de um detector em fluxo após a câmara de adsorção.

O equipamento de laboratório construído por Calle e colaboradores (2001) consiste em sublimar o sólido de fenantreno contido num saturador cilíndrico de quartzo, onde posteriormente o sublimado é transportado por uma corrente de gás hélio. Foram selecionadas três temperaturas diferentes de sublimação do sólido, 125, 150 e 175°C. Selecionada a temperatura, a sublimação do sólido foi mantida a esta temperatura fixa por um forno de cerâmica cilíndrico para que a concentração do composto se mantivesse constante no decorrer do procedimento. O leito de adsorção, composto por adsorvente de carbono ativo foi colocado no reator de Teflon.

A seleção dos adsorventes é determinada por vários fatores, como a eficiência de adsorção, a estabilidade química do adsorvente durante a amostragem, armazenamento e extração, baixa afinidade para o vapor de água e alta recuperação dos vapores adsorvidos. Alguns adsorventes são caracterizados por uma alta capacidade de retenção de HPA, mas têm uma baixa eficiência na dessorção. Portanto, alguns adsorventes são úteis na redução das emissões de poluentes ambientais, mas não para os sistemas de amostragem utilizados nas pesquisas (CALLE et al., 2001).

Diversos adsorventes são encontrados na literatura apresentando boa eficiência na remoção de HPAs de matrizes aquosas e do ar. Dentre eles, carvão ativado, sílica (VIDAL et al, 2011), polietileno (FRIES; ZARFL, 2012), poliestireno (FARD et al, 2012), espuma de poliuretano (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002), casca de coco e bagaço de cana (CRISAFULLY et al, 2008), 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) e fibra de quartzo (VASCONCELLOS et al, 1998).

Entre diversos adsorventes utilizados nos estudos de adsorção de HPAs, destaca-se a eficiência dos adsorventes Amberlite XAD-2 e EPU. A resina Amberlite XAD-2 é um copolímero de estireno-divinilbenzeno. É hidrofóbica e apolar, apresenta-se geralmente na forma de esferas brancas. A ligação das moléculas de HPAs a esta resina foi determinada como sendo um processo físico e não químico. O baixo valor de entalpia de ligação facilita o processo de dessorção nesta resina (DAIGNAULT et al., 1988).

As espumas de poliuretano são preparadas por policondensação de isocianatos com polióis (glicóis, trióis, poliéteres ou poliésteres) seguidos pela formação de espuma da massa de polímero com dióxido de carbono. A EPU preparada com poliéter é menos polar do que

poliéster. Quimicamente, as espumas são bastante estáveis e inertes. Elas degradam quando aquecidas a temperaturas entre 180°C e 220°C. A dessorção para a EPU geralmente pode ser obtida sem dificuldade no tratamento com acetona, etanol e outros solventes orgânicos. Assim, este adsorvente proporciona uma recuperação altamente eficiente (BOWEN, 1970; DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002).

As espumas de poliuretano são adsorventes caracterizados por uma elevada eficiência combinada com a capacidade de adsorção em relação a muitas classes de compostos, resistência química e mecânica e estabilidade contra solventes orgânicos. A presença de uma estrutura de membrana assegura uma boa hidrodinâmica e fluido de ar dos adsorventes e permite a adsorção de compostos orgânicos a partir de grandes volumes de amostras de água e ar. Além disso, estes adsorventes são relativamente baratos e facilmente disponíveis. As interações hidrofóbicas desempenham um papel crucial na adsorção de HPA em EPU (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002).

As propriedades singulares de adsorção dos materiais poliméricos sintéticos são em grande parte devidas à sua estrutura de membrana celular, que permite que as moléculas que são adsorvidas penetrem no interior do adsorvente e haja combinação de vários locais ativos hidrofílicos e hidrofóbicos e de grupos terminais reativos do adsorvente para com o adsorvato (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002). Na Tabela 3, constam informações da composição e estrutura química dos adsorventes Amberlite XAD-2 e EPU.

Tabela 3 - Composição e estrutura química dos adsorventes Amberlite XAD-2 e espuma de poliuretano (EPU)

Substrato	Composição química	Tamanho de partícula (mesh)	Estrutura química
XAD-2	Copolímero de estirenodivinilbenzeno	20 - 60	
EPU	Policondensação de isocianatos com polióis (glicóis, trióis, poliéteres ou poliésteres)	9 - 32	

Fonte: (MORI, M; CASSELLA, R.J., 2009; VINHAL, J. O., 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, serão abordadas as metodologias necessárias para o preparo das soluções estoque, limpeza dos materiais, extração dos HPAs em diferentes temperaturas, individualmente e das misturas, adsorção e dessorção. Também, serão elencados os materiais fundamentais para o desenvolvimento das metodologias, como reagentes e demais equipamentos.

3.1 PADRÕES UTILIZADOS

Padrões analíticos dos HPAs: acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno e benzo(k)fluoranteno, todos adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Álcool etílico (Vetec);
- Acetona P. A. (Vetec);
- Acetonitrila grau HPLC (Tedia);
- Água ultrapura (Sistema Milli-Q);
- Etilenoglicol P. A. (Vetec);
- Metanol grau HPLC (Tedia);
- Tolueno P.A. (Vetec).

3.3 MATERIAIS

- Adsorvente Amberlite XAD-2;
- Adsorvente espuma de poliuretano (EPU);
- Coluna de vidro de 6 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno do capilar;
- Filtro para seringa de PTFE (Politetrafluoretileno) de 0,20 µm (Chromafil Xtra – Macherey-Nagel);
- Seringa de vidro de 5 mL (BD Yale);
- Vidrarias de uso comum em laboratório (béquer, balão volumétrico);
- Pipeta de Pasteur;

- Lã de vidro.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

- Agitador mecânico (Solab);
- Balança analítica com quatro casas de precisão (Shimatzu);
- Coluna cromatográfica Pursuit 3 HPA, 10 cm de comprimento, d. i. de 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 μm ;
- Cromatógrafo líquido (Knauer) equipado com bomba de fluxo modelo 1000, manager modelo 5000, detector UV modelo 2600, injetor manual (Reodyne), com alça de injeção de 20 μL ;
- Dispositivo de extração e coleta (DEC);
- Espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 16;
- Estufa elétrica (Quimis);
- Liquidificador comercial (Black Decker).;
- Micropipetadores automáticos de volumes variados (10-100 μL ; 100-1000 μL) (Brand);
- Sistema de purificação de água modelo Synergy UV 18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ (Millipore).

3.5 MÉTODOS

3.5.1 Preparo das soluções estoque

As soluções estoque dos HPAs foram preparadas individualmente, de acordo com a forma como estavam disponibilizadas (sólido ou líquido), através de dissolução ou diluição dos padrões analíticos em metanol. Os padrões líquidos encontravam-se armazenados em ampolas de vidro de 1 mL. As informações necessárias para o entendimento do preparo das soluções estoque a partir de soluções padrões líquidas encontram-se na Tabela 4, disposta a seguir.

Tabela 4- Quantidade e concentração de cada ampola de padrão de HPA líquido utilizado para preparar as soluções estoque, volume final e concentração das soluções estoque

HPA	Concentração da ampola ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Nº de ampolas usadas	Volume final (mL)	Concentração da solução estoque (mg.L^{-1})
Acenaftileno	5000	01	10	500
Fluoreno	5000	01	10	500
Fenantreno	5000	01	10	500
Benzo(k)fluoranteno	1000	01	10	100

Fonte: Autora.

Na Tabela 5, constam informações referentes ao preparo da solução estoque a partir do padrão analítico disponibilizado na forma sólida, onde através da massa pesada e posterior dissolução em metanol, fez-se uma diluição de duas vezes em metanol para obter a concentração estoque desejada de 500 mg.L^{-1} .

Tabela 5- Massa do padrão de HPA (pireno) sólido utilizada para preparar a solução estoque, volume final e concentração da solução estoque

HPA	Massa pesada (g)	Volume inicial de dissolução (mL)	Concentração da solução intermediária (mg.L^{-1})	Volume final - Diluição (mL)	Concentração da solução estoque (mg.L^{-1})
Pireno	0,0103	10	1000	10	500

Fonte: Autora.

As soluções estoque preparadas foram armazenadas em frascos de vidro âmbar sob temperatura de -30°C . A partir destas soluções foram preparadas as soluções necessárias para a realização do estudo proposto.

3.5.2 Limpeza do material

O material utilizado para o preparo e armazenamento das soluções, após lavagem com detergente comercial, foi deixado em contato com banho de descontaminação contendo Extran 2% por um período mínimo de 24 horas. Após este intervalo, o material foi lavado com água ultrapura em abundância.

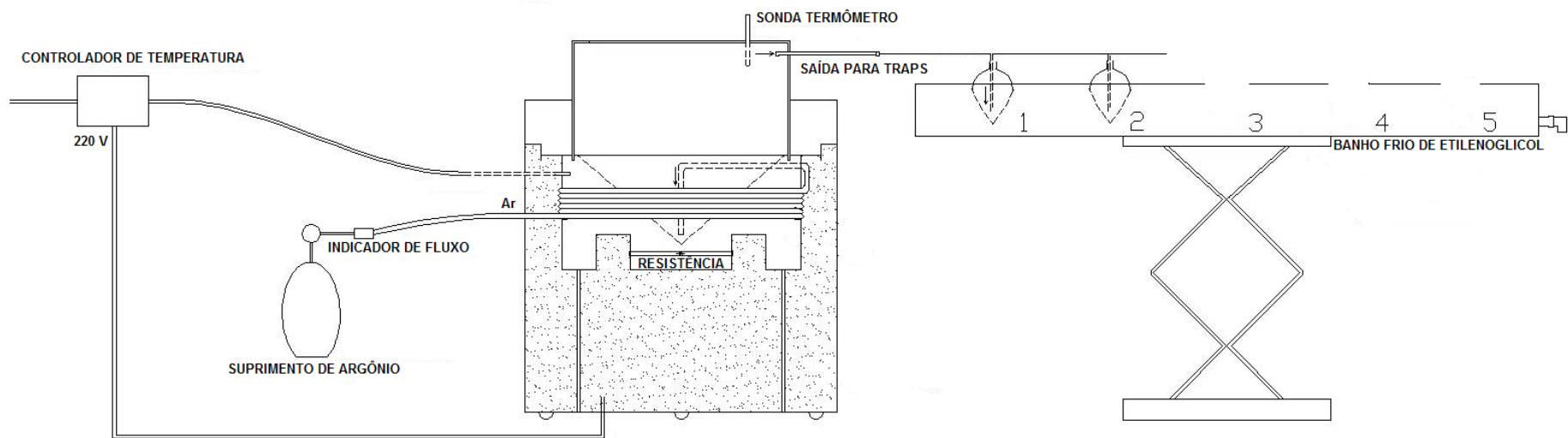
3.5.3 Gestão de resíduos laboratoriais

Os resíduos oriundos dos estudos laboratoriais foram armazenados em bombonas plásticas e rotulados com informações básicas do resíduo. Assim, foram armazenados em local apropriado no laboratório e posteriormente encaminhados a destinação final para realização do tratamento químico dos resíduos.

3.5.4 Extração dos HPAs individuais em diferentes temperaturas

No presente estudo, utilizou-se para a realização das extrações de interesse o Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido por Ferraz (2015) representado na Figura 4. Neste trabalho, necessitou-se realizar algumas modificações referentes ao projeto original, onde neste utilizou-se somente dois “traps” (do inglês armadilhas) para a coleta dos HPAs extraídos.

Figura 4- Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC)



Fonte: Adaptação de Ferraz (2015).

As concentrações de cada HPA utilizadas nas extrações, assim como o volume da solução de trabalho adicionado no dispositivo para a extração estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Concentrações e número de moles das soluções de trabalho, volume final e concentração da solução estoque para o preparo destes

HPA	Concentração da solução estoque (mg.L ⁻¹)	Concentração da solução de trabalho (mg.L ⁻¹)	Nº de mol na solução de trabalho	Volume final (mL)
Acenaftileno	500	0,5	1,6426 E ⁻⁷	50
Fluoreno	500	0,55	1,6544 E ⁻⁷	50
Fenantreno	500	0,59	1,6552 E ⁻⁷	50
Pireno	500	0,66	1,6317 E ⁻⁷	50
Benzo(k)fluoranteno	100	0,83	1,6447 E ⁻⁷	50

Fonte: Autora.

O procedimento consistiu em adicionar a solução do HPA, preparada em um balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura, no DEC. Então, é borbulhado argônio (0,40 L.min⁻¹) na solução padrão de trabalho adicionada. Além disso, a extração ocorre com estabelecimento ou não de aquecimento. Definiu-se um período de extração de uma hora.

Os vapores de HPA gerados são coletados em *traps* conectados em série, contendo 50 mL de acetonitrila cada. Os dois *traps* definidos para coleta encontravam-se imersos em uma solução 1:1 de água:etilenoglicol refrigerada a -20°C.

As temperaturas utilizadas no estudo de extração foram 13, 50, 80 e 95°C. O aquecimento iniciava-se somente no momento em que todo o sistema já estava montado e a solução padrão de trabalho já havia sido adicionada ao DEC, para que não ocorressem perdas por volatilização. Deste modo, houve um acréscimo no tempo para atingir a temperatura desejada para a extração.

Para que não houvesse perdas significativas de HPAs, fora do período de uma hora estabelecido para a remoção, estabeleceu-se que até atingir a temperatura de trabalho fosse mantida uma vazão de argônio de 0,12 L.min⁻¹. Assim, quando esta fosse atingida aumentar-se-ia a vazão para 0,40 L.min⁻¹, que foi definida como a de trabalho, e esta manteve-se constante durante o período de extração de uma hora.

Ao término da extração, o sistema era imediatamente desligado e desconectado. A solução remanescente no DEC, designada como resíduo do DEC, era retirada imediatamente do dispositivo. O resíduo do DEC era então adicionado em um balão de 50 mL e seu volume completado com água ultrapura, devido a inevitável evaporação que ocorria durante o processo.

O interior do DEC era revestido a cada extração por um papel laminado que entrava em contato com a solução padrão a ser extraída, e devido ao alto contato, necessitou-se verificar as concentrações residuais no papel. Assim, após verter-se o líquido remanescente do DEC para um balão volumétrico de 50 mL, o papel laminado era enxaguado com 25 mL de acetonitrila para a verificação da possível permanência do HPA no sistema.

As partes superiores internas do DEC eram lavadas com 50 mL de acetonitrila para retirar os possíveis HPAs retidos na superfície. Os *traps* eram desconectados uns dos outros, e suas soluções eram vertidas para balões volumétricos de 50 mL (volume de acetonitrila inicial de cada *trap*). Os volumes foram completados, mesmo com mínima evaporação de solvente dos mesmos.

O estudo de remoção, em algumas temperaturas (acenaftileno em 80 e 50 °C; Fluoreno e fenantreno em 50°C e pireno em 80°C), foi realizado em triplicata para obter-se maior confiabilidade nos resultados.

3.5.5 Extração da mistura dos HPAs em diferentes temperaturas

O procedimento é o mesmo mencionado no item 3.5.4, porém neste caso foi realizada uma mistura de todos os HPAs em estudo. Esta mistura foi submetida às mesmas condições de extração a qual o HPA foi submetido individualmente, nas temperaturas de 50, 80 e 95°C. A Tabela 7 traz informações sobre a concentração e número de mol de cada HPA presente na mistura, além do número total de mol desta mistura e o volume final adicionado no DEC para a extração.

Tabela 7- Concentração e número de mol de cada HPA e número de mol total da mistura dos HPAs da solução de trabalho e volume final adicionado no DEC

HPAs presentes na solução de trabalho (mistura)	Concentração de cada HPA na solução de trabalho (mg.L ⁻¹)	Nº de mol de cada HPA na solução de trabalho	Nº de mol total na solução de trabalho	Volume final (mL)
Acenaftileno	0,5	1,6426 E ⁻⁷		
Fluoreno	0,55	1,6544 E ⁻⁷		
Fenantreno	0,59	1,6552 E ⁻⁷	8,24E ⁻⁷	50
Pireno	0,66	1,6317 E ⁻⁷		
Benzo(k)fluoranteno	0,83	1,6447 E ⁻⁷		

Fonte: Autora.

O estudo de extração da mistura dos HPAs na temperatura de 50°C foi realizado em triplicata, para adquirir maior segurança nos resultados encontrados. Isto se fez necessário, pois esta foi a temperatura selecionada para o posterior estudo de adsorção dos compostos.

3.5.6 A adsorção gás-sólido

A temperatura de 50°C foi selecionada para a realização das extrações com o intuito de verificar a capacidade de adsorção dos adsorventes XAD-2 e EPU. O procedimento de extração é praticamente idêntico ao descrito no item 3.5.4, a diferença consiste no fato de neste processo conter o acoplamento de uma coluna de vidro, contendo o adsorvente, localizada entre a saída do DEC e os dois *traps*.

3.5.6.1 Limpeza/tratamento dos adsorventes

O adsorvente Amberlite XAD-2 foi adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e a espuma de poliuretano (EPU) foi adquirida no comércio local. Antes dos ensaios de adsorção fez-se necessário a limpeza/tratamento destes.

Ao XAD-2 (tamanho de partícula entre 20-60 mesh) foi necessária uma etapa de remoção de impurezas advindas do processo de fabricação. O processo realizado foi baseado nas instruções do fabricante, o qual consistiu em lavagem com água ultrapura, seguido de

lavagem com metanol e novamente com água ultrapura. Cada etapa seguida de agitação por 10 minutos e posterior repouso pelo mesmo período. Em seguida, realizou-se a mesma lavagem com o solvente selecionado para a realização da dessorção da coluna, a acetonitrila.

Após a etapa de limpeza, adicionou-se novamente acetonitrila em contato com o adsorvente para verificar por meio de espectrometria de absorção molecular UV-VIS se este solvente extrairia algum componente que gerasse sinal interferente nas análises. Com resultado positivo, seguiu-se lavando o adsorvente somente com acetonitrila com processo de agitação e repouso de 10 min, até que a solução remanescente não apresentasse mais sinal interferente nos comprimentos de onda utilizados na análise das amostras. No momento em que se obteve eficiente limpeza, o XAD-2 foi seco à temperatura ambiente e acondicionado em um frasco sob refrigeração (4°C).

A EPU utilizada foi retirada de esponjas comercialmente disponíveis para uso em limpezas em geral. A parte verde da esponja foi descartada, utilizando-se somente a parte amarela (EPU). Com o intuito de se obter maior superfície de contato, a EPU foi imersa em etanol e triturada com auxílio de um liquidificador. Depois de separada do etanol, a EPU triturada foi seca em estufa a uma temperatura 40°C por cerca de 8 horas. Então, pôde ser armazenada a temperatura ambiente.

Antes de ser utilizada na construção das colunas, a EPU foi lavada com acetonitrila que é o solvente utilizado no processo de dessorção. Certa quantidade da EPU já triturada foi submetida a sucessivos contatos com acetonitrila (10 mL) por um período de 10 min, até que reduzisse o sinal interferente obtido por medida espectrométrica nos comprimentos de onda utilizados para a análise das amostras.

3.5.6.2 Confeção da coluna

A confeção da coluna consistiu em preencher o capilar de vidro com a massa desejada do adsorvente de interesse. Procedeu-se inicialmente pesando-se a coluna vazia, em sequência, adicionou-se uma quantidade de lã de vidro para que se mantivesse o adsorvente preso. Em seguida, inseriu-se a quantidade desejada de adsorvente e completou-se com mais uma pequena quantidade de lã de vidro. Entre cada etapa de nova inserção de material na coluna, obteve-se seu peso, para que ao final se soubesse a porção exata de lã de vidro e de adsorvente presente na coluna.

3.5.6.3 Dessorção dos compostos do adsorvente da coluna

O processo de dessorção dos compostos adsorvidos, após a uma hora de extração, decorreu invertendo-se a coluna, em sentido contrário a conexão com o DEC (Figura 5), onde provavelmente há maior concentração de HPA adsorvido. Fez-se percolar por esta 25 mL de acetonitrila para a remoção dos HPAs adsorvidos, com posterior percolação de mais 10 mL deste solvente para completa dessorção dos compostos. As soluções resultantes foram coletadas e armazenadas para análise.

