

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Rafael de Lima Pinto

Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas

> Rio de Janeiro 2022

Rafael de Lima Pinto

Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas



Orientadora: Profa. Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari Coorientadora: Profa. Dra. Luciana da Cunha Costa

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

P659 Pinto, Rafael de Lima.

Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas. – 2022. 144 f.

Orientador (a): Mônica Regina da Costa Marques Calderari Coorientador (a): Luciana da Cunha Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Teses. 2. Adsorção – Teses. I. Calderari, Mônica Regina da Costa Marques. II. Costa, Luciana da Cunha. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.723.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Ragael de Lima Puñio

21/11/2022

Assinatura

Data

Rafael de Lima Pinto

Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovada em: 21 de outubro de 2022. Banca Examinadora:

mia

Profa. Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari (Orientadora) Instituto de Química – UERJ

burrona da lorto

Profa. Dra. Luciana da Cunha Costa (Coorientadora) UERJ – Campus Zona Oeste

Marco Anter & Loka Marcos Antonio da Silva Costa

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa Instituto de Química – UERJ

<u>Elizabeth</u> <u>K. le ch</u>eg Profa. Dra. Elizabeth Roditi Lachter

Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me guiado durante toda minha trajetória e dado saúde e força para que pudesse superar todas as dificuldades.

À toda minha família, especialmente meus pais Josefa e Carlos e minha irmã Gabriela por todo amor e compreensão e por sempre apoiarem as minhas escolhas.

Aos meus padrinhos Maria das Dores e Leandro pelo incentivo para ter realizado o mestrado.

Em especial a minha orientadora Mônica, essa mulher incrível que foi uma verdadeira mãe durante esse período, obrigado por todo conhecimento, pelos puxões de orelha, pela orientação, paciência e confiança depositados em mim.

À minha coorientadora, Luciana por toda contribuição e disponibilidade para sempre estar por dentro de todos os passos deste trabalho mesmo que à distância. Serei eternamente grato pelos seus conselhos, dicas, sugestões e correções que fizeram esta dissertação dar certo.

À família LABTAM e agregados: Rodrigo, Maria Elena, Victor Hugo, Eduardo(s), Elisa, Laura, Ana, Andreia, Wilson, Carol, Letícia, Rayane, Agatha, Higor, Edgard, Thiago, Jéssica, Andressa, Luíza, Emanuelle, Isabelly e Mariana pelo apoio, amizade, por sempre estarem dispostos a me ajudar e por todos os momentos divertidos que tornaram os meus dias mais alegres.

Aos professores Marcos, Elizabeth, Márcia, Viviane e Juliana por aceitarem fazer parte da banca de defesa desta dissertação.

Ao bondinho UFRRJ (Dandara, Talita, Geicy e Natália) pela amizade.

À UFRRJ, UERJ e a todos os professores que passaram pela minha vida e contribuíram para a construção do meu conhecimento. A eles, a minha mais profunda gratidão.

A todos funcionários da UERJ pelo acolhimento.

À profa. Gisele Iulianelli e sua equipe do IMA-UFRJ pelas análises do ângulo de contato.

À analista Nathalie Silva e sua equipe do laboratório Engepol (PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises de distribuição de tamanho de partícula.

À engenheira Juliana Oliveira e sua equipe do LAPIN 1 do IMA-UFRJ pelas análises termogravimétricas.

À CNPq pela concessão da bolsa de estudo e as demais agências de fomento que financiam e contribuem para a realização de pesquisas neste país.

A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, e sim em ter novos olhos.