Figura 5- Processo de dessorção dos compostos adsorvidos no adsorvente da coluna, percolando-se 25 mL + 10 mL de acetonitrila com esta em sentido contrário a conexão com o DEC



Fonte: Autora.

3.5.7 Determinação da vazão de argônio utilizada

A determinação da vazão de argônio utilizada nas extrações foi obtida de duas maneiras, de modo a verificar a veracidade do valor e consequente cientificidade nos

resultados. Devido à dificuldade do processo de quantificação da vazão, optou-se por usar a média dos valores obtidos pelos dois métodos empregados.

3.5.7.1 Volume de controle

Sabendo-se que o volume de uma sacola plástica é 1,43 L, mediu-se o tempo em que esta demorou a preencher com o gás argônio. Fez-se a medida em triplicata, nas duas vazões utilizadas neste estudo.

3.5.7.2 Bolhometro

Para a realização da quantificação da vazão por este método montou-se um bolhometro, com uma bureta, da qual retirou-se o controlador da saída do líquido. Na parte inferior desta, conectou-se uma mangueira para o transporte de argônio. No espaço que o controlador do líquido preenchia, um dos lados foi vedado e no outro foi conectado um pipetador com pouquíssima quantidade de água e sabão para que se formasse espuma.

A obtenção procedeu-se regulando a válvula do cilindro, assim selecionou-se a vazão do gás que desejava ser determinada, e com o auxílio de um cronômetro monitorou-se a subida da espuma do ponto inicial até o ponto final determinado na bureta, o que corresponde ao seu volume (25 mL). Tem-se assim, o tempo que a espuma de sabão demorou a percorrer o volume estabelecido. O procedimento para cada uma das vazões foi realizado em triplicata.

3.5.8 Métodos analíticos utilizados para análise

3.5.8.1 Espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta-visível

Para a realização das medidas espectrométricas das soluções de trabalho e das amostras obtidas, na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, fez-se necessário o emprego de um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 16 equipado com lâmpada de Tungstênio/Deutério e célula de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Em cada experimento foi realizada a varredura espectral de absorção de 200 a 400 nm (região UV-VIS do espectro) da solução padrão do HPA em estudo e, posteriormente, a das amostras geradas em cada extração.

Foi selecionado um comprimento de onda (λ) para cada composto, através da varredura do espectro (200 – 400nm) do padrão em acetonitrila, onde este não pode ser o de máxima absorção, em razão de algumas interferências encontradas no desenvolvimento do trabalho, que serão descritas posteriormente. Portanto, selecionou-se um λ em que as concentrações a serem analisadas apresentaram comportamento linear.

A partir da absorvância da solução padrão do HPA em determinado comprimento de onda, foi realizado um cálculo comparativo com a absorvância obtida da amostra neste mesmo comprimento de onda, para assim se obter a concentração da amostra.

3.5.8.2 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção DAD (CLAE-DAD)

O método utilizado para a realização das medidas cromatográficas neste trabalho foi desenvolvido por Barichello (2016), realizando-se alguns ajustes. Na Tabela 8, constam os parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos deste método.

Tabela 8- Parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos do método desenvolvido por Barichello (2016)

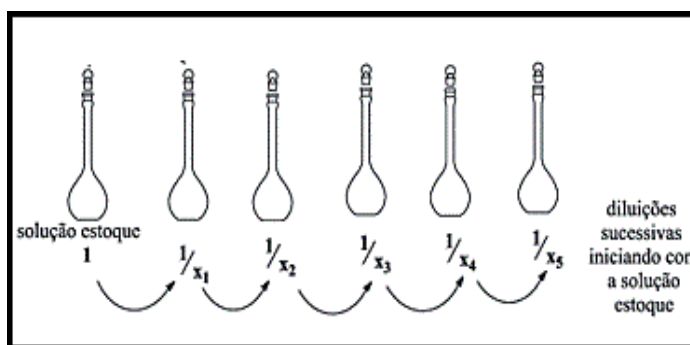
Coluna cromatográfica	Coluna Pursuit 3 PAH, 10 cm de comprimento, d.i. de 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 μ m
Fase móvel (gradiente)	Acetonitrila:água ultrapura (40:60 – 100:0)
Fluxo (gradiente)	1,8 mL/min – 2,2 mL/min
Temperatura	Ambiente (21°C \pm 2°C)
Comprimento de onda – 225 nm	Acenaftileno e pireno
Comprimento de onda – 254 nm	Fluoreno, fenantreno e benzo(k)fluoranteno
Volume de injeção	20 μ L

Fonte: Autora.

No presente trabalho foi construída uma curva de calibração utilizando acetonitrila como solvente no preparo dos padrões e as concentrações destes também foram modificadas como pode ser visualizado na Tabela 9.

As curvas analíticas dos HPAs em estudo foram obtidas através de sucessivas diluições dos padrões, preparando-se inicialmente a solução estoque, aqui denominada solução estoque 1. Esta foi preparada transferindo-se alíquotas de cada solução padrão individual do HPA desejado, para um balão de 5 mL, após o seu volume foi preenchido com acetonitrila. A partir desta solução foram realizadas diluições sucessivas até que se alcançasse a concentração do primeiro ponto da curva. Um esquema demonstrando o processo de diluição para a obtenção de cada ponto da curva pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6– Esquema de diluições sucessivas a partir da solução estoque 1 (6º ponto da curva) para preparo das soluções referentes aos outros 5 pontos da curva analítica de calibração



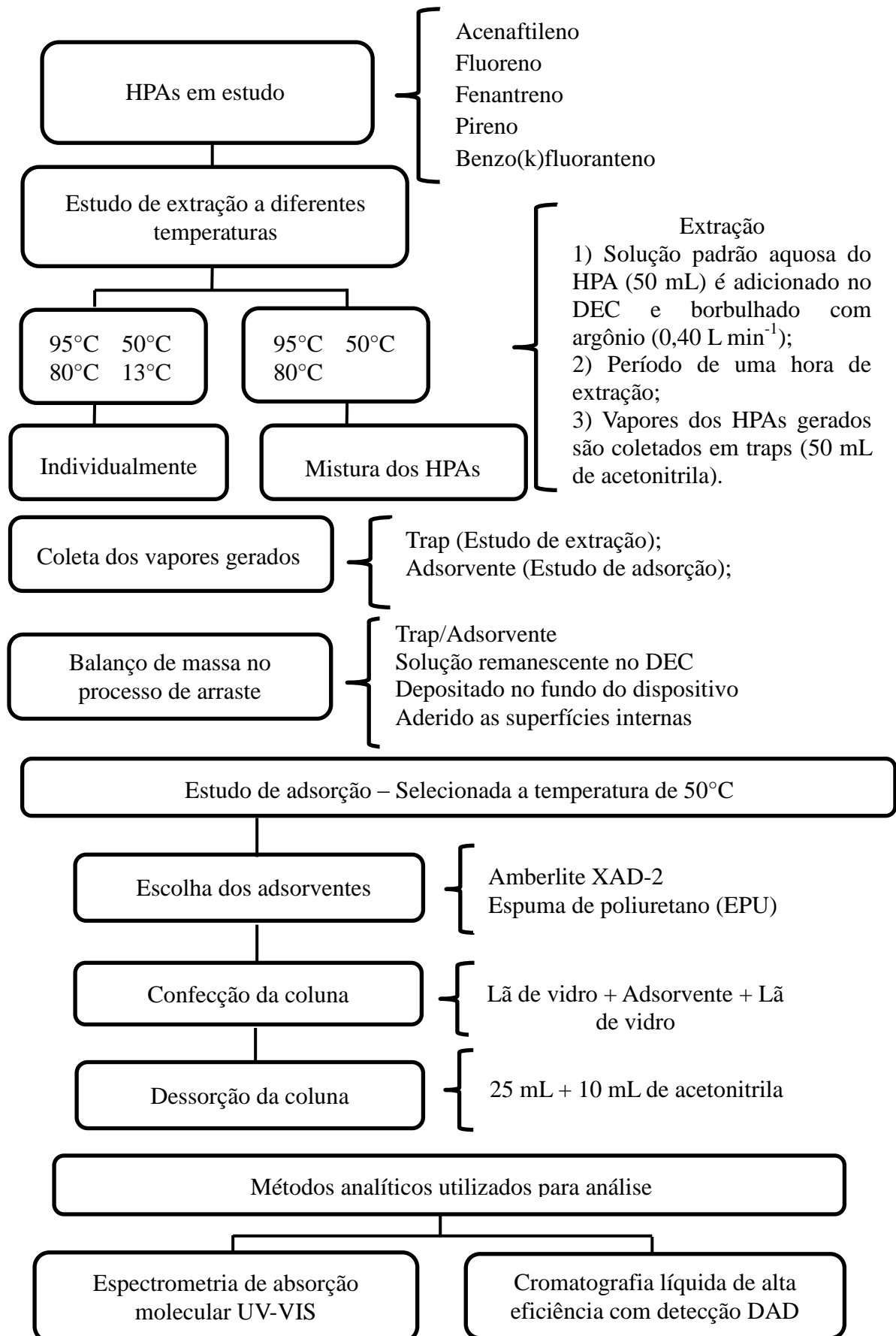
Fonte: Adaptação de Ribani e colaboradores (2004).

Tabela 9- Concentrações dos HPAs (mg.L^{-1}) em estudo presente nas soluções utilizadas para a construção da curva analítica de calibração

HPAs	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4	Solução 5	Solução 6
Acenaftileno	0,03125	0,0625	0,1250	0,2500	0,5000	1,0000
Fluoreno	0,0625	0,1250	0,2500	0,5000	1,0000	2,0000
Fenentreno	0,0375	0,0750	0,1500	0,3000	0,6000	1,2000
Pireno	0,0625	0,1250	0,2500	0,5000	1,0000	2,0000
Benzo(k)fluoranteno	0,0625	0,1250	0,2500	0,5000	1,0000	2,0000

Fonte: Autora.

3.6 FLUXOGRAMA DO MÉTODO



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão abordados aspectos relacionados aos estudos laboratoriais de extração e adsorção de HPAs conforme metodologia anteriormente proposta.

4.1 SELEÇÃO DOS HPAS DE ESTUDO

O trabalho desenvolvido abordou o estudo de 5 HPAs inclusos na lista dos 16 HPAs prioritários listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA), sendo estes acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno e benzo(k)fluoranteno (US Environmental Protection Agency, Guidelines establishing test procedures for the analysis of pullutants. Proposed regulations. Federal Register, Vol 49, N° 209, USEPA, Washington, DC.).

A pressão de vapor do HPA determina a sua distribuição no ambiente, os HPAs com 2 anéis aromáticos, encontram-se na sua totalidade em fase vapor. Os HPAs de 5 ou mais anéis aromáticos encontram-se predominantemente adsorvidos em material particulado, devido a sua baixa pressão de vapor. Os HPAs com pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis aromáticos) são distribuídos em ambas as fases. Apesar da baixa solubilidade em água que estes compostos apresentam esta propriedade também é levada em conta quanto à distribuição dos HPAs no ambiente (LOPES; ANDRADE, 1996; SROGI, 2007; WANG et al., 2009).

Como os HPAs podem ser divididos em subclasses, devido ao seu número de anel aromático, optou-se por selecionar para investigação pelo menos um representante de cada classe. Selecionando-se o acenaftileno e o fluoreno como representantes dos HPAs de dois anéis aromáticos, fenantreno de três anéis aromáticos e pireno e benzo(k)fluoranteno como representantes de quatro anéis aromáticos.

Para a seleção dos HPAs estudados, além de serem selecionados HPAs com o mesmo número de anéis aromáticos, dentro da mesma classe foram selecionados HPAs com pesos moleculares diferentes, como é o caso dos representantes de 2 anéis aromáticos, acenaftileno e fluoreno, com 152,20 e 166,22 g.mol⁻¹, respectivamente. Para representar os de 3 anéis aromáticos selecionou-se o fenantreno com massa molecular de 178,23 g.mol⁻¹. Além dos representantes dos HPAs de 4 anéis aromáticos pireno e benzo(k)fluoranteno, com 202,26 e 252,32 g.mol⁻¹, respectivamente. Neste último caso a diferença nos pesos moleculares é mais significativa, onde o benzo(k)fluoranteno apresenta uma massa molecular tão elevada quanto os HPAs de 5 a 6 anéis aromáticos.

4.2 COMPARATIVO DE DISPOSITIVOS NO ARRASTE DE HPAS

O DEC desenvolvido por Ferraz (2015) teve o intuito de simular as condições de exposição dos trabalhadores aos fumos de asfalto para estudos de toxicidade por inalação de HPAs. O dispositivo utilizado na obtenção dos resultados deste trabalho opera com injeção de argônio e não ar atmosférico como gás de arraste. Isto caracteriza uma vantagem, em relação ao equipamento descrito por Binet (2002), pois não oxida a amostra. Além disso, a utilização de argônio previne riscos de combustão pela ausência de comburente.

O estudo realizado por Wang (2001) demonstra que a eficiência de extração aumenta com a diminuição do percurso na qual o vapor percorre, e com o aquecimento da linha de transferência do gerador de fumos até a coleta dos HPAs. Neste contexto, o DEC se mostrou eficiente na geração e transporte dos vapores contendo os HPAs.

O DEC possui menores dimensões quando comparado com os modelos descritos na literatura como o sistema de geração de fumos desenvolvido por Mccarthy (1999). O que configura uma vantagem nos trabalhos de bancada de laboratório, pois o equipamento é compacto possibilitando acondicioná-lo em uma capela, aumentando a segurança de operação, devido ao menor contato com os vapores gerados.

Devido a estas vantagens em relação a outros equipamentos, que também simulam a exposição a estes compostos tóxicos, o DEC foi escolhido para a realização deste estudo.

4.3 TESTES PRELIMINARES

4.3.1 Determinação do solvente, concentração e temperaturas de extração

Em estudos preliminares do DEC realizados por Ferraz (2015), uma solução em água com concentração de acenaftileno de $41,28 \text{ mg.L}^{-1}$ foi extraída. Para verificar se a eficiência de extração do DEC se mantinha, reduzindo-se a concentração, inicialmente realizou-se a extração de uma solução de 20 mg.L^{-1} de acenaftileno em água.

Obtendo resultado positivo, reduziu-se a concentração para 10 mg.L^{-1} e, posteriormente, para 5 mg.L^{-1} . Encontrando resultados satisfatórios nestes testes, optou-se por reduzir ainda mais a concentração da solução de trabalho, sendo esta estabelecida para o acenaftileno como sendo $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Optou-se por não diminuir mais esta concentração de trabalho, pois talvez isso dificultasse a análise das amostras resultantes da extração, por estas apresentarem-se em concentrações muito baixas.

Para os demais HPAs em estudo, definiu-se que estes deveriam ter aproximadamente o mesmo número de mol que o estabelecido para o acenaftileno (Tabela 10).

Tabela 10 - Concentração (mg.L^{-1}) e número de mol dos HPAs utilizados no estudo de extração destes compostos

HPAs em estudo	Concentração (mg.L^{-1})	Número de mol
Acenaftileno	0,50	$1,6426 \text{ E}^{-7}$
Fluoreno	0,55	$1,6544 \text{ E}^{-7}$
Fenantreno	0,59	$1,6552 \text{ E}^{-7}$
Pireno	0,66	$1,6317 \text{ E}^{-7}$
Benzo(k)fluoranteno	0,83	$1,6447 \text{ E}^{-7}$

Fonte: Autora.

A escolha de preparar os padrões para a extração em água, além de ser baseada em estudos anteriores (FERRAZ, 2015), também se deu pela preocupação quanto aos níveis de concentração destes compostos em água (LIU et al., 2016). Além de que, águas pluviais carregam os HPAs do ar (provenientes da fumaça do cigarro, das emissões veiculares, entre outros). As precipitações também podem entrar em contato com o solo ou asfalto, e lixiviar estes poluentes (HALL et al., 2009), sendo relevantes os estudos utilizando este solvente. As temperaturas de extração então ficaram limitadas a temperatura de ebulição da água (100°C), portanto estas foram 13, 50, 80 e 95°C .

Como solvente de extração foi testado também o 1-metil-2-pirrolidona, cuja temperatura de ebulição é de 202°C , o que flexibiliza trabalhar com temperaturas mais elevadas. A solubilidade dos HPAs neste solvente não foi um limitante, pois tanto os de peso molecular baixo como os de elevado peso molecular foram solúveis. Chegou-se a testar extrações nas temperaturas de 100 e 180°C para o composto acenaftileno neste solvente, porém, após a extração utilizando estas duas temperaturas, nenhum sinal do composto acenaftileno foi detectado no solvente coletor (acetonitrila). Além de que, este solvente testado para a realização das extrações, apresenta absorvância entre 200 e 240 nm, onde se encontra a maior faixa de absorvância dos HPAs, dificultando a análise dos compostos extraídos.

4.3.2 Determinação da vazão de argônio a ser utilizada nas extrações

A determinação da vazão de argônio a ser utilizada na realização das extrações é de grande importância, pois se esta for exageradamente elevada pode acarretar na projeção do líquido no interior do DEC. Entretanto, deve ser a maior possível para se obter a melhor eficiência nas extrações. Inicialmente testou-se a vazão de aproximadamente $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, a qual não apresentou grande projeção do líquido no interior do DEC.

Quando acoplou-se no DEC da coluna preenchida com o adsorvente XAD-2, houve vazamento na conexão do DEC com a coluna, provavelmente pela elevada vazão de argônio, que encontrou um impedimento para fluir, e isto acarretou no escape do vapor gerado nesta conexão para aliviar a pressão. Além disso, essa alta vazão de argônio acabava compactando a coluna, dificultando o processo de dessorção.

A determinação da vazão de argônio é extremamente relevante, uma vez que afeta a retenção do composto pelo adsorvente, e assim a eficiência de adsorção. Vale ressaltar que taxas de vazão elevadas proporcionam menos tempo de contato entre os compostos e o adsorvente (SIRITHAM et al., 2017). Portanto, ocorreu a necessidade de realizar os estudos com o DEC com uma vazão menor de argônio, estabelecida como sendo $0,40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Segundo Gaudefroy (2010), a quantidade disponível de composto orgânico volátil submetido a um processo de extração, a uma dada temperatura, é esgotada com o tempo. A velocidade com que o composto volátil é esgotado em solução é diretamente proporcional ao aumento da velocidade de agitação do sistema. Sabendo-se que a vazão utilizada nas extrações tem influência direta na capacidade de extração, estabeleceu-se que até que a temperatura da extração desejada fosse atingida dever-se-ia manter a vazão de argônio o mais baixa possível ($0,12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Assim, evita-se a influência deste tempo de transição até o estabelecimento da temperatura de interesse.

4.3.3 Determinação do tempo de extração

As primeiras horas de extração são as mais significantes no processo de remoção dos HPAs, porém a maior quantidade de HPAs é esgotada na primeira hora, tanto para HPAs de baixo como de alto peso molecular (HUGENER; EMMENEGGER; MATTREL, 2010; FERRAZ, 2015). Desta forma, neste trabalho determinou-se o período de uma hora de extração.

4.3.3.1 Tempo de transição necessário para atingir a temperatura

Mastral e colaboradores (1999) relatam a influência da vazão de ar sobre a formação de HPA e as suas emissões durante a combustão de carvão. Onde o tempo de amostragem foi de 2h, porém, este período de 2h começou a ser contabilizado quando a combustão estava em condições de operação ótima, com o objetivo de evitar o tempo de partida, o que aumenta as emissões de HPA. No estudo realizado por Calle e colaboradores (2001) antes de iniciar a experiência era necessário atingir uma concentração constante e conhecida de fenantreno. Somente quando esta etapa foi conseguida começou o tempo de reação.

Como já mencionado anteriormente, necessitou-se de um tempo para que a temperatura selecionada para a extração fosse atingida, este tempo denominado tempo de transição, esta apresentado na Tabela 11, relacionado a cada temperatura de trabalho.

Tabela 11- Temperatura e relação do tempo de transição necessário para esta ser atingida no procedimento de extração dos HPAs

Temperatura (°C)	Tempo de transição (min)
13	0
50	10
80	18
95	22

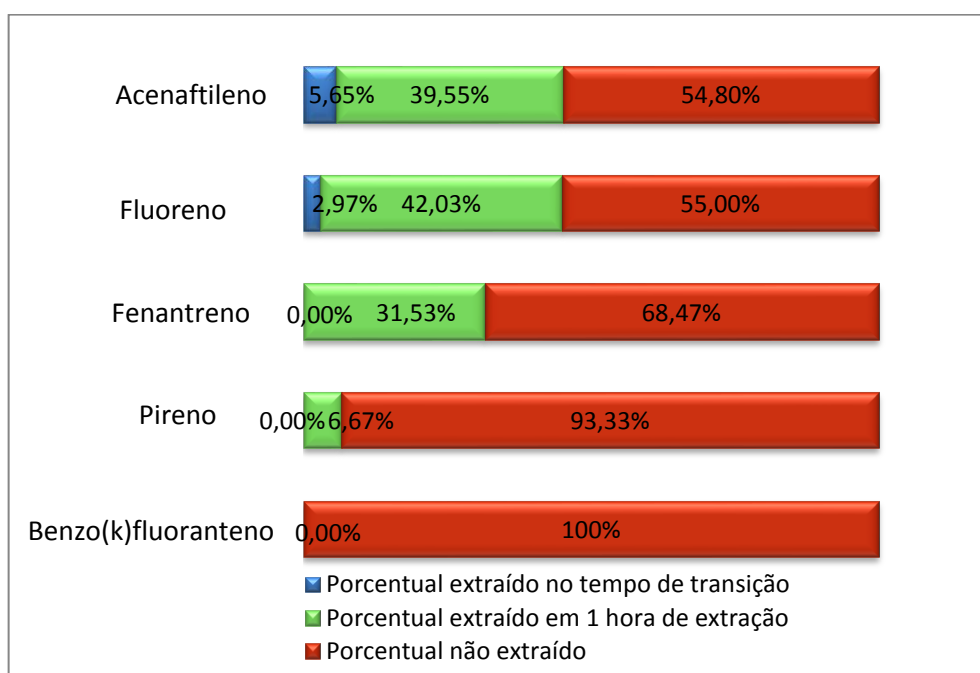
Fonte: Autora.

Para avaliar a influência deste tempo de transição, foi realizada a extração de uma mistura dos 5 HPAs, nas temperaturas de 50, 80 e 95°C, sendo esta extração finalizada assim que estas temperaturas foram alcançadas. Desta forma, no experimento a 50°C a extração finalizou-se em 10 minutos, a 80°C em 18 minutos e a 95°C em 22 minutos. Como pode ser observado, há uma diferença significativa no tempo necessário para se atingir cada temperatura, sendo a taxa média de aquecimento de $3,72^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na temperatura de 13°C o tempo de 1 hora começou a ser cronometrado assim que o sistema foi instalado, tendo em vista que esta era a temperatura ambiente no momento da realização desta extração. Caso este estudo não fosse realizado, esta diferença significativa de tempo necessário para atingir a temperatura poderia induzir a erro, como pode ser observado

na Figura 7. Para que a temperatura de 95°C fosse atingida, 5,65% de acenaftileno e 2,97% de fluoreno do total detectado ao fim da extração (1 hora mais os 22 minutos de tempo de transição) corresponde ao período de transição, e não ao período de 1 hora estabelecido como o de trabalho. Os demais HPAs não sofrem influência deste tempo de transição.

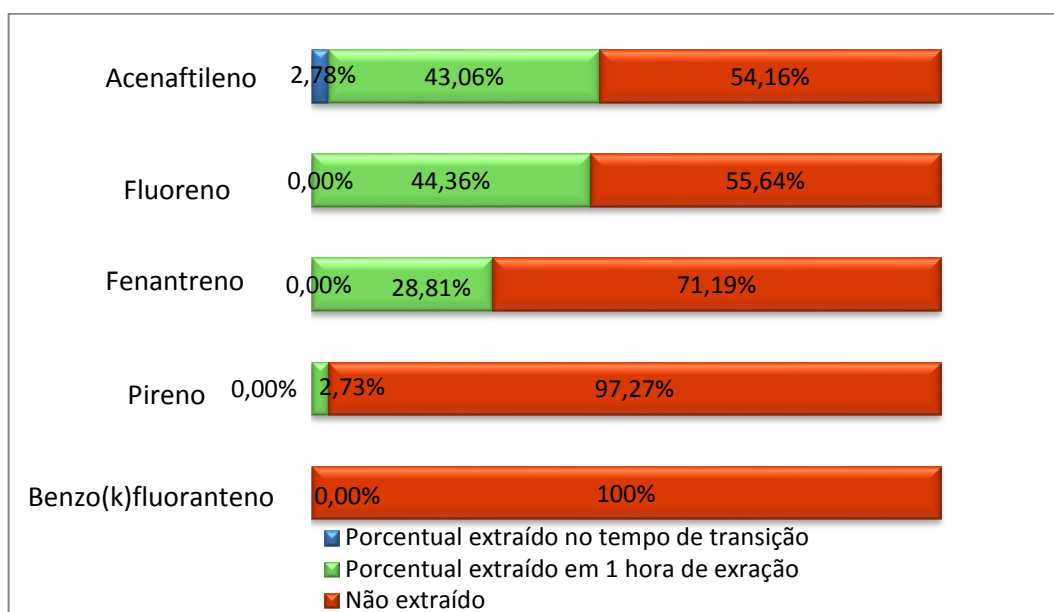
Figura 7 – Porcentagem de “perdas” dos 5 HPAs em estudo durante o tempo de transição necessário (22 min) para atingir a temperatura de 95°C



Fonte: Autora.

O mesmo estudo pode ser observado para a temperatura de 80°C, onde o tempo de transição foi de 18 minutos, 4 minutos a menos do que para atingir os 95°C. Como pode ser observado na Figura 8, estes 4 minutos são extremamente significativos, tendo em vista que neste caso o fluoreno não é mais afetado por este tempo de transição, onde somente 2,78% do acenaftileno são “perdidos” neste período.

Figura 8 – Porcentagem de “perdas” dos 5 HPAs em estudo durante o tempo de transição necessário (18 min) para atingir a temperatura de 80°C



Fonte: Autora.

Para se alcançar a temperatura de 50°C, o tempo de transição não teve influência sobre nenhum dos HPAs, ou seja, tudo que é extraído nesta temperatura, corresponde a 1 hora de extração. Vale ressaltar que neste tempo de transição foi utilizada uma vazão de argônio (0,12 L.min⁻¹) menor que a de trabalho (0,40 L.min⁻¹), justamente para minimizar esta influência. Entretanto, como esta influência pôde ser quantificada, descontou-se a concentração extraída neste tempo de transição da extraída no período total (tempo de transição mais tempo de 1 hora), obtendo-se então somente a concentração extraída relacionada ao período de uma hora.

Descartando a possibilidade de erros associados ao tempo para atingir a temperatura, assim o aumento da porcentagem de extração de cada composto, nas diferentes temperaturas, deve-se exclusivamente a temperatura constante (+/- 5°C) imposta no período de 1 hora e a vazão fixa de argônio de 0,40 L.min⁻¹, também neste período.

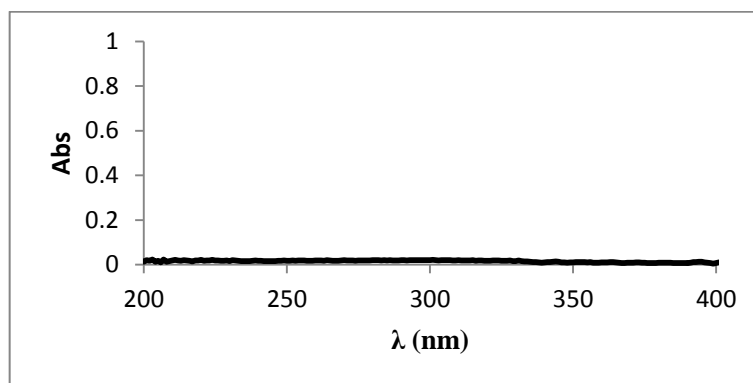
4.3.4 Escolha do número de *traps* e do solvente de coleta

A eficiência de coleta depende da temperatura e da solubilidade do analito no solvente. O resfriamento do solvente aumenta a eficiência de coleta para os HPAs. Sem utilização do

banho de resfriamento os compostos orgânicos são perdidos durante a extração devido à sua volatilidade (DAIMON; PAWLISZYN, 1996; HÜSERS; KLEIBÖHMER, 1995).

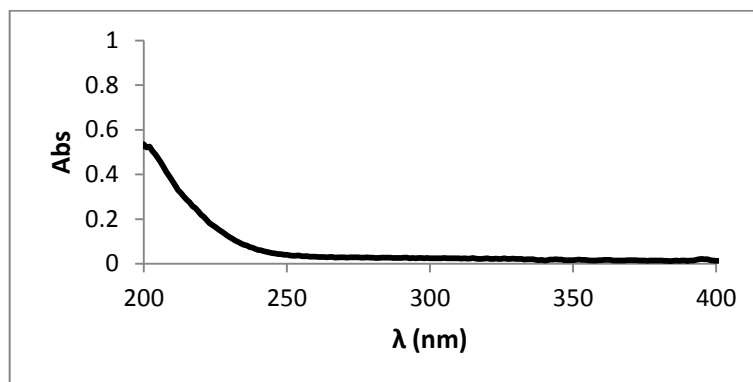
A escolha do solvente utilizado na coleta dos vapores de HPAs gerados pelo DEC se consolidou pela necessidade de se encontrar um solvente orgânico, no qual os HPAs fossem solúveis e que não apresentasse absorvância na faixa de comprimento de onda de 200 a 400 nm, onde os HPAs selecionados apresentam absorção. Analisaram-se três solventes para coleta, sendo estes, acetonitrila, metanol e acetona. A acetonitrila foi a mais adequada por não apresentar nenhum sinal dentro da faixa de comprimento de onda selecionado (Figura 9). O metanol se tornaria seguro para compostos que absorvam acima da faixa de 240 nm (Figura 10) e a acetona permitiria trabalhar somente acima de 330 nm (Figura 11).

Figura 9 – Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico acetonitrila



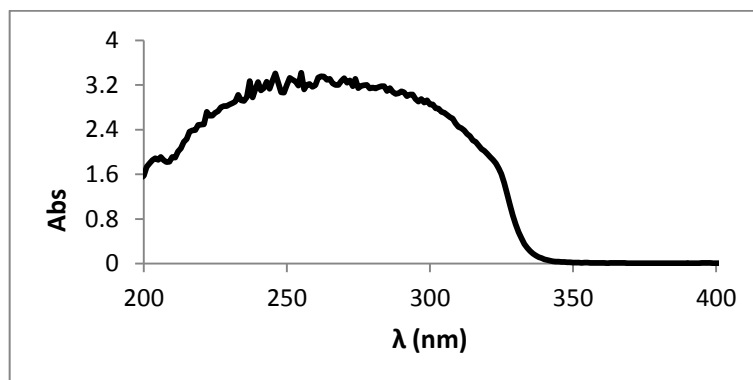
Fonte: Autora.

Figura 10 – Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico metanol



Fonte: Autora.

Figura 11 – Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do solvente orgânico acetona



Fonte: Autora.

O volume de solvente utilizado para a coleta dos vapores dos compostos selecionados foi uma limitação imposta pelo próprio *trap* (Figura 12), uma vez que seu volume é de 50 mL. Por esta razão o volume da solução padrão adicionada para a extração no DEC também foi de 50 mL.

Figura 12 – Frasco lavador de gases (*trap*) utilizado na coleta dos vapores dos HPAs extraídos. Constituído de vidro, dimensões de macho e fêmea: 14/23 e volume de 50 mL



Fonte: Autora.

A seleção da quantidade de *traps* necessários para a total coleta dos vapores de HPAs gerados pelo dispositivo foi realizada em alguns testes preliminares. Adicionou-se para extração 20 mg.L^{-1} de uma solução de acenaftileno em água, no qual obteve-se sinal do composto apenas nos dois primeiros *traps*. Neste procedimento, havia 4 *traps* acoplados em série. Com este teste pôde-se perceber que, mesmo com uma elevada concentração adicionada para a extração, não foram necessários muitos *traps* para a coleta.

O acenaftileno foi o composto escolhido para definir o número de *traps*, por ser o de menor peso molecular, esperando-se obter assim, a maior eficiência de extração devido a sua maior pressão de vapor. A temperatura selecionada para este estudo foi a maior estabelecida nas extrações a serem realizadas (95°C). Posteriormente, procedeu-se a extração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de acenaftileno, o procedimento para esta extração está descrito no item 3.5.4. Acoplou-se somente dois *traps* em sequência na saída do DEC. Após a extração, as soluções dos *traps* foram analisadas por espectrometria de absorção molecular UV-VIS, onde obteve-se sinal somente no primeiro *trap*.

Optou-se por permanecer com dois *traps* em sequência para coleta dos HPAs, pois com a adição de um segundo *trap*, mesmo este não apresentando nenhum sinal em todas as extrações realizadas, obtêm-se segurança de que não há perda de compostos por este caminho. A temperatura do banho de resfriamento (etilenoglicol) onde os *traps* estavam contidos durante o período de extração, variou entre -20°C e 4°C .

4.4 BALANÇO DE MASSA NO PROCESSO DE ARRASTE

Ao término das extrações dos compostos, verificou-se que somente uma parcela da concentração dos HPAs adicionados pôde ser localizada. Esta compõe a distribuição final destes compostos no sistema. A não totalização dos HPAs adicionados no DEC ao fim da extração, possivelmente se deve ao considerável espaço no interior do DEC planejado por Ferraz (2015) para possibilitar a sua utilização para uma quantidade maior de amostra.

O espaço em questão, intitulado aqui como o volume morto do DEC, pode ser o responsável pela não obtenção de maiores concentrações detectadas no final da extração. Isto porque no seu encerramento, quando o dispositivo é aberto para a coleta das amostras, provavelmente existam vapores dos compostos neste volume morto. Estes vapores acabam sendo liberados para o ambiente e perdidos, não podendo ser contabilizados no cálculo final.

A realização do teste para tentar detectar a localização dos compostos foi efetuada na extração da mistura dos 5 HPAs na temperatura de 50°C , quando utilizou-se as colunas de

XAD-2. Nesta extração todas as possibilidades da localização dos HPAs foram efetuadas e realizadas em triplicata: (I) Os compostos estarem aderidas a superfície interna do dispositivo; (II) Encontrarem-se remanescentes em solução; (III) Encontrarem-se depositados no fundo do equipamento; (IV) Serem extraídas e coletadas no adsorvente/*trap*; (V) Não localizado pela provável evaporação no momento em que o dispositivo é desconectado.

Tanto o peso molecular dos HPAs como a pressão de vapor (que estão correlacionados) são bons indicadores da partição entre a fase vapor, líquida e o particulado. O coeficiente de partição de octanol/água (K_{ow}), como medida de polaridade, e a constante de Lei de Henry como medida da tendência da partição gás/líquido também podem ser utilizadas para predizerem melhor a distribuição destes compostos no ambiente (DELGADO-SABORIT et al., 2013).

CreMASCO (2002) afirma que o movimento da matéria é inversamente proporcional a resistência ao transporte dos compostos. Sendo assim, uma vez que o fluido encontra a resistência, devido às características geométricas e dinâmicas do meio, há uma redução na eficiência da massa do composto transportada. Portanto, há a possibilidade de os HPAs ficarem aderidos nas partes internas do DEC quando encontram a resistência imposta pela grande área que o DEC apresenta. Assim, os compostos tendem a encontrar-se principalmente na parte superior, devido a superfície mais fria encontrada durante o decorrer da extração, e ali permanecem não alcançando o adsorvente ou solvente coletor.

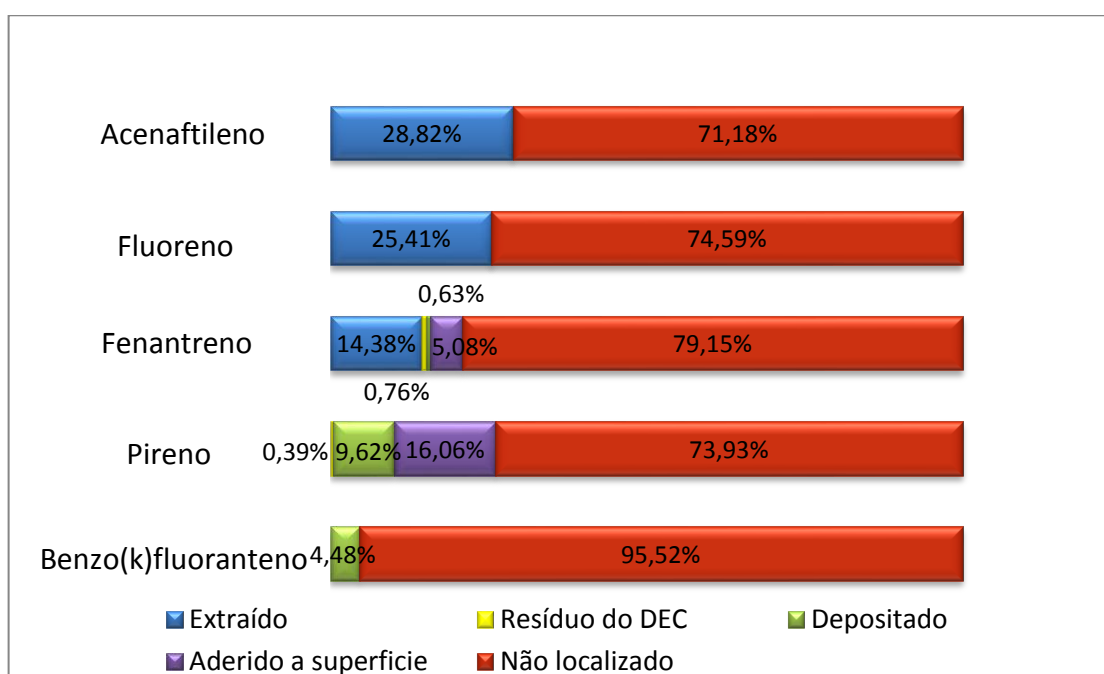
A provável aderência destes compostos nas partes internas deste dispositivo pôde ser comprovada pela realização da remoção destes compostos da parte superior do DEC com acetonitrila. Para a remoção destes HPAs, após o término da extração, desmontou-se o sistema e realizou-se um processo de limpeza com acetonitrila na parte superior deste dispositivo. Nesta limpeza, passaram-se gradualmente 50 mL de acetonitrila por esta parte do dispositivo. Após aplicação deste solvente, este foi recolhido em um balão volumétrico de 50 mL e seu volume foi completado com acetonitrila. Posterior a aplicação destes 50 mL, fez-se o mesmo processo com 25 mL de acetonitrila, para que se obtivesse a certeza da eficiência desta remoção, na qual verificou-se a ausência de HPA residual.

Antes de estabelecer-se que a remoção neste processo seria realizada desta maneira, testou-se 3 etapas de limpeza com 25 mL de acetonitrila cada, o que não se demonstrou satisfatório. Com isso, verificou-se que na segunda aplicação de 25 mL os HPAs eram detectáveis, porém não quantificáveis na análise cromatográfica. Portanto, optou-se pelo volume de 50 mL, para adequar a concentração ao limite de quantificação do método

cromatográfico. Adotando posteriormente a isto o volume de 25 mL para comprovação de que todo HPA havia sido removido da parte superior do DEC.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13, onde os compostos acenaftileno, fluoreno e benzo(k)fluoranteno, não foram encontrados aderidos à superfície do DEC. Do total de 100% da mistura adicionado no DEC para a extração, 5,08% do fenantreno não é extraído, pois é encontrado aderido a superfície do DEC. O mesmo acontece com o pireno, com 16,06% não extraídos devido à aderência ao dispositivo.