Marcel Proust

RESUMO

PINTO, R. L. Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas. 2022. 144f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) representam uma classe de compostos de natureza hidrofóbica formados a partir da combustão incompleta de material orgânico e são capazes de interagirem com o DNA promovendo respostas mutagênicas e carcinogênicas. O monitoramento de sistemas hídricos contaminados pela presenca destas substâncias é um dos principais desafios encontrados pelos pesquisadores que têm investigado a adoção de novas metodologias e materiais para a extração e/ou pré-concentração destes poluentes em matrizes de amostras ambientais. No presente trabalho, foi estudada a capacidade de remoção de fenantreno (PHE) (HPA modelo) de soluções aquosas por adsorção em diferentes resinas poliméricas reticuladas. Foram selecionadas para este estudo resinas reticuladas com composições monoméricas e propriedades morfológicas distintas. Estas resinas foram preparadas combinando os reticulantes divinilbezeno (DVB) ou dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) com os comonômeros clorometilestireno (CMS), metacrilato de glicidila (GMA), ácido metacrílico (MAA) ou estireno (Sty). Os ensaios preliminares de adsorção em batelada foram realizados adicionando-se os adsorventes em soluções de PHE (1,0 mg L^{-1}). Estas soluções foram quantificadas após o processo de adsorção através da técnica de espectrofluorimetria e posteriormente foram calculadas a capacidade de remoção de cada resina. No estudo da cinética de adsorcão foram escolhidas duas resinas que apresentaram elevadas eficiências de remoção (>90%) nos ensaios preliminares. Para a modelagem da cinética de adsorção formam testados para ajustar os dados experimentais os modelos reacionais (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich) e modelos difusionais (difusão externa, difusão intrapartícula de Weber-Morris e Urano-Tachikawa). O desempenho da resina com maior eficiência foi avaliado em estudo em coluna (fluxo contínuo) e os dados obtidos foram utilizados para a construção da curva de ruptura, determinação do ponto de saturação, capacidade de trabalho e capacidade total de adsorção. De modo geral, os resultados obtidos nos ensaios preliminares mostraram que a maioria das resinas contendo o monômero Sty ou reticuladas com DVB apresentaram valores satisfatórios de remoção de PHE em água (>92,9%), com exceção da resina composta por CMS e DVB (70,3%). Os dados cinéticos obtiveram um melhor ajuste pelo modelo reacional de pseudo-segunda ordem para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) (R²>0,999) e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio calculada $(q_{e,calc})$ foi de 0,313 ± 0,002 e 0,273 ± 0,001 mg g⁻¹, respectivamente. Dentre os modelos difusionais, a equação de Urano-Tachikawa melhor se ajustou aos dados obtidos para a poli(DVB) ($R^2 = 0.956$) e poli(Sty/DVB) ($R^2 = 0.906$). Os estudos de adsorção em coluna indicaram que o ponto de saturação foi atingido quando foram eluídos 11,8 L de solução de PHE (1,0 mg L^{-1}) através da coluna empacotada com 15 mg de resina de poli(DVB) a um fluxo aproximado de 10 mL min⁻¹. Esta resina apresentou uma capacidade de trabalho e capacidade total de adsorção de 0,152 g cm⁻³ e 0,0289 g cm⁻³, respectivamente.

Palavras-chave: HPAs. Fenantreno. Resinas poliméricas reticuladas. Adsorção.

ABSTRACT

PINTO, R. L. Study of the adsorption capacity of polycyclic aromatic hydrocarbons present in aqueous solution using cross-linked polymeric resins. 2022. 144f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) represent a class of hydrophobic compounds formed from the incomplete combustion of organic material and can interact with DNA promoting mutagenic and carcinogenic responses. Monitoring water systems contaminated by the presence of these substances is one of the main challenges faced by researchers who have been investigating the adoption of new methodologies and materials for the extraction and/or pre-concentration of these pollutants in matrices of environmental samples. In the present work, the ability to remove phenanthrene (PHE) (model HPA) from aqueous solutions by adsorption on different cross-linked polymeric resins was studied. Cross-linked resins with different monomeric compositions and morphological properties were selected for this study. These resins were prepared by combining the crosslinkers divinylbenzene (DVB) or ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) with the comonomers chloromethyl styrene (CMS), glycidyl methacrylate (GMA), methacrylic acid (MAA) or styrene (Sty). Preliminary batch adsorption tests were carried out by adding the adsorbents in PHE solutions (1.0 mg L^{-1}). These solutions were quantified after the adsorption process using the spectrofluorimetry technique and subsequently the removal capacity of each resin was calculated. In the study of adsorption kinetics, two resins were chosen that showed high removal efficiencies (>90%) in preliminary tests. For the modeling of the adsorption kinetics, reaction models (pseudo-first order, pseudosecond order and Elovich) and diffusion models (external diffusion, intraparticle diffusion of Weber-Morris and Urano-Tachikawa) were tested to adjust the experimental data. The performance of the resin with greater efficiency was evaluated in a column study (continuous flow) and the data obtained were used for the construction of the breakthrough curve, determination of the saturation point, work capacity and total adsorption capacity. In general, the results obtained in the preliminary tests showed that most of the resins containing the Sty monomer or crosslinked with DVB showed satisfactory PHE removal values in water ($\geq 92.9\%$), except for the resin composed of CMS and DVB (70.3%). The kinetic data obtained a better fit by the pseudo-second order reaction model for poly(DVB) and poly(Sty/DVB) resins (R²>0.999) and the amount of solute adsorbed at equilibrium calculated ($q_{e,calc}$) was of 0.313 ± 0.002 and 0.273 \pm 0.001 mg g⁻¹, respectively. Among the diffusional models, the Urano-Tachikawa equation best fitted the data obtained for poly(DVB) ($R^2 = 0.956$) and poly(Sty/DVB) ($R^2 = 0.906$). Column adsorption studies indicated that the saturation point was reached when 11.8 L of PHE solution (1.0 mg L⁻¹) was eluted through the column packed with 15 mg of poly(DVB) resin at an approximate flow of 10 mL min⁻¹. This resin showed a working capacity and total adsorption capacity of 0.152 g cm^{-3} and 0.0289 g cm^{-3} , respectively.