Figura 13 - Balanço de massa - verificação da localização dos HPAs no sistema: coletados no *trap*/adsorvente; encontrados na solução remanescente do DEC; depositados no fundo do dispositivo; aderidos às superfícies internas ou não localizado



Fonte: Autora.

A informação obtida por este teste em relação ao composto pireno julga-se ser de extrema relevância, uma vez que este não é localizado no adsorvente/*trap* de coleta dos HPAs extraídos na temperatura de 50°C. Assim, conclui-se que este composto acaba sendo retirado da solução que o contém, porém este não chega a alcançar o adsorvente/*trap*, assim é considerado não extraído nesta temperatura. É provável que este resultado esteja relacionado ao seu peso molecular, pois como é considerado um composto com pressão de vapor intermediária encontra-se dividido entre a fase vapor e a fase particulada, o que acaba dificultando o seu arraste até o adsorvente/*trap* coletor (LOPES; ANDRADE, 1996).

O composto benzo(k)fluoranteno, de peso molecular mais elevado que o pireno, provavelmente nem se desprenda da solução, pois este composto, não foi localizado no adsorvente/*trap* em nenhuma das temperaturas estudadas e nem aderido às paredes do DEC. Outra possibilidade é que o que se desprende da solução tenha se perdido no momento da abertura do sistema.

Em relação aos compostos acenaftileno e fluoreno, pôde-se concluir que tenham se desprendido da solução chegando ao adsorvente/*trap* ou se perdido quando o sistema foi desmontado, pois estes não foram localizados aderidos nas superfícies internas deste equipamento. Isto pode ter ocorrido provavelmente devido aos seus baixos pesos moleculares e alta pressão de vapor, encontrando-se principalmente em fase vapor, o que facilita a sua chegada ao adsorvente/*trap* coletor.

Além da análise realizada para verificar se os HPAs ficavam aderidos às superfícies internas do DEC, a solução remanescente de água do DEC também foi analisada. Onde os compostos fenantreno e pireno com 3 e 4 anéis aromáticos, considerados com pressão de vapor intermediária, mesmo que em mínima quantidade permaneceram em solução.

Como já mencionado no item 3.5.4 após a solução do resíduo do DEC ser retirada do papel alumínio que reveste o fundo do DEC, neste é realizado um processo de remoção dos possíveis HPAs que possam ter sido depositados. Para isso, utilizou-se de 25 mL de acetonitrila dispostos sob a superfície por um período de 30 min, com subsequente repetição do processo, para a total remoção dos possíveis HPAs depositados.

Neste trabalho, os compostos acenaftileno e fluoreno não foram encontrados depositados no fundo do dispositivo. Este estudo corrobora com estudos realizados por Subramanyam e colaboradores (1994), onde nenhum composto mais volátil do que fenantreno foi observado na fase particulada.

Em solos contaminados, há menor quantidade de compostos de peso molecular baixo, devido a maior volatilidade e solubilidade em água destes compostos (BOJES; POPE, 2007). Portanto, isso pode ser comparável às respostas obtidas com o DEC, onde encontrou-se depositado no fundo do dispositivo os compostos fenantreno, pireno e benzo(k)fluoranteno, de 3 e 4 anéis aromáticos, ou seja, os de maior peso molecular e menor pressão de vapor estudados. Como pôde-se observar na Figura 13, a medida que aumenta-se o número de anéis e conseqüentemente o peso molecular dos compostos, estes tendem a não serem extraídos, ou seja, com sua baixa pressão de vapor, acabam se desprendendo muito pouco da solução, e como seu coeficiente octanol/água (K_{ow}) é alto, apresentam baixa solubilidade em água, estes

não ficam solubilizados na solução e pelo fato de serem de peso molecular elevado e acabam sendo depositados no fundo do dispositivo.

A constante de Henry é o coeficiente de partição que expressa a razão entre as concentrações dos compostos em ar e água no estado de equilíbrio e é utilizado como um indicador de volatilização. Algumas das características de transporte e particionamento são correlacionadas com os seus pesos moleculares (ATSDR, 1995). Portanto, os HPAs de menor peso molecular que apresentam uma maior constante de Henry encontram-se preferencialmente em fase vapor, o que corrobora com este estudo onde o acenaftileno e o fluoreno são predominantemente transportados até o adsorvente/trap e não encontram-se dissolvidos na água residual do DEC. Então estes são preferencialmente volatilizados, mesmo apresentando boa solubilidade em água, predito pelos menores coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) quando comparados com os HPAs de maior peso molecular.

4.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS EXTRAÇÕES

A distribuição dos HPAs entre as fases particulada e vapor é dependente das condições de temperatura. Durante o verão, concentrações elevadas desses compostos são encontradas em fase vapor. Em temperaturas mais baixas, existe uma tendência destes compostos associarem-se a fase particulada (PANDEY; KIM; BROWN, 2011; SUBRAMANYAN et al., 1994; MAHLER; VAN METRE; FOREMAN, 2014). Portanto, conclui-se que há influência da temperatura nas extrações dos compostos, o que torna relevante o estudo desta variável.

A variação de HPAs no ambiente depende muito de mudanças de fontes de emissão, condições climáticas e reações químicas secundárias. Os níveis de HPAs no inverno algumas vezes é mais alto do que aqueles no verão devido à estabilidade das camadas atmosféricas no inverno, e as reações fotoquímicas mais fortes no verão, que promove o processo de perda de HPA por fotólise. A degradação de HPA por fotólise depende da intensidade da luz, da temperatura e da radiação (AGUDELO-CASTAÑEDA; TEIXEIRA, 2014; THUY et al., 2012).

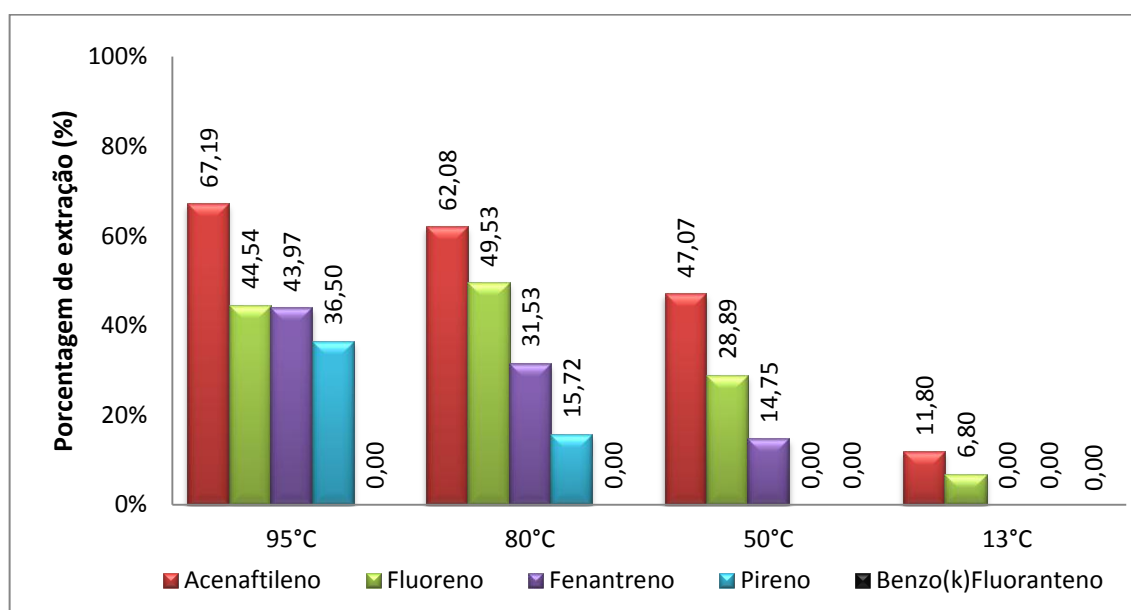
Os principais estados nos quais os compostos orgânicos podem existir em águas naturais incluem as formas micelares gasosas, verdadeiramente dissolvidas ou adsorvidas superficialmente em partículas. Os fatores determinantes na distribuição das espécies estão principalmente relacionados com as propriedades físico-químicas dos compostos individuais, tais como solubilidade, hidrofobicidade e pressão de vapor (READMAN; MANTOURA; RHEAD, 1984).

A convecção mássica corresponde ao mecanismo de transferência de massa que ocorre pelo transporte de pacotes de matéria por perturbações na mistura em que os compostos estão contidos. A partir de tais perturbações origina-se a movimentação do meio e o soluto é transferido em virtude do movimento do meio (CREMASCO, 2002). Portanto, o HPA é extraído não somente por influência da temperatura, mas também, e principalmente pelo arraste que a vazão de argônio exerce na solução, onde ha significativa formação de aerossol na interface líquido-vapor devido a agitação. As gotas de aerossol formadas, que contêm os hidrocarbonetos, deixam a solução e entram na corrente de argônio onde são transportadas para o *trap* contendo o solvente coletor (MCCARTHY et al., 1999).

Como pode ser observado na Figura 14, há a influência da temperatura nas extrações realizadas, onde na medida em que se reduz a temperatura, diminui-se a capacidade de extração dos compostos, onde na temperatura de extração de 50°C o composto pireno não pode mais ser extraído.

Como descrito no trabalho desenvolvido por Subramanyam e colaboradores (1994) os compostos menos voláteis do que o pireno foram raramente encontrados na fase de vapor. O composto menos volátil que o pireno, o benzo(k)fluoranteno, confirma esta afirmação, por não ser extraído em nenhuma das temperaturas selecionadas neste trabalho.

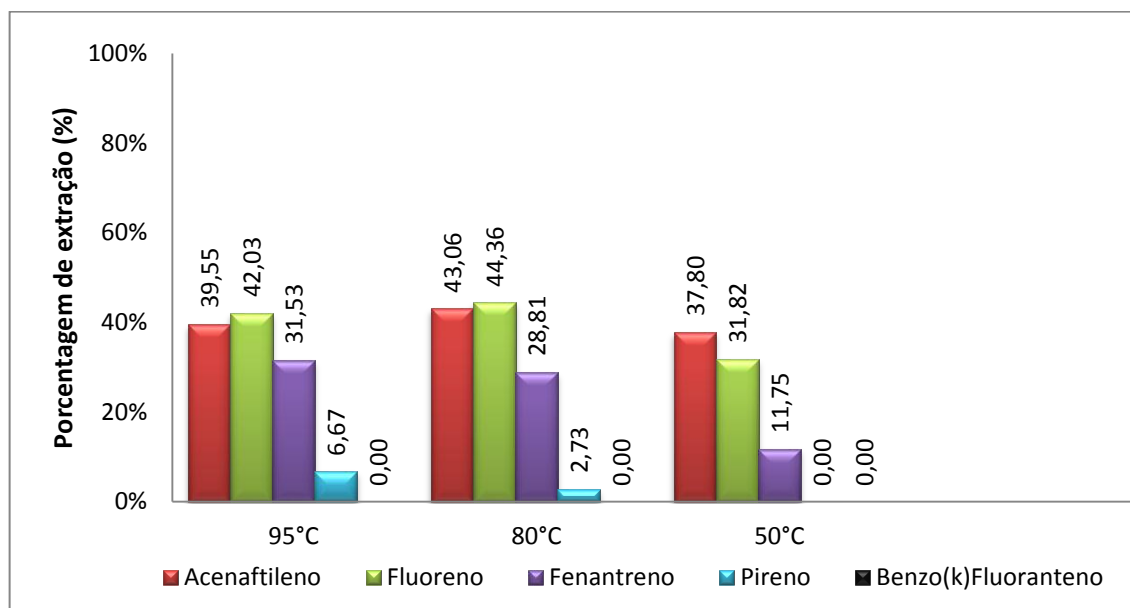
Figura 14 – Porcentagens dos HPAs individuais extraídos nas temperaturas de extração de 13, 50, 80 e 95 °C



Fonte: Autora.

Em comparação quando a mesma extração é realizada nas mesmas temperaturas, porém com os compostos em mistura, observa-se uma redução na capacidade de extração destes, conforme exposto na Figura 15.

Figura 15 - Porcentagens de cada um dos 5 HPAs quando extraídos da mistura nas temperaturas de extração de 50, 80 e 95°C



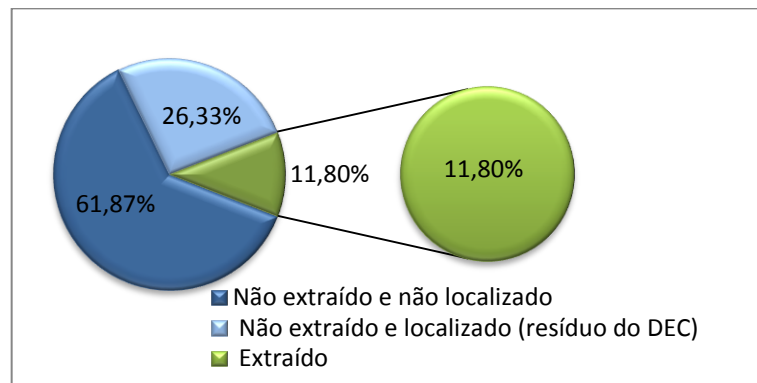
Fonte: Autora.

Evidencia-se que em 95°C há uma redução na quantidade de fluoreno extraída em relação à temperatura de 80°C. Acredita-se que este fato está relacionado a extração no tempo de transição, onde para este composto não foi detectado nenhuma porcentagem em 80°C. Porém, certa quantidade deste composto pode ter sido extraída do DEC e coletada no *trap*, mas por ser pouco expressiva quando diluída no volume de solvente no *trap*, ficou abaixo do limite de detecção do método cromatográfico. Caso este composto tivesse sido detectado, seria possível a subtração da porcentagem referente ao tempo de transição, o que acarretaria na redução da porcentagem da extração à 80°C. No entanto, para o comportamento do acenaftileno onde na temperatura de 80 °C encontra-se em maior porcentagem do que a 95°C, não encontrou-se justificativa. Também, ressalta-se a possibilidade de erros experimentais para justificar tais fatos.

Para melhor visualização da influência da temperatura, para o composto acenaftileno, realizou-se além da extração a temperatura de 13°C (Figura 16), a extração na temperatura de 23°C (Figura 17), onde o aumento de 10°C na temperatura acarreta em um aumento de

17,20% da capacidade de extração. Através destes ensaios, pôde-se concluir que os HPAs podem ser arrastados mesmo estando abaixo do seu ponto de ebulição.

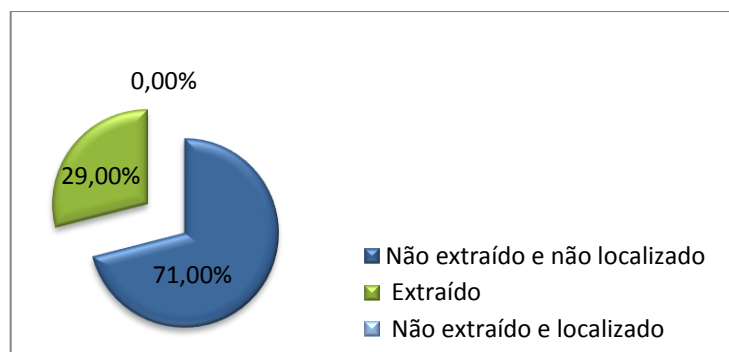
Figura 16 - Porcentagem de extração do composto acenaftileno na temperatura de extração de 13°C



Fonte: Autora.

Analisando-se estes resultados, pode-se perceber que a uma temperatura baixa como a de 13°C parte da concentração do composto acenaftileno, que não é extraída, permanece em solução. No entanto, quando se aumenta a temperatura para 23°C, com um aumento de 10°C na temperatura de extração, este já não é mais encontrado em solução. Como pode ser observado na Figura 17. Provavelmente devido ao fato de que com um acréscimo de temperatura, favoreça uma maior porcentagem do composto em fase vapor do que dissolvida em água, mesmo este composto apresentando boa solubilidade neste solvente.

Figura 17 - Porcentagem de extração do composto acenaftileno na temperatura de extração de 23°C



Fonte: Autora.

Assim, nota-se que temperaturas de extração situadas entre 13 e 95°C são significativas para extração dos compostos. Acredita-se, ainda, que temperaturas superiores à 95°C possam ser capazes de proporcionar maiores rendimentos de extrações, mas com outros solventes, devido à limitação de temperatura imposta pelas características físicas da água.

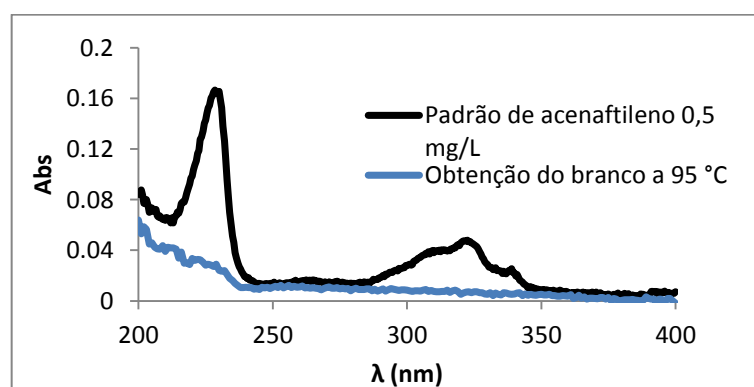
4.6 INTERFERÊNCIAS

4.6.1 Interferências relacionadas ao DEC

No decorrer do trabalho, verificou-se um problema relacionado a contaminação, a qual não possuía evidências da origem e composição. Esta interferiu no comprimento de onda utilizado para as análises dos compostos por espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta.

Nos primeiros ensaios, realizou-se uma extração do branco, intitulada *branco real*. Na obtenção deste, adicionou-se no DEC uma solução de água preparada em balão de 50 mL com adição da quantidade de metanol correspondente a quando o padrão para a extração era preparado. A extração seguiu os parâmetros descritos no item 3.5.4 utilizando-se a temperatura de extração de 95 °C (Figura 18).

Figura 18 - Sinal de interferência obtido pela análise da amostra gerada pela extração de um *branco real* a 95°C sobreposto ao espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) do acenaftileno



Fonte: Autora.

Investigando-se os procedimentos adotados na extração, notou-se que nos primeiros ensaios realizados neste trabalho, após finalizar o período de extração, o sistema era mantido

fechado e com a vazão de argônio desligada por aproximadamente 1 hora, para o resfriamento do sistema. Considerou-se este procedimento um erro experimental, pois com isso, dentro deste dispositivo criava-se um vácuo. Assim, a serpentina que é a responsável pelo transporte do argônio, e que tem contato direto com a solução da amostra, acabava sugando o resíduo das amostras.

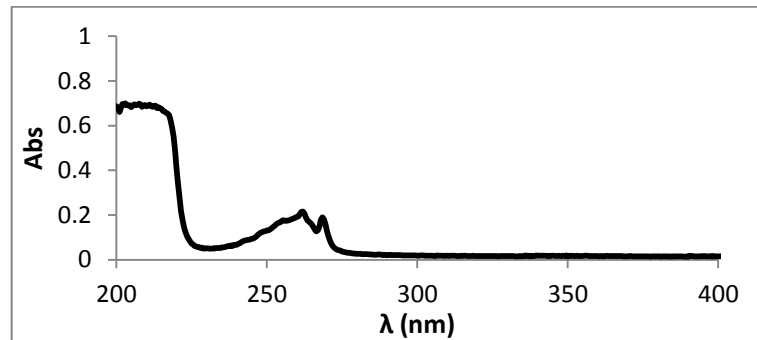
Após esta conclusão, procedeu-se a limpeza da serpentina, através de percolação com tolueno. Com este procedimento de descontaminação, verificou-se a saída de asfalto de dentro da serpentina, provavelmente proveniente de resíduos de amostras de trabalhos desenvolvidos anteriormente. Após, foi realizada uma lavagem com acetona, procedendo-se da mesma maneira.

Após todo este processo de limpeza, adicionou-se acetonitrila dentro do dispositivo, estabelecendo-se uma vazão de argônio de $0,40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para borbulhar esse solvente, fazendo com que facilite a sua eliminação. Fez-se percorrer o solvente por todo o espaço do DEC, o qual foi aquecido a 200°C . A saída do DEC permaneceu sem nenhum componente acoplado durante este processo, para que qualquer vestígio de solvente ou de contaminação fosse eliminado. O processo foi repetido por duas vezes.

Para verificar a eficiência da descontaminação, realizou-se a extração para obtenção de um *branco real*, adicionando-se uma solução com $50 \mu\text{L}$ de metanol em um balão de 50 mL preparado em água. Esta foi adicionada no DEC com uma vazão de argônio de $0,40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, por 1 hora na temperatura de 80°C . Na saída do DEC foi acoplado um *trap*, contendo 50 mL de acetonitrila para recolher os vapores gerados.

O resultado obtido não foi satisfatório, pois a contaminação, que não se sabe a composição, intensificou-se (Figura 19). Entretanto, neste período havia sido trocado o silicone de vedação do DEC, que também poderia ser responsável por este sinal, uma vez que com o aquecimento algum composto pode ser liberado e acarretar sinal interferente.

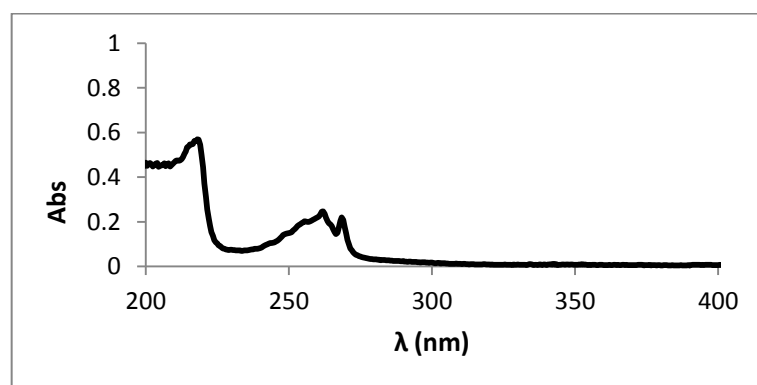
Figura 19 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para obtenção do *branco real* na temperatura de 80°C



Fonte: Autora.

Como esta descontaminação não foi eficiente, realizou-se novamente todo o processo de percolação sequencial na serpentina com tolueno, acetona e acetonitrila. Os 20 mL de acetonitrila finais percolados pela serpentina foram recolhidos para análise (Figura 20). O resultado foi similar, ao obtido na extração para obtenção do *branco real* a 80 °C. Isto nos leva a concluir que esta contaminação possivelmente é proveniente da serpentina que transporta o gás.

Figura 20 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada pela percolação de acetonitrila pela serpentina que transporta o gás

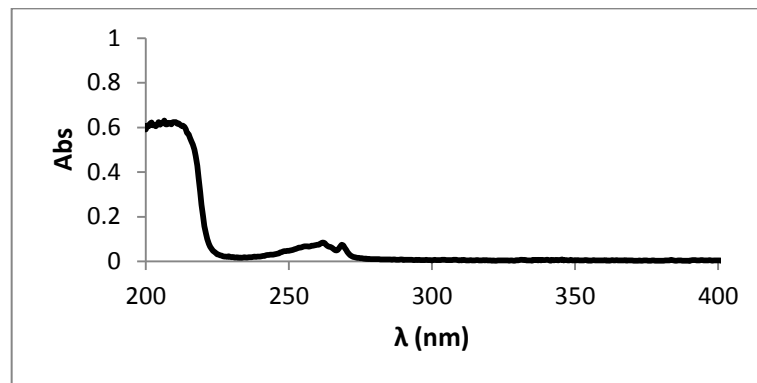


Fonte: Autora.

A mesma extração realizada para a obtenção do *branco real*, descrita anteriormente a 80°C, foi realizada novamente, após mais esta etapa de limpeza. Esta segunda etapa de

descontaminação foi muito pouco significativa, pois o sinal interferente permanece (Figura 21).

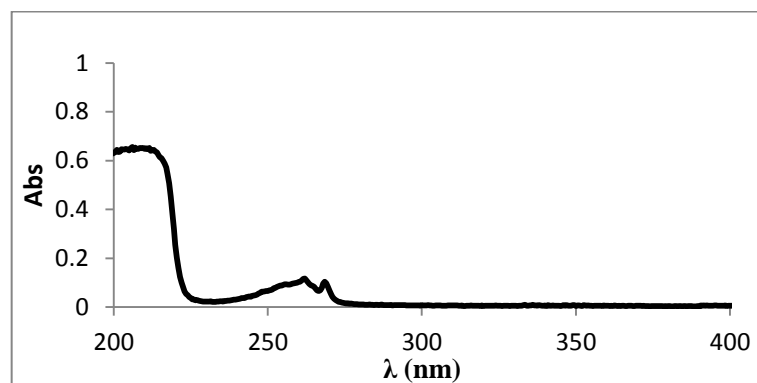
Figura 21 – Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para a 2ª obtenção do *branco real* na temperatura de 80°C



Fonte: Autora.

Para verificação se o sinal de contaminação gerado é intensificado pelo aquecimento, foi realizada a mesma obtenção do *branco real*, em temperatura ambiente (22,8 °C). Como pode ser observado (Figura 22), mesmo em baixa temperatura o sinal permaneceu.

Figura 22 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da amostra gerada na extração para obtenção do *branco real* na temperatura de 22,8°C

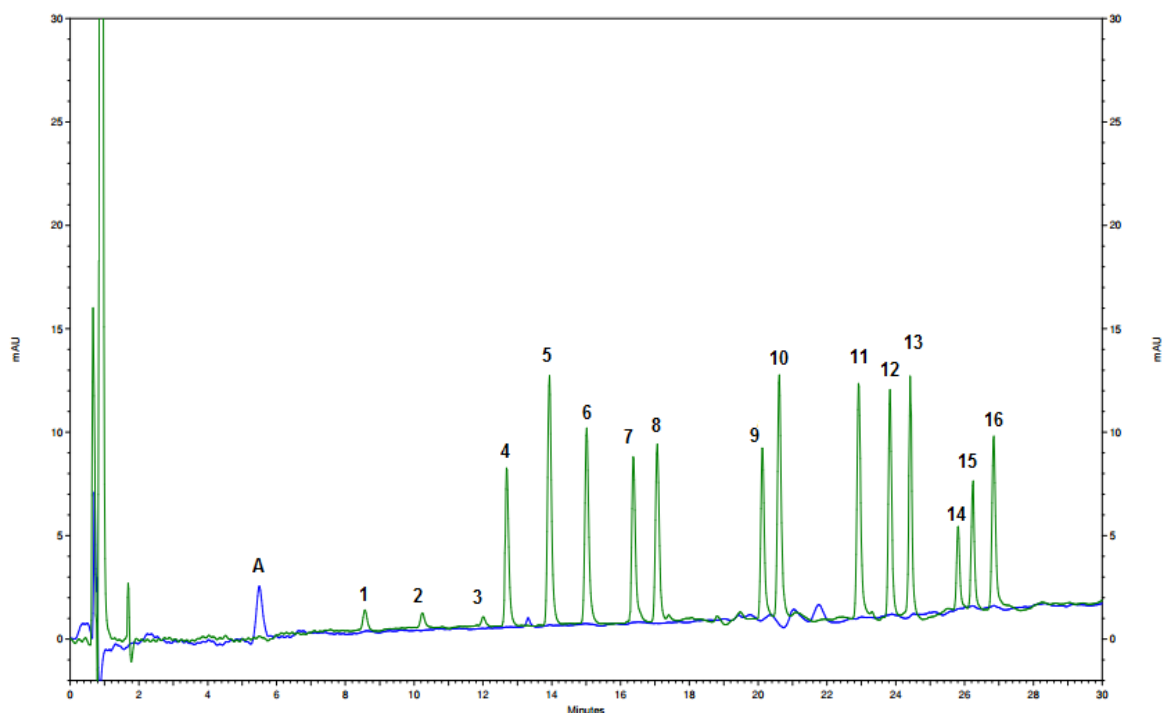


Fonte: Autora.

Para descobrir se o sinal de contaminação interferente corresponde a algum HPA, recorreu-se ao método de análise cromatográfica desenvolvido por Barichello (2016). Como pode ser observado na Figura 23, correspondente a medida da solução do *trap* 01 obtido na 2ª

extração para a obtenção do *branco real* a 80 °C, há um pico no tempo de retenção de 5,5 minutos. Este tempo de retenção não corresponde a nenhum dos 16 HPAs analisados pelo método desenvolvido por Barichello (2016).

Figura 23 - Cromatograma da amostra gerada na 2ª extração para a obtenção do *branco real* a 80°C, sobreposto ao Cromatograma dos 16 HPAs detectados pelo método desenvolvido por Barichello (2016)

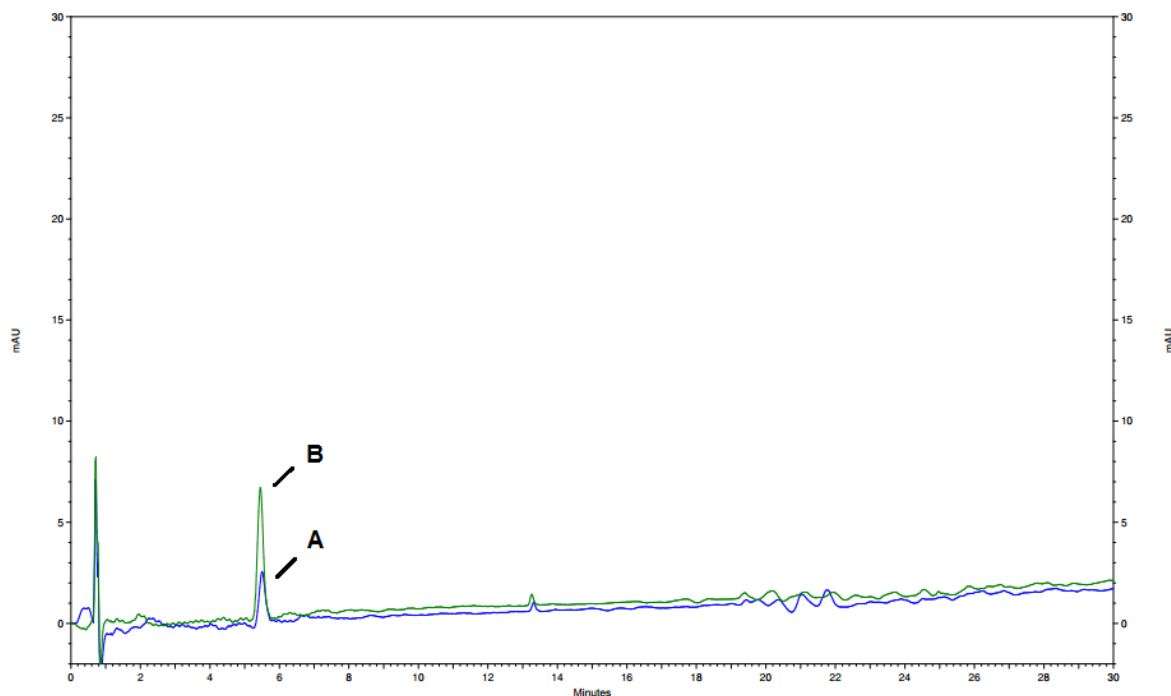


Legenda - Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 254 nm (canal 1): A-Sinal da interferência; 1-naftaleno; 2-acenaftileno; 3-acenafteno; 4-fluoreno; 5-fenantreno; 6-antraceno; 7- fluoranteno; 8-pireno; 9-benzo(a)antraceno; 10-criseno; 11-benzo(b)fluoranteno; 12-benzo(k)fluoranteno; 13- benzo(a)pireno; 14-dibenzo(a,h)antraceno; 15-benzo(g,h,i)perileno; 16- indeno(1,2,3-cd)pireno.

Fonte: Autora.

A Figura 24 mostra que o tempo de retenção do interferente oriundo da solução obtida pela percolação dos 20 mL de acetonitrila pela serpentina e da solução obtida na solução do *trap* 01 após a 2ª extração para a obtenção do *branco real* a 80°C, que os picos saem no mesmo tempo de retenção, o que confirma a provável origem do sinal de contaminação.

Figura 24 - Cromatograma da solução obtida pela percolação de acetonitrila na serpentina sobreposto ao cromatograma da amostra gerada na 2ª extração para a obtenção do *branco real* a 80°C



Legenda - Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 254 nm (canal 1): A- Sinal da interferência proveniente da 2ª extração para a obtenção do *branco real* a 80°C; B- Sinal da interferência proveniente da solução obtida pela percolação de acetonitrila na serpentina
Fonte: Autora.

Conclui-se que o sinal de contaminação obtido nos espectros que compreendem o comprimento de onda entre 200 e 275 nm, possivelmente seja o mesmo responsável pelo pico obtido em 5,5 minutos na corrida cromatográfica. Esta contaminação possivelmente não é proveniente de nenhum dos 16 HPAs detectáveis pelo método de Barichello (2016), porém não se sabe a que composto este sinal pertence.

Desta forma, optou-se após cada extração, realizar a descontaminação do DEC. A parte superior do dispositivo, a qual é móvel e pode ser desacoplada era lavada com água e sabão. Após, tanto a parte móvel quanto a parte imóvel eram limpas com acetona. Então o DEC era fechado e elevado a uma temperatura de 200°C, com a vazão de argônio de 0,40 L.min⁻¹, circundando o seu volume morto, para que os resíduos de HPAs da extração anterior fossem eliminados. A saída do DEC neste caso estava livre, sem conexão, nem com o *trap* e nem com a coluna, e assim os vapores eram liberados para o ambiente.

Quando a temperatura de 200°C do DEC era atingida, desligava-se o aquecimento, porém a vazão de argônio era mantida até que o DEC resfriasse a +/- 160°C, para maior segurança no manuseio na desconexão das partes do equipamento. Assim, este ainda carregava possíveis resíduos de compostos remanescentes no interior do dispositivo.

Após esta etapa, tanto a parte móvel, quanto a imóvel do equipamento eram lavadas com água ultrapura em abundância, e aguardava-se secar. Portanto, era necessário um dia para a realização de uma extração, contando com esta etapa de descontaminação e posterior resfriamento do dispositivo até atingir a temperatura ambiente.

Após esta etapa de descontaminação, é necessário verificar se a descontaminação foi eficiente, com a extração para a obtenção do *branco real*. Estas amostras geradas por este branco eram utilizadas nas medidas por espectrometria de absorção molecular UV-VIS para descontar o sinal gerado pela interferência.

Anteriormente a todas as extrações do estudo com os compostos acenaftileno e pireno, foram realizadas estas obtenções do *branco real*. Percebendo-se a eficiente descontaminação, e como as demais medidas seriam realizadas por cromatografia, onde era possível monitorar todos os HPAs em uma mesma análise, a obtenção deste branco não foi mais realizada, então, buscou-se intercalar os HPAs extraídos, para que quando a realização na cromatografia fosse realizada, se pudesse perceber a ausência ou não da contaminação do HPA anteriormente extraído. Mas a cada término de extração a etapa de descontaminação do DEC era sempre realizada.

4.7 ADSORÇÃO

Segundo Wang (2001) a retenção por um adsorvente provou ser tão eficiente quanto a retenção fria na coleta dos HPAs. Este estudo se assemelha ao trabalho aqui desenvolvido, pois na saída do DEC, onde anteriormente nas extrações a diferentes temperaturas eram acoplados os *traps* em sequência, foi acoplada a coluna contendo o adsorvente. As concentrações obtidas nas extrações realizadas a 50°C que coletavam os vapores de HPA nos *traps* refrigerados correspondem a quantidades bastante similares as presentes nos adsorventes em estudo. Porém, vale salientar que neste estudo de adsorção após a conexão da coluna, ainda eram conectados dois *traps* em sequência para que o HPA que não ficasse adsorvido na coluna fosse também coletado.

Uma vez que os poros dos adsorventes podem ser ocupados por moléculas de água, o tempo de ruptura do composto a ser adsorvido diminui com um aumento da umidade do

fluido, portanto, a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos voláteis diminui com o aumento da umidade do ambiente de adsorção (HUANG; LIN; LU, 1999; MASTRAL et al., 2002).

Nos estudos de adsorção somente a temperatura de 50°C foi selecionada, por ter menor influência dos vapores de água liberados pelo DEC no decorrer da extração. Além disso, nesta temperatura não se tem “perdas” de nenhum dos compostos no tempo de transição. Portanto, limitou-se a se trabalhar somente com acenaftileno, fluoreno e fenantreno, pois somente estes compostos são extraídos nesta temperatura.

A escolha dos adsorventes deste trabalho baseou-se nos estudos de Vieira (2013), que utilizou 0,1g dos adsorventes: Sílica, fibra de quartzo, polietileno de alta densidade (PEAD), Amberlite XAD-2 e espuma de poliuretano (EPU). Os que demonstraram maior eficiência para a remoção dos compostos acenaftileno, fluoreno e fenantreno foram o XAD-2 e a EPU, e portanto, estes foram selecionados para os estudos de adsorção.

4.7.1 Interferência dos adsorventes

Métodos para limpeza dos adsorventes utilizam solventes orgânicos ou misturas destes solventes ou solventes aquosos seguidos por solventes orgânicos e vão desde o simples enxaguamento do adsorvente até à extração soxhlet (DAIGNAULT et al., 1988).

O método mais simples e, possivelmente, o mais barato para a limpeza do adsorvente consiste em enxaguá-lo com os solventes que serão utilizados nos procedimentos de eluição subsequentes. Isto garante que os interferentes do adsorvente não sejam lixiviados durante a eluição dos compostos adsorvidos. O adsorvente deve ser eluído com vários volumes de solvente até não haver espécies interferentes adsorvidas na região espectral dos compostos de interesse. Entretanto, em muitos trabalhos não é mencionado se a limpeza do adsorvente foi eficiente ou mesmo se este foi limpo antes da utilização (DAIGNAULT et al., 1988).

4.7.1.1 Interferência do adsorvente Amberlite XAD-2

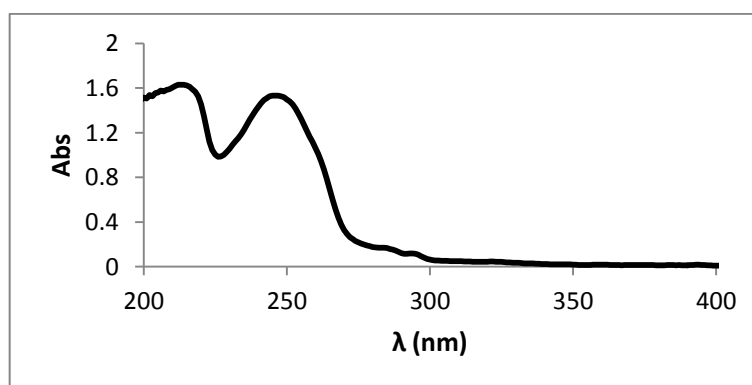
Vários compostos presentes nos extratos de XAD-2 são originados do próprio adsorvente. Estes foram denominados "artefatos" do adsorvente e trabalhos foram desenvolvidos para a identificação e eliminação deles, uma vez que interferem na identificação e quantificação dos compostos adsorvidas neste adsorvente (DAIGNAULT et al., 1988).

Os “artefatos” das pérolas do adsorvente vêm de espaços intersticiais profundos das pérolas. Quando ocorre a ruptura do grânulo resulta na exposição de novas superfícies, ocorrendo a liberação de mais “artefatos” cada vez que o procedimento é realizado (DAIGNAULT et al., 1988).

Extrações com solvente diminuíram o problema do “artefato”, tornando a extração com solvente o método de escolha para a eliminação destes “artefatos” do adsorvente. A quantidade de “artefatos” liberados diminui com a reutilização do adsorvente, isto é, quanto mais vezes o adsorvente sofre o contato de um solvente aquoso-orgânico, menos “artefatos” são observados. Verificou-se que lavagens repetidas com água alternando com o solvente orgânico de eluição escolhido removem a maior parte dos “artefatos”. Depois de cada ciclo, o eluente orgânico deve ser verificado para assegurar que os “artefatos” tenham sido removidos (DAIGNAULT et al., 1988).

Em testes preliminares para o estudo de adsorção, foi realizada a obtenção de um *branco real* da extração com acoplamento da coluna com XAD-2. A coluna encontrava-se recheada com 0,065g do adsorvente lavado conforme as instruções do fabricante. Posteriormente a extração, que segue os princípios descritos no item 3.5.6, procedeu-se a dessorção da coluna percolando por esta 10 mL de acetonitrila. O espectro de absorção desta solução foi obtido entre 200 e 400 nm (Figura 25).

Figura 25 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila proveniente da percolação pela coluna de XAD-2

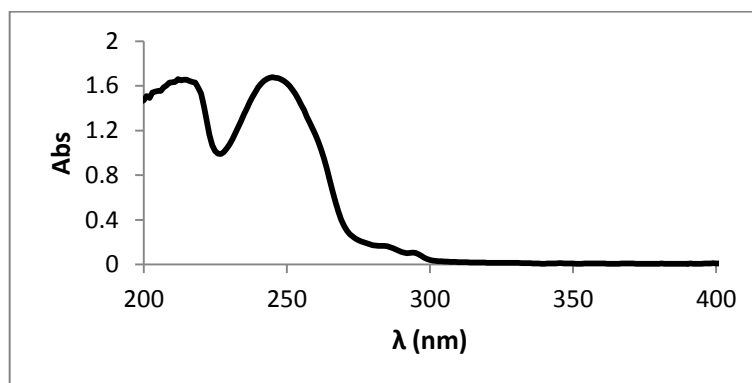


Fonte: Autora.

Como pode ser observado, na Figura 25 há um sinal interferente de 200 a 300 nm. O sinal detectado provavelmente se deva ao “artefato” liberado pelo próprio adsorvente. Neste estudo, este “artefato” será considerado como um interferente. Portanto, para tentar uma

redução desta interferência seguiu-se lavando o adsorvente com acetonitrila. Pesou-se 0,060 g deste adsorvente e adicionou-se 10 mL de acetonitrila, após um contato de 3 horas, o solvente foi filtrado e analisado por espectrometria de absorção molecular UV-VIS (Figura 26).

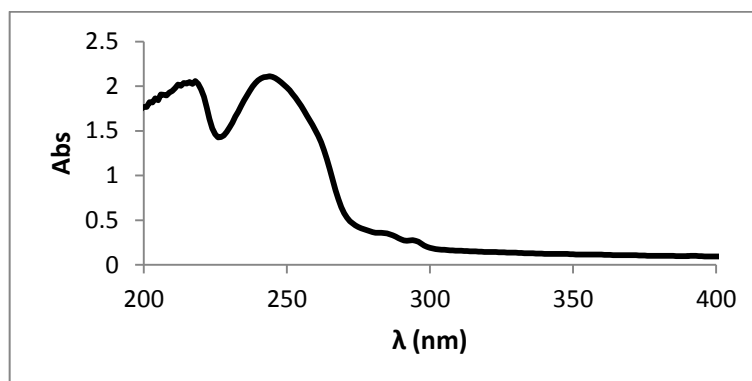
Figura 26 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 por 3 horas



Fonte: Autora.

Posteriormente, fez-se o mesmo, porém por um tempo de contato de apenas 15 minutos com 10 mL de acetonitrila (Figura 27), onde pode-se observar o mesmo comportamento.

Figura 27 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 por 15 minutos

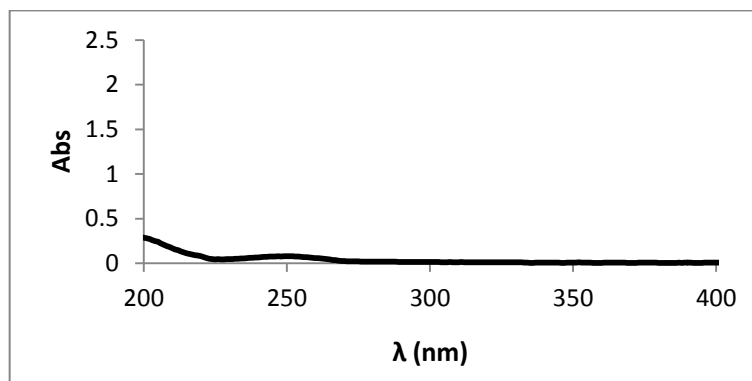


Fonte: Autora.

Portanto, pode-se concluir que um maior tempo de contato do adsorvente com acetonitrila não resolve o problema desta interferência, porém como pode ser observado pela

Figura 28, várias adições de acetonitrila eliminam esta interferência proveniente do adsorvente. Assim, definiu-se por realizar um processo de limpeza deste adsorvente antes do seu uso, o qual está descrito no item 3.5.6.1.

Figura 28 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) da solução de 10 mL de acetonitrila em contato com 0,060g de XAD-2 proveniente de sucessivas lavagens (cinco vezes) com este solvente



Fonte: Autora.

4.7.1.2 Interferência do adsorvente Espuma de Poliuretano (EPU)

O adsorvente EPU apresenta impurezas orgânicas extraídas por vários métodos, no tratamento com solventes. As impurezas são principalmente diisocianatos de tolueno, várias aminas alifáticas e aromáticas e fluorocarbonetos. A composição das impurezas depende das características do processo de fabricação. O teor de impurezas inorgânicas neste adsorvente é comparável ou mesmo inferior ao de outros adsorventes (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002).

Como já se havia descoberto os interferentes no adsorvente XAD-2, a EPU, após trituração e seca como descrito no item 3.5.6.1, foi submetida ao contato com acetonitrila, para verificar-se a possível liberação de algum componente. Isso, porque em contato com esse solvente pode liberar para a solução algum “contaminante” no seu processo de dessorção e causar sinal interferente nas medidas das amostras por espectrometria de absorção molecular UV-VIS.

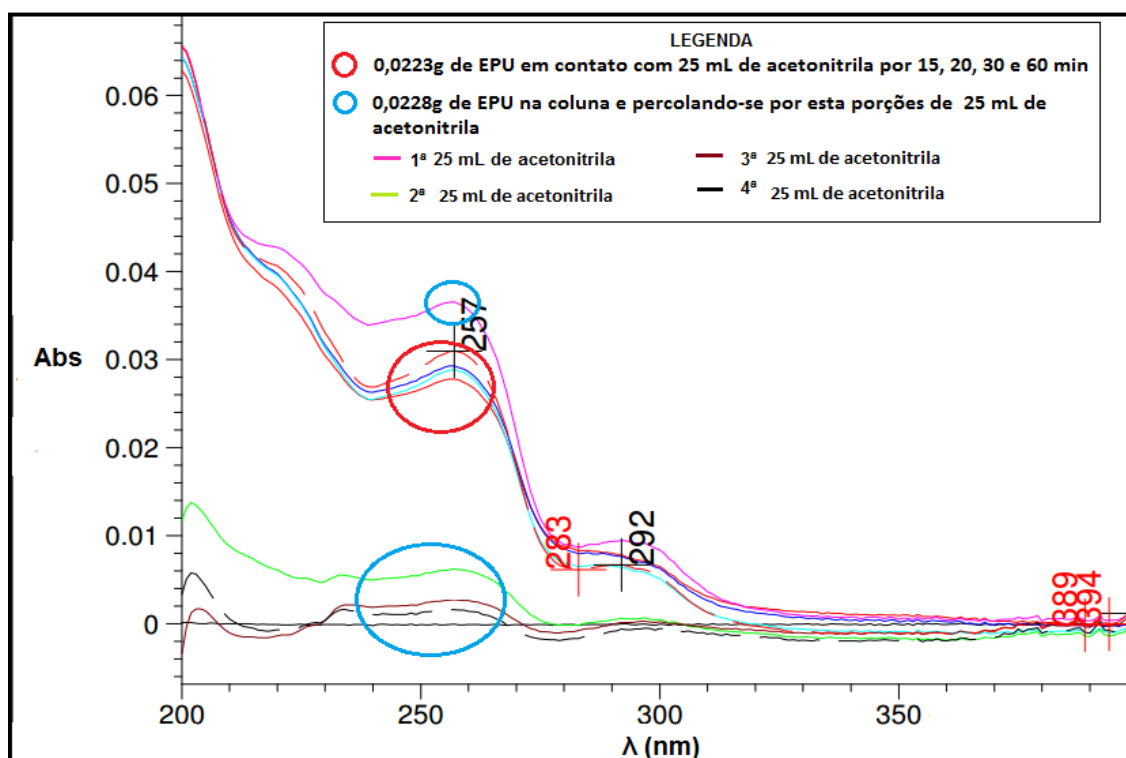
O teste realizado baseia-se no adotado para o adsorvente XAD-2, onde pesou-se 0,0223g de EPU e se submeteu esta a contato com 25 mL de acetonitrila. A solução foi analisada por espectrometria de absorção molecular UV-VIS em períodos de contato de 15, 20, 30 e 60 min. A alíquota retirada da solução para análise, posteriormente a esta, era

devolvida ao béquer contendo a EPU. Pode-se perceber que, assim como acontece com o adsorvente XAD-2 que um maior tempo de contato com o solvente não reduz o sinal interferente (Figura 29).

Após este teste inicial de tempo de contato, em que não se obteve grande sucesso, pensou-se em proceder como na limpeza do adsorvente XAD-2 onde então, pesou-se 0,1058g de EPU e submeteu-se esta a sucessivas trocas (cinco vezes) de 10 mL de acetonitrila, permanecendo em contato por 10 minutos.

Esta EPU, após este processo de lavagem e, posterior secagem, foi utilizada para montar-se uma coluna contendo 0,0228g de EPU. Nesta percolou-se inicialmente 25 mL de acetonitrila e repetiu-se o procedimento mais três vezes (25 mL de acetonitrila), coletando os percolados e medindo-os por espectrometria de absorção molecular UV-VIS (Figura 29). Observou-se que a medida em que se percolava mais acetonitrila o sinal era reduzido.

Figura 29 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) proveniente das sucessivas lavagens da EPU com acetonitrila

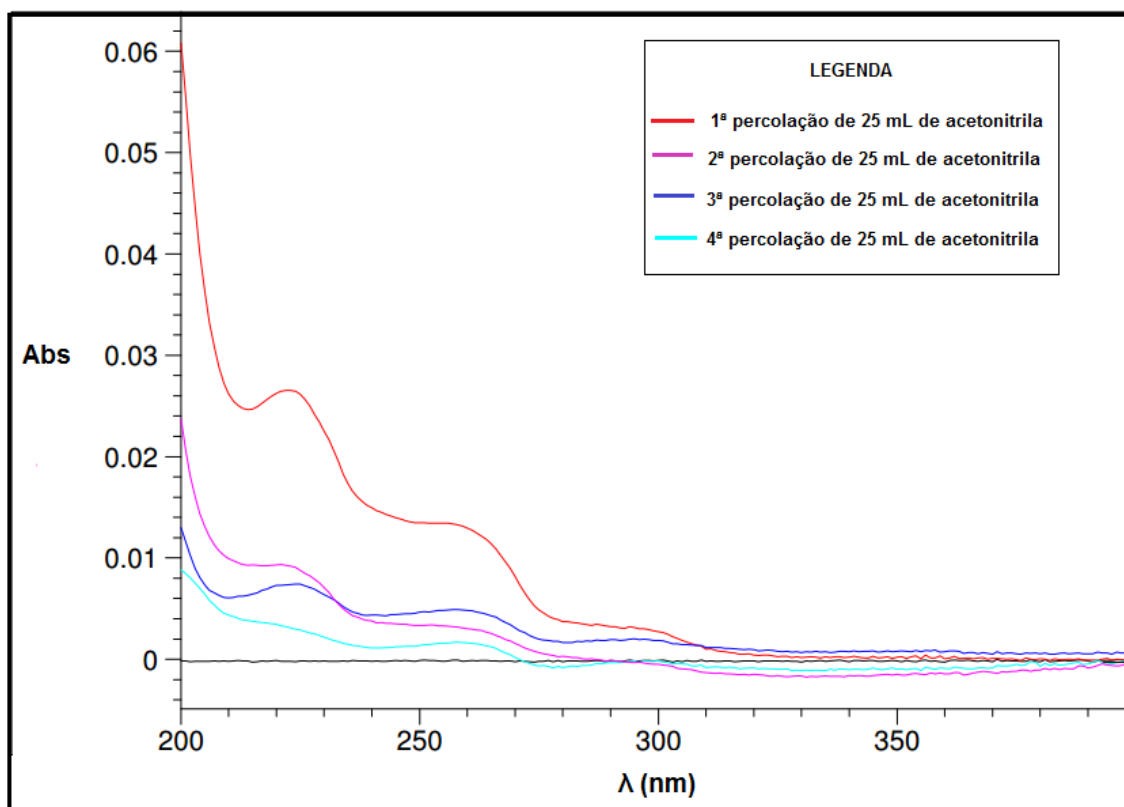


Fonte: Autora.

Após as quatro percolações de 25 mL de acetonitrila por esta coluna, deixou-se o adsorvente secar e percolou-se por esta coluna 25 mL de acetonitrila, percebe-se um sinal com

maior intensidade do que o obtido na última percolação de acetonitrila antes de deixar o adsorvente secar. Porém, como pode ser observado na Figura 30, a medida em que se percola novamente mais 25 mL de acetonitrila este sinal acaba reduzindo-se. Porém, para não se prender tanto neste procedimento verificou-se que poder-se-ia trabalhar com segurança acima de 300 nm onde não há interferência. No entanto, para não ser necessária a realização da obtenção do *branco real* anteriormente a cada extração, para que o sinal de contaminação fosse descontado, optou-se por realizar as medidas das amostras obtidas no estudo de adsorção das colunas de EPU, por cromatografia.

Figura 30 - Espectro de absorção molecular UV-VIS (200 – 400 nm) resultante das soluções obtidas pela percolação de 25 mL de acetonitrila por uma coluna contendo 0,0228g de EPU



Fonte: Autora.

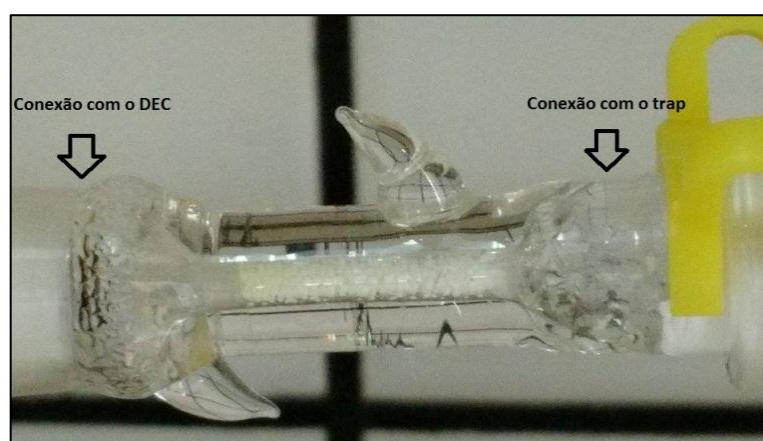
4.7.2 Processo de dessorção dos compostos do adsorvente da coluna

A adsorção de HPAs em materiais hidrofóbicos tem sido amplamente considerada como adsorção física e é reversível em baixas concentrações (LI et al., 2017).

A taxa de vazão de dessorção é um parâmetro que afeta a eficiência. Um aumento na vazão de dessorção causa redução na concentração dessorvida, pois em uma velocidade de vazão rápida, o tempo de eluição é curto e não permite que o solvente elua completamente os compostos adsorvidos. Por outro lado, uma taxa de vazão lenta reflete em um longo tempo de análise. Portanto, é importante o compromisso entre a eficiência de dessorção e o tempo de análise (SIRITHAM et al., 2017). Assim a vazão determinada foi de $0,0025 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Como em testes preliminares com 0,061g do adsorvente XAD-2 preenchendo a coluna, na extração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de acenaftileno a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pôde-se perceber uma coloração amarela devido ao composto acenaftileno principalmente na entrada da coluna (Figura 31). Estabeleceu-se para realização do processo de dessorção a inversão desta no sentido conexão com o *trap* para conexão com o DEC, para que os HPAs não percorressem um maior caminho por este adsorvente, dificultando a sua dessorção.

Figura 31 - Coloração amarela correspondente ao composto acenaftileno, concentrando-se no início da coluna de XAD-2



Fonte: Autora.

Sabe-se que esta coloração amarela no adsorvente XAD-2 se deve ao composto acenaftileno, pois realizou-se o mesmo processo de extração descrito anteriormente, porém ao invés de adicionar no DEC a solução de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de acenaftileno, preparou-se em um balão de 50 mL uma solução com a quantidade de metanol correspondente a que seria adicionada no

preparo da solução dos 5 mg.L^{-1} e completou-se o balão com água. Ao finalizar-se a extração, que pode ser intitulada como um *branco real* do processo, a coloração amarela não foi constatada no adsorvente, o que comprova a coloração ser devido ao composto acenaftileno.

Estabelecendo-se este critério para a dessorção da coluna, testou-se o volume de solvente necessário para a eluição completa do composto adsorvido. O solvente selecionado para a realização da dessorção da coluna foi a acetonitrila devido a explicação já mencionada no item 4.3.4.

Na eluição foram testados os volumes de 5, 10 e 25 mL. Em um primeiro momento, o volume de 5 mL já foi descartado devido ao fato do solvente ser muito volátil, dificultando-se o trabalho com volumes muito pequenos. Os testes desenvolvidos com o volume de 10 mL, descritos abaixo, foram insatisfatórios.

Quando se realizou a extração de $0,55 \text{ mg.L}^{-1}$ do HPA fluoreno na temperatura de 50°C , conforme procedimento descrito no item 3.5.6, nesta etapa foi utilizada uma massa de 0,0106g de adsorvente XAD-2 e procedeu-se a dessorção com 3 percolações com acetonitrila (10 mL). Na primeira e na segunda percolação de acetonitrila (10 mL) obteve pico cromatográfico correspondente ao fluoreno, porém na terceira percolação a solução não apresentou sinal cromatográfico.

Quando se realizou a extração de $0,59 \text{ mg.L}^{-1}$ do HPA fenantreno, utilizando-se uma massa de adsorvente XAD-2 de 0,0102g e realizou-se o mesmo processo de dessorção descrito para o fluoreno, com 3 percolações com acetonitrila (10 mL). As duas primeiras soluções obtidas apresentaram sinal cromatográfico quantificáveis. A solução resultante da última percolação apresentou sinal cromatográfico detectável, porém não quantificável.

Conclui-se que o ideal seria fixar um volume de 25 mL para a dessorção das colunas, o qual se mostrou satisfatório, quando eluiu-se uma coluna com 0,0154g de XAD-2 na extração de fluoreno. Para certificar-se que todo o HPA adsorvido na coluna foi eluído, após a eluição com 25 mL de acetonitrila, percolou-se mais 10 mL do mesmo solvente, recolhendo esta solução e medindo cromatograficamente para confirmar que nada ficou retido no adsorvente.

4.7.3 Resultados referentes à adsorção

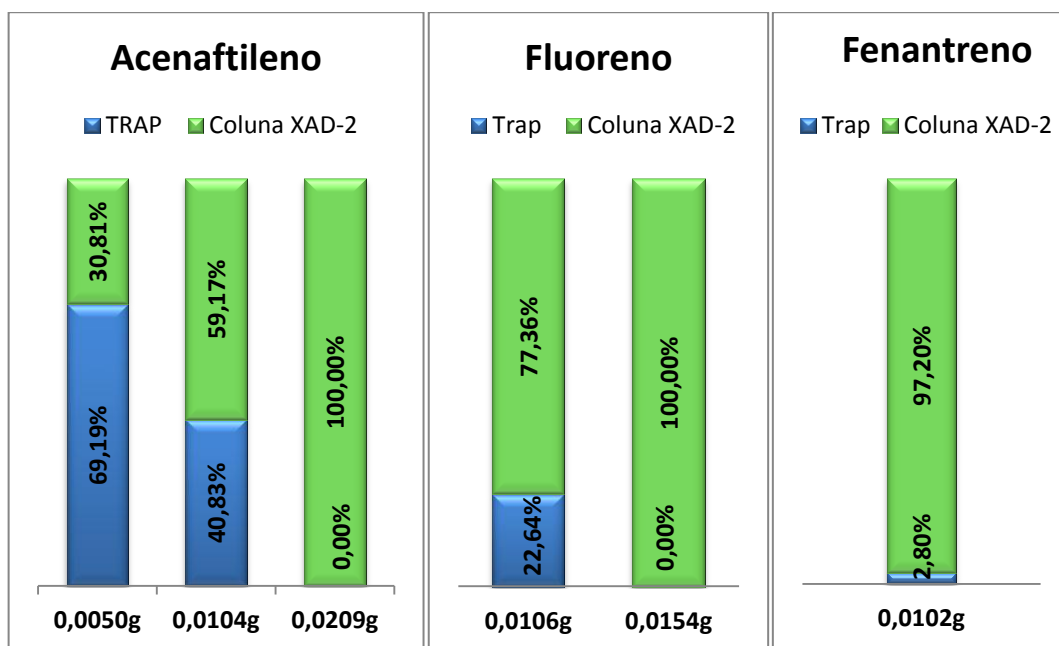
Considerando os resultados obtidos da extração na temperatura de 50°C quando utilizados os *traps* na coleta dos vapores de HPAs gerados, foram testadas massas de adsorventes de XAD-2 e EPU para que todo o HPA extraído fosse adsorvido.

Na Figura 32 estão apresentadas as massas testadas do adsorvente XAD-2. Foram necessários 0,0209g, 0,0154g e 0,0102g para adsorção do total extraído de acenaftileno, fluoreno e fenantreno, respectivamente.

O tempo de ruptura diminui com o aumento da concentração de entrada de fluido considerando taxa de vazão constante. Porque mais moléculas de compostos orgânicos voláteis por unidade de tempo passam através do adsorvente a uma concentração de alimentação mais elevada, assim o adsorvente torna-se saturado mais cedo (HUANG; LIN; LU, 1999).

Utilizando a mesma massa de adsorvente (0,01g), para os três HPAs, foram obtidas respostas diferentes. Para o acenaftileno apenas 59,17% fica retido nesta coluna, para o fluoreno 77,36 % e no caso do fenantreno quase 100% é retido. É provável que isto esteja relacionado a quantidade de HPA retirado da solução sob influência do gás de arraste e da temperatura. Sabe-se que o acenaftileno é o que apresenta maior capacidade de extração, seguido do fluoreno e do fenantreno. Portanto, é provável a necessidade de uma massa maior do adsorvente para reter essa maior quantidade de HPA a que o adsorvente esta sendo exposto.

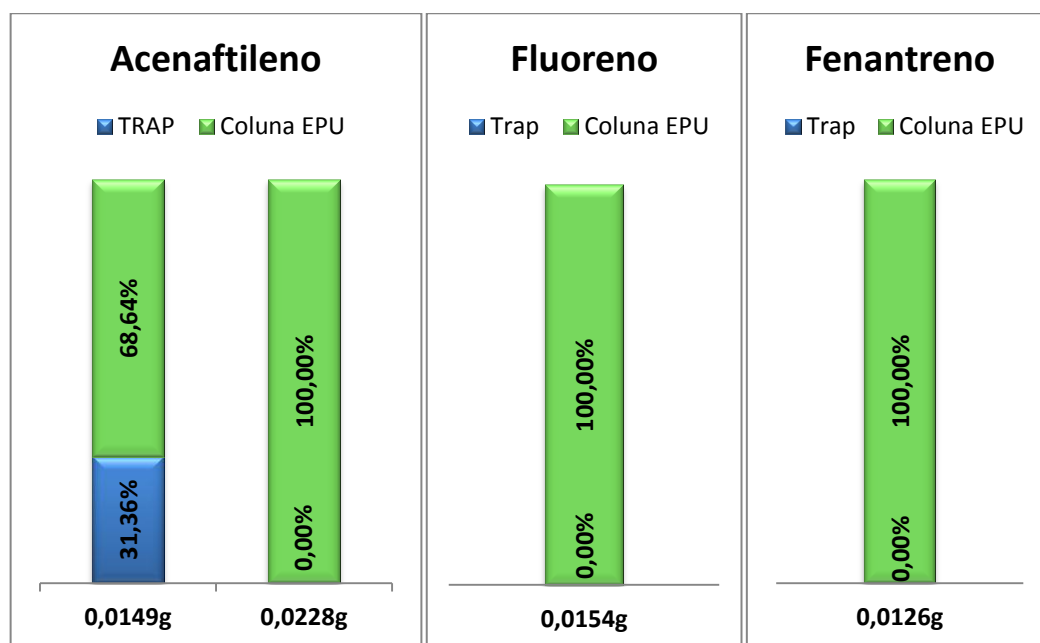
Figura 32 - Porcentagem de HPA adsorvido nas diferentes massas de adsorvente XAD-2 testadas



Fonte: Autora.

Como sabe-se pelos relatos de Vieira (2013), os adsorventes XAD-2 e EPU apresentaram a mesma eficiência, portanto as massas testadas para a total adsorção com o adsorvente EPU, foram selecionadas por comparação aos resultados já obtidos pelo adsorvente XAD-2. A mesma eficiência de adsorção apresentadas por estes dois adsorventes torna-se visível ao observarmos pela Figura 33 que se utilizando a massa de 0,0154g dos dois adsorventes, obteve-se 100% de adsorção para o composto fluoreno.

Figura 33 - Porcentagem de HPA adsorvidos nas diferentes massas de adsorvente EPU testadas



Fonte: Autora.

Para a retenção da mistura dos HPAs testou-se as massas de 0,0500g, 0,0449g e 0,0350g de XAD-2. Inicialmente testando-se com 0,0500g, resultado da soma das 3 massas utilizadas para cada HPA adsorvido individualmente, todos os HPAs extraídos foram adsorvidos. Sabendo-se que quando a mistura dos HPAs é extraída as porcentagens de extração reduzem nas mesmas temperaturas, então testou-se a massa de 0,0449g onde também obteve-se sucesso. Reduzindo-se ainda mais, para 0,0350g esta massa de adsorvente foi satisfatória para adsorver todo o fluoreno e o fenantreno, porém apenas 87,70% do acenaftileno foi adsorvida, sendo que os outros 12,30% remanescentes do acenaftileno foram coletados no *trap*. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que compostos de ponto de

ebulição mais baixo tem maior facilidade de permear através de um adsorvente em um tempo mais curto do que os compostos de ponto de ebulição mais alto. Além disso, os compostos com pontos de ebulição mais elevados serão enriquecidos perto da entrada do adsorvente, enquanto os compostos de ponto de ebulição mais baixo permeiam com maior facilidade através do adsorvente (POHLMANN et al., 2006), ou seja, quanto maior a pressão de vapor do composto, menos este ficará adsorvido (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002). Assim, a capacidade de adsorção de compostos orgânicos voláteis aumenta com o acréscimo de massa de adsorvente (HUANG; LIN; LU, 1999).

Pode-se observar que a adsorção de misturas de compostos são mais complicadas do que a adsorção de um único composto, devido à diferente capacidade de adsorção do mesmo leito adsorvente para cada composto único, que depende principalmente da volatilidade de cada composto (MASTRAL et al., 2003).

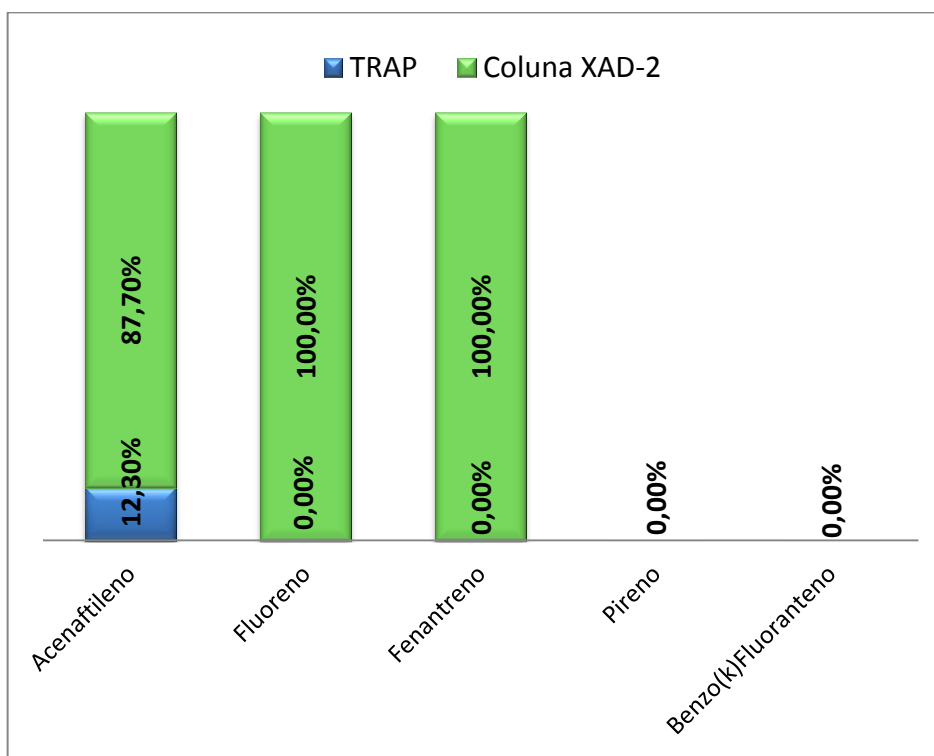
Durante o processo de adsorção de misturas, as moléculas do componente mais volátil, que é o composto fracamente adsorvido, são substituídas pelas moléculas fortemente adsorvidas, aquelas do componente menos volátil e, portanto, o componente mais volátil se move mais rapidamente ao longo do adsorvente (MASTRAL et al., 2003). Assim, como o acenaftileno compreende o composto mais volátil deste estudo, entende-se a não adsorção de toda a concentração deste, na massa de 0,0350g do adsorvente XAD-2, e assim sua detecção no *trap* contendo o solvente coletor.

Como já mencionado anteriormente, aparentemente o XAD-2 e a EPU apresentam capacidades de adsorção bastante similares, portanto já que utilizando-se 0,0350g de XAD-2 12,30% do acenaftileno acabou sendo coletado no *trap*, testou-se a massa de 0,0400g de adsorvente EPU, a qual adsorveu 100% de todos os compostos. Portanto, sendo esta a massa de XAD-2 e EPU necessárias para adsorver todos os vapores dos compostos extraídos da mistura. Pôde-se observar pela Figura 34 que desta mistura dos 5 HPAs, o pireno e o benzo(k)fluoranteno não são extraídos na temperatura de 50°C, e portanto não são considerados na massa necessária para a total adsorção dos compostos, pois estes não chegam a sair do DEC, para serem coletados nos *traps* ou nos adsorventes. Vale ressaltar que apesar destes não serem extraídos, acredita-se que influenciem na extração dos outros compostos.

Quando as extrações foram realizadas tanto individualmente quanto da mistura, na temperatura de 50°C, estes 2 compostos também não foram extraídos. Nesta extração, onde os HPAs extraídos são coletados em uma armadilha na coluna contendo adsorvente, pode-se também ter a certeza que estes compostos não são extraídos, e ainda mais, que os que são extraídos se tem a certeza do quanto realmente são extraídos, pois ao final da extração quando

o sistema é desconectado, realiza-se a dessorção da coluna, como esta descrito no item 3.5.6.3.

Figura 34 - Porcentagem dos HPAs da mistura retidos na massa de 0,035g de adsorvente XAD-2 testado



Fonte: Autora.

4.8 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

A análise química dos HPAs é de grande importância, tanto ambientalmente, quanto toxicologicamente. Devido a seu potencial carcinogênico ser associado a sua estrutura molecular, estudos com cromatografia líquida de alta eficiência com detecção DAD e espectrometria de absorção molecular UV-VIS tornam possível a determinação destes compostos mesmo quando encontrados em baixa concentração (WILSON et al., 2012).

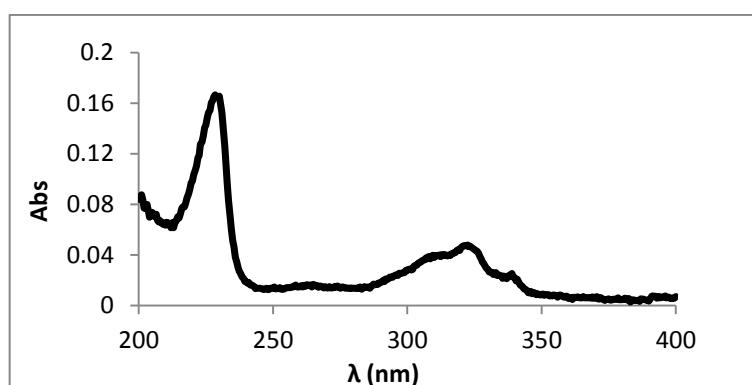
4.8.1 Espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta-visível

Devido às inúmeras descobertas de interferências nas análises por espectrometria, tanto do DEC quanto dos adsorventes utilizados, uma das soluções seria realizar as medidas por cromatografia, pois o pico gerado por esta interferência não coeluiu com nenhum pico dos

16 HPAs para qual o método foi desenvolvido. Porém, como a espectrometria de absorção molecular UV-VIS é um método de medida mais rápido, optou-se por permanecer utilizando-se este método para as análises das amostras.

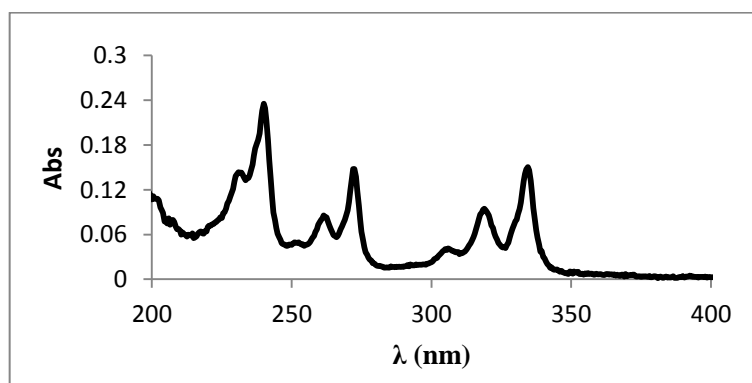
No entanto, estas interferências se tornaram uma limitação para análise dos HPAs por esta técnica, pois para as medidas serem possíveis, os compostos deveriam ter um pico com intensidade considerável acima do comprimento de onda de 290 nm, para se ter a segurança de não haver interferência nos resultados obtidos. Neste contexto os comprimentos de onda dos HPAs selecionados foram 321nm, 334nm e 306nm, para o acenaftileno, pireno e benzo(k)fluoranteno, respectivamente (Figura 35, 36 e 37).

Figura 35 – Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do acenaftileno



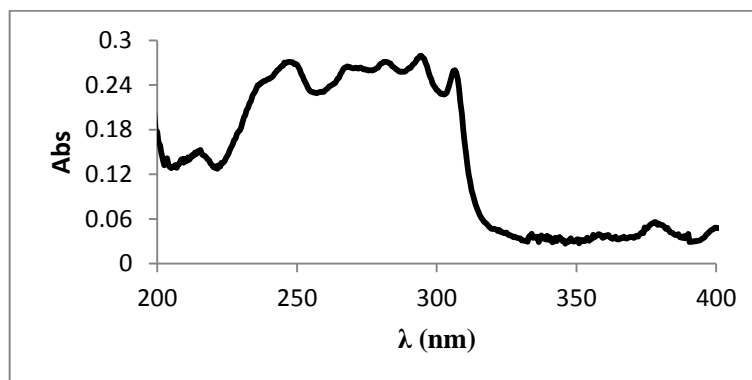
Fonte: Autora.

Figura 36 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do pireno



Fonte: Autora.

Figura 37 - Espectro de absorção molecular na região UV-VIS (200 – 400 nm) do benzo(k)fluoranteno



Fonte: Autora.

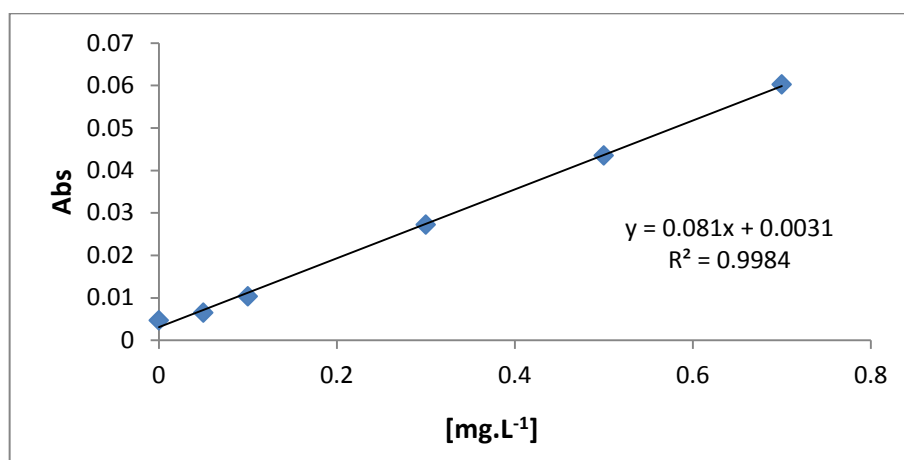
Estes compostos puderam ser analisados por espectrometria de absorção molecular UV-VIS por apresentarem comprimentos de onda de absorção onde não havia interferência, para isto o comprimento de onda escolhido para análise dos compostos acenaftileno, pireno e benzo(k)fluoranteno, não foi o de máxima absorvância. Para verificar se estes comprimentos de onda, por não serem os de maior absorvância, pudessem ser utilizados para a análise destes compostos, realizou-se a construção de uma curva de calibração nos comprimentos de ondas selecionados, para verificar se esta se comportaria linearmente, assim podendo ser utilizado este comprimento de onda nas análises destes compostos. Para o acenaftileno a curva de calibração foi construída em 321nm (Tabela 12) (Figura 38).

Tabela 12- Concentrações de acenaftileno (mg.L^{-1}) utilizadas para a construção da curva de calibração e absorvâncias obtidas em 321 nm

Concentração acenaftileno (mg.L^{-1})	Absorvância
0	0,0047
0,05	0,0065
0,1	0,0103
0,3	0,0272
0,5	0,0435
0,7	0,0602

Fonte: Autora.

Figura 38 - Curva analítica do composto acenaftileno em 321nm, equação da reta e valor de r



Fonte: Autora.

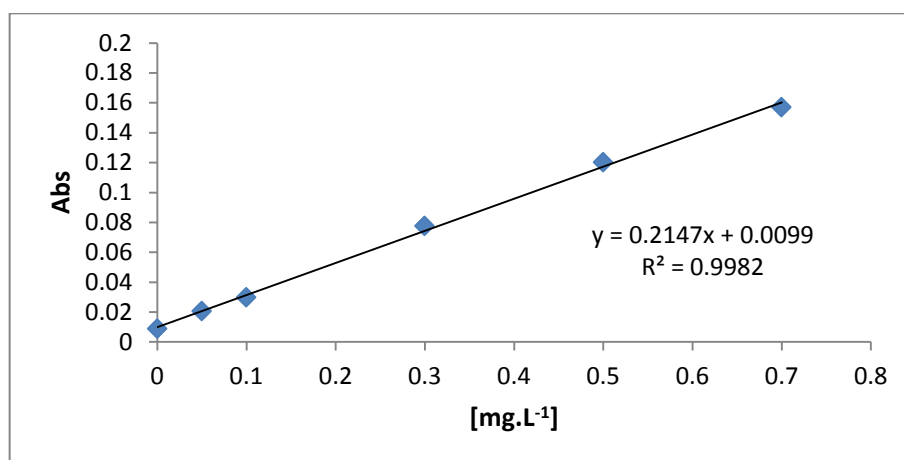
Para o pireno foi construída a curva de calibração em 334nm para verificar a linearidade e assim a possibilidade deste comprimento de onda ser utilizado nas análises deste composto (Tabela 13) (Figura 39).

Tabela 13 - Concentração de pireno (mg.L⁻¹) utilizadas para a construção da curva de calibração e absorvâncias obtidas em 334 nm

Concentração pireno (mg.L ⁻¹)	Absorvância
0	0,0087
0,05	0,0205
0,1	0,0298
0,3	0,0775
0,5	0,1201
0,7	0,1570

Fonte: Autora.

Figura 39 - Curva analítica do composto pireno em 334 nm, equação da reta e valor de r



Fonte: Autora.

De acordo com o fator de correlação linear próximo a 1 obtido nos dois casos, podemos concluir que estes comprimentos de onda podem ser utilizados nas análises das amostras geradas pela extração destes HPAs proposta pelo trabalho. A curva de calibração para o composto benzo(k)fluoranteno não foi construída por este composto não ser extraído em nenhuma das temperaturas de trabalho.

Nesta técnica, foram realizadas as medidas das amostras obtidas na realização das extrações dos HPAs acenaftileno e pireno a diferentes temperaturas e o estudo de adsorção do composto acenaftileno com o adsorvente XAD-2.

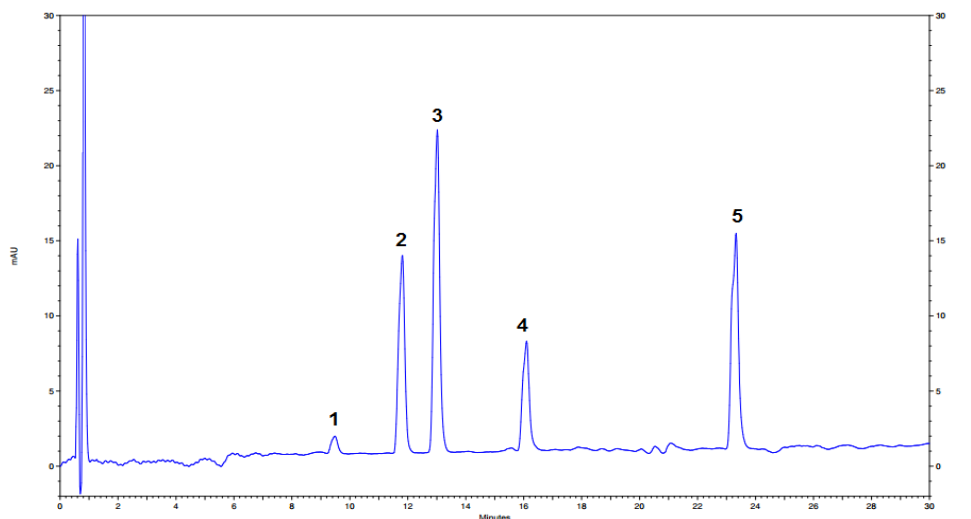
Por haver esta limitação nas análises dos compostos por espectrometria de absorção molecular UV-VIS, e como os demais HPAs de estudo (fluoreno e fenantreno) apresentam seus picos de absorção molecular na faixa de comprimento de onda da interferência, estes foram analisados por cromatografia.

4.8.2 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção DAD (CLAE-DAD)

As análises realizadas por cromatografia foram realizadas pelo método cromatográfico para a análise de 16 HPAs prioritários listados pela US EPA, desenvolvido por Barichello (2016). Como mencionado no item 3.5.8.2 realizou-se uma curva de calibração somente com os 5 HPAs utilizados para este estudo. Neste método cromatográfico selecionou-se 2 comprimentos de onda, onde todos os HPAs analisados fossem englobados. Portanto, os compostos fluoreno, fenantreno e benzo(k)fluoranteno foram analisados no comprimento de

onda de 254nm (canal 1) apresentados na Figura 40 e os compostos acenaftileno e pireno foram analisados no comprimento de onda de 225nm (canal 2) apresentado na Figura 41.

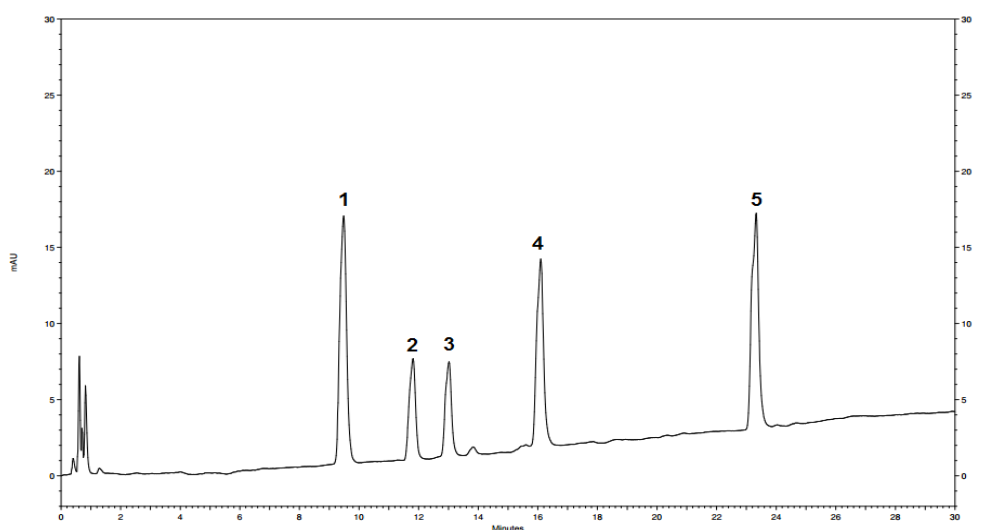
Figura 40 - Cromatograma da separação dos compostos obtidos pelo canal 1 (254 nm)



Legenda - Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 254 nm (canal 1): 1-Acenaftileno; 2-Fluoreno; 3-Fenantreno; 4-Pireno; 5-Benzo(k)fluoranteno.

Fonte: Autora.

Figura 41 - Cromatograma da separação dos compostos obtido pelo canal 2 (225 nm)



Legenda - Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 225 nm (canal 2): 1-Acenaftileno; 2-Fluoreno; 3-Fenantreno; 4-Pireno; 5-Benzo(k)fluoranteno.

Fonte: Autora.

No apêndice A são apresentados os espectros de absorção molecular dos 5 HPAs, nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção. A Tabela 14 expressa a faixa de trabalho, a equação da reta e os valores de r para os HPAs estudados.

Tabela 14 - Faixa de trabalho, equação da reta e valores de r para os 5 HPAs estudados

HPAs	Faixa de trabalho (mg.L ⁻¹)	Equação da reta	r
Acenaftileno	0,0313 – 2,0000	$y = 244297,7190x + 804,5887$	0,9999
Fluoreno	0,0625 – 4,0000	$y = 93192,4416x + 701,1824$	1,0000
Fenantreno	0,0375 – 2,4000	$y = 252200,4959x + 917,9436$	0,9999
Pireno	0,0625 – 4,0000	$y = 94392,4795x + 361,8242$	0,9999
Benzo(k)fluoranteno	0,0625 – 4,0000	$y = 119308,9903x - 1415,3582$	0,9996

Fonte: Autora.

Pela análise cromatográfica, além de serem realizadas as análises dos compostos fluoreno e fenantreno que apresentam comprimentos de onda onde ha interferência pela análise espectrométrica, foram realizadas as medidas das amostras referentes às extrações realizadas para o composto benzo(k)fluoranteno para afirmar que este não é extraído em nenhum das temperaturas de trabalho.

Todas as amostras geradas pelas extrações das misturas dos compostos em diferentes temperaturas e das amostras obtidas no estudo de adsorção da mistura com os adsorventes XAD-2 e EPU, foram realizadas por esta técnica.

Além destas análises optou-se por realizar as medidas das amostras geradas em todos os estudos de adsorção com a EPU, por a amostra resultante da dessorção da coluna com este adsorvente poder apresentar sinal interferente, gerando erros nos resultados obtidos por análise espectrométrica.

5 CONCLUSÃO

O uso do DEC para a realização deste estudo se demonstrou eficiente, para realizar as extrações de HPAs em diferentes temperaturas. Verificou-se, ainda, que a medida em que se aumenta a temperatura, a eficiência de extração é visivelmente significativa. Além de que, a vazão de argônio utilizada nestas extrações também tem influência direta na capacidade de extração.

Quando a mistura dos HPAs foi submetida ao mesmo processo de extração, esta apresentou menor eficiência, provavelmente devido às interações que os HPAs exercem um sobre os outros. Com o estudo a baixas temperaturas, onde estes compostos encontram-se muito abaixo do seu ponto de ebulição, verificou-se que estes podem ser extraídos da solução mesmo a temperatura de extração sendo bastante inferior ao seu ponto de ebulição.

Pôde-se verificar a influência direta das propriedades físico-químicas dos compostos sobre a sua distribuição no ambiente. Com este estudo comprovou-se a presença dos HPAs tanto em fase vapor quanto em fase particulada, assim como distribuídos em ambas as fases. Também, pôde-se observar como as propriedades de cada composto afetaram a sua eficiência de extração, ou seja, no quanto este composto é desprendido da solução que o contém.

Os adsorventes foram similarmente eficientes com relação à adsorção, porém diferenciam-se em termos econômicos. Enquanto a EPU pode ser obtida a partir da esponja comercial, sendo de fácil acesso e com viabilidade econômica, o XAD-2 é mais caro e mais difícil de ser obtido. Concluiu-se então que, como os HPAs selecionados para o estudo de adsorção gás-sólido apresentam propriedades físico-químicas diferentes, e como os HPAs de menor peso molecular são extraídos em maior porcentagem, tornam-se necessárias massas diferentes de adsorvente para os diferentes compostos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016.
- AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 186–200, 2014.
- ALVARES, J. O. de M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. **Emissões atmosféricas**. Brasília: SENAI/DN, 373 p., 2002.
- AMADOR-MUÑOZ, O. et al. Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM10: Health risk and sources in southwest Mexico City. **Atmospheric Research**, v. 122, p. 199–212, 2013.
- ATSDR. **Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Atlanta, GA: U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service 1995.
- BARICHELLO, M. M. **Determinação de hpas presentes na nutrição parenteral e avaliação da exposição de neonatos através da presença do 1-hidroxipireno na urina**. 2016. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.
- BEZZA, F. A.; CHIRWA, E. M. N. The role of lipopeptide biosurfactant on microbial remediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 563–576, 2017.
- BIDLEMAN, T. F. Atmospheric processes. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n. 4, p. 361–367, 1988.
- BINET, S. Development and Validation of a New Bitumen Fume Generation System which Generates Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations Proportional to Fume Concentrations. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 46, n. 7, p. 617–628, 2002.
- BOJES, H. K.; POPE, P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, n. 3, p. 288–295, 2007.
- BOWEN, B. H. J. M. Adsorption by Polyurethane Foams: New Method of Separation. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1082 – 1085, 1970.
- CALLE, M. S. et al. Assesment of Phenanthrene Removal from Hot Gas by Porous Carbons. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 1, p. 1–7, 2001.
- 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, n. 1, p. 186–192, 2012.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa. 1st. Campinas, BR: Editora da Unicamp.** 2 ed. São Paulo, 2002. 729 p.

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.

DAIGNAULT, S. A. et al. A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water. **Water Research**, v. 22, n. 7, p. 803–813, 1988.

DAIMON, H.; PAWLISZYN, J. High temperature water extraction combined with solid phase microextraction. **Analytical communications**, v. 33, n. December, p. 421–424, 1996.

DELGADO-SABORIT, J. M. et al. Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 974–982, 2013.

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, n. 11, p. 1223–1232, 2005.

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.

DOMÍNGUEZ-MORUECO, N. et al. Assessment of PAH loss in passive air samplers by the effect of temperature. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 1, p. 142–146, 2016.

EISLER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. **U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report**, v. 85, n. 1.11, p. 1–55, 1987.

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.

FERRAZ, L. M. R. **Desenvolvimento de dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto e aplicação na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2015. 135 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015.

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.

GAUDEFROY, V. et al. Laboratory Assessment of Fumes Generated by Bituminous Mixtures and Bitumen. **Road Materials and Pavement Design**, v. 11, n. 1, p. 83–100, 2010.

GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C. Separation of p-xylene from C8 aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1-2, p. 149–161, 2000.

GUPTA, S.; PATHAK, B.; FULEKAR, M. H. Molecular approaches for biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 241–269, 2015.

HALL, S. et al. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 29, n.3, p. 160–183, 2009.

HOWSAM, M.; JONES, K. .; INESON, P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I — Concentrations and profiles. **Environmental Pollution**, v. 108, n. 3, p. 413–424, 2000.

HUANG, C.-C.; LIN, Y. C.; LU, F. C. Dynamic Adsorption of Organic Solvent Vapors onto a Packed Bed of Activated Carbon Cloth. **Separation Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 555–570, 1999.

HUGENER, M.; EMMENEGGER, L.; MATTREL, P. Hot-Recycling of Tar-Containing Asphalt Pavements. **Road Materials and Pavement Design**, v. 11, n. 1, p. 29–46, 2010.

HÜSERS, N.; KLEIBÖHMER, W. Studies on trapping efficiencies of various collection devices for off-line supercritical fluid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 697, n. 1-2, p. 107–114, 1995.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures**. v. 92, 2010.

JIAO, L. et al. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 4, p. 1342–1351, 2009.

JOHNSEN, A. R.; KARLSON, U. PAH degradation capacity of soil microbial communities - Does it depend on PAH exposure? **Microbial Ecology**, v. 50, n. 4, p. 488–495, 2005.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. **Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review**. Chemical Society Reviews, v. 42, n. 24, p. 9333–9391, 2013.

KIM, K.-H. et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71–80, 2013.

KUPPUSAMY, S. et al. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944–968, 2017.

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

- LEE, J. J. et al. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6185 – 6193, 2004.
- LIU, M. et al. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 143–151, 2016.
- LI, Z. et al. Performance of mesoporous silicas and carbon in adsorptive removal of phenanthrene as a typical gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 9–18, 2017.
- LOPES, W.; ANDRADE, J. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v.19, n.5, p. 497 – 516, 1996.
- MA, Y.; HARRAD, S. Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: A review. **Environment International**, v. 84, p. 7–16, 2015.
- MAHLER, B. J.; VAN METRE, P. C.; FOREMAN, W. T. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and azaarenes in runoff from coal-tar- and asphalt-sealcoated pavement. **Environmental Pollution**, v. 188, p. 81–87, 2014.
- MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 417–428, 1999.
- MANOLI, E.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 6, p. 949–961, 2002.
- MASALA, S.; RANNUG, U.; WESTERHOLM, R. Pressurized liquid extraction as an alternative to the Soxhlet extraction procedure stated in the US EPA method TO-13A for the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on polyurethane foam plugs. **Analytical Methods**, v. 6, n. 20, p. 8420–8425, 2014.
- MASTRAL, A. et al. Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. **Fuel**, v. 78, n. 13, p. 1553–1557, 1999.
- MASTRAL, A. M. et al. Moisture effects on the phenanthrene adsorption capacity by carbonaceous materials. **Energy and Fuels**, v. 16, n. 1, p. 205–210, 2002.
- MASTRAL, A. M. et al. Study of the adsorption of polyaromatic hydrocarbon binary mixtures on carbon materials by gas-phase fluorescence detection. **Energy and Fuels**, v. 17, n. 3, p. 669–676, 2003.
- MCCARTHY, B. et al. Comparison of Field- and Laboratory-Generated Asphalt Fumes. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 1661, p. 54–59, 1999.

MIGUEL, A. H. et al. Apparatus for Vapor-Phase Adsorption of Polycyclic Organic Matter onto Particulate Surfaces. **Environmental Science & Technology**, v. 13, p. 1229-1232, 1979.

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.

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.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção**: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2016.

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Healthy. Polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC. In: Manual of analytical methods, 4. ed., Atlanta, GA. Method 5506, 1998.

OKEDEYI, O. O. et al. Distribution and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around coal-fired power plants in South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2073–2082, 2013.

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™, SUPELCO: Disponível em: <http://lsc.gr/attachments/File/ORBO_SOLVENT_DESORPTION_TUBES.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2017.

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; BROWN, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 11, p. 1716–1739, 2011.

PARK, S. S.; KIM, Y. J.; KANG, C. H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 17, p. 2917–2924, 2002.

PENG, N. et al. Emission, distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during municipal solid waste (MSW) and coal co-combustion. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 1201–1207, 2016.

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

POHLMANN, G. et al. Collection, Validation and Generation of Bitumen Fumes for Inhalation Studies in Rats Part 3: Regeneration of Bitumen Fumes, Inhalation Setup, Validation. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 50, n. 8, p. 813–819, 2006.

POŚNIAK, 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.

PROWELL, B. D.; HURLEY, G.C.; FRANK, B. **Warm-mix asphalt: Best practices**. 3. Ed. Lanham, MD USA: Ed. 125, 2012. 72 p.

PULKRABOVA, J. et al. Relationship between atmospheric pollution in the residential area and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human breast milk. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 640–647, 2016.

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F. C.; RHEAD, M. M. The Physico-Chemical Speciation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Aquatic Systems. **Fresenius Z. Anal Chem**, v. 319, p. 126-131, 1984.

RENGARAJAN, T. et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 5, n. 3, p. 182–189, 2015.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Ed. Wiley-Interscience publication: Ed. 1, 1984. 453 p. Disponível em: < <http://aevnmont.free.fr/SACH-BOOKS/Adsorption/Ruthven-Adsorption.pdf>>. Acesso em: 25 dec. 2016.

SCHREINER, C. A. Review of mechanistic studies relevant to the potential carcinogenicity of asphalts. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 59, n. 2, p. 270–284, 2011.

SHI, Q. et al. Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 1, p. 188–194, 2013.

SIRITHAM, C. et al. A preconcentrator-separator two-in-one online system for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis. **Talanta**, v. 167, p. 573–582, 2017.

SLEZAKOVA, K. et al. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks. **Atmospheric Research**, v. 127, p. 141–147, 2013.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 169–195, 2007.

SUBRAMANYAM, V. et al. Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 19, p. 3083–3091, 1994.

SUMAN, S.; SINHA, A.; TARAFDAR, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. **Science of The Total Environment**, v. 545-546, p. 353–360, 2016.

SVERDRUP, L. E. et al. Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapsis alba*). **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 993–1003, 2003.

THUY, P. C. et al. Characteristics of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hanoi-Vietnam, as a Typical Motorbike City. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 32, n. 2, p. 296–312, 2012.

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

TRAN-DUC, T. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphite surfaces. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 4, p. S307–S312, 2010.

US Environmental Protection Agency, Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants. Proposed regulations. Federal Register, Vol 49, No 209, USEPA, Washington, DC., US EPA, T. EPA method 1311. **Washington**, US, 1990.

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.

VIEIRA, F. **Remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos sobre amberlite XAD-2, polietileno, espuma de poliuretano, sílica e fibra de quartzo**. 2013. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

VINHAL, J. O. **Estudo de novos sistemas de extração em fase sólida para sorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat**. 2015. 112 f. Tese (Doutorado em agroquímica)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

WANG, J. et al. Characterization of Asphalt Fume Composition under Simulated Road Paving Conditions by GC/MS and Microflow LC/Quadrupole Time-of-Flight MS. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 15, p. 3691–3700, 2001.

WANG, Z. et al. Correlations between physicochemical properties of PAHs and their distribution in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 3132–3136, 2009.

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: 17 jan. 2017.

WILSON, W. B. et al. Analytical evaluation of BEA zeolite for the pre-concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and their subsequent chromatographic analysis in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 733, p. 103–109, 2012.

XIE, S.-M. et al. Porous metal membranes for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Analyst**, v. 136, n. 19, p. 3988–3996, 2011.

XUE, R. et al. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in marine surface sediments of Prydz Bay, East Antarctica. **Environmental Pollution**, p. 1–9, 2016.

YUAN, M. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 1115–1120, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Exemplos dos espectros de absorção molecular dos HPAs obtidos no detector DAD