Keywords: PAHs. Phenanthrene. Cross-linked polymeric resins. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários pela USEPA	21
Figura 2 - Reação envolvendo resíduos nitrogenados de DNA (nucleófilo) e um deriva	ado de
epóxido de diol do BaP (eletrófilo)	27
Figura 3 – Exemplos das regiões de "baía" e "fjord" em HPAs	27
Figura 4 - Diagrama esquemático das fontes e o processo de transporte dos HPAs no) meio
ambiente	29
Figura 5 – Ilustração do passo a passo de execução da técnica de SPE	34
Figura 6 – Ilustração do processo de adsorção	37
Figura 7 – Formas de isotermas de adsorção	40
Figura 8 – Mecanismos envolvidos na avaliação da taxa de adsorção	45
Figura 9 – Ilustração das ligações cruzadas presentes nas resinas poliméricas	52
Figura 10 – Reação de síntese do copolímero de Sty/DVB	53
Figura 11 – Interação entre a resina de Sty/DVB com o PHE	54
Figura 12 - Abordagens sintéticas para o preparo de resinas poliméricas: (a) modif	icação
química (reações de Friedel-Craft); (b) copolimerização com um monômero hidrofílico.	55
Figura 13 – Diagrama de Jablonski	60
Figura 14 – Componentes básicos de um espectrofluorímetro convencional	61
Figura 15 - (a) Espectro de emissão da solução de FLU antes e depois do tratamento c	om as
nanopartículas; (b) Fluorescência emitida pelas soluções de FLU quando expostas a lu	ız UV,
antes e depois do tratamento com as nanopartículas	62
Figura 16 – Estrutura molecular das resinas utilizadas nos experimentos	66
Figura 17 – Organograma das atividades desenvolvidas	67
Figura 18 – Comportamento de uma gota de água em uma superfície sólida	72
Figura 19 – Esquema do pré-tratamento das resinas: (a) Empacotamento da coluna; (b) G	Coluna
conectada ao Manifold para filtração	77
Figura 20 – Ilustração do teste para avaliação da eficiência de remoção das resinas	78
Figura 21 - (a) Equipamento para experimento de adsorção em coluna com leito fix	co; (b)
Coluna empacotada com resina de poli(DVB) utilizada no experimento	81
Figura 22 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as resinas: (a) retic	uladas
com DVB; (b) reticuladas com EGDMA	83
Figura 23 - Micrografias das resinas poliméricas: (a) Poli(DVB); (b) Poli(CMS/DVI	B); (c)
Poli(GMA/DVB); (d) Poli(MAA/DVB); (e) Poli(Sty/DVB)	87

Figura 24 – Micrografias das resinas poliméricas: (a) Poli(EGDMA); (b) Poli(CMS/EGDMA);
(c) Poli(GMA/EGDMA); (d) Poli(MAA/EGDMA); (e) Poli(Sty/EGDMA)87
Figura 25 - Espectro de FTIR das resinas: (a) Poli(DVB); (b) Poli(CMS/DVB); (c)
Poli(GMA/DVB); (d) Poli(MAA/DVB); (e) Poli(Sty/DVB)91
Figura 26 - Espectro de FTIR das resinas: (a) Poli(EGDMA); (b) Poli(CMS/EGDMA); (c)
Poli(GMA/EGDMA); (d) Poli(MAA/EGDMA); (e) Poli(Sty/EGDMA)93
Figura 27 – Curvas de (a) TG e (b) DTG para as resinas reticuladas com DVB e (c) TG e (d)
DTG para as resinas reticuladas com EGDMA94
Figura 28 – Gráficos: (a) Sobreposição dos espectros de emissão das soluções de PHE em água;
(b) Curva analítica de PHE100
Figura 29 - Gráficos de (a) Cinética de adsorção e (b) Eficiência de remoção de PHE pelas
resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB). Concentração inicial de PHE: $1,0 \text{ mg } L^{-1}$, Temperatura:
25 °C
Figura 30 - Linearização dos modelos cinéticos reacionais para adsorção de PHE nas resinas
de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C: (a)
Pseudo-primeira ordem; (b) Pseudo-segunda ordem; (c) Elovich106
Figura 31 – Linearização dos modelos cinéticos difusionais para adsorção de PHE nas resinas
de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C: (a)
Difusão externa; (b) Difusão intrapartícula (Weber-Morris); (c) Difusão intrapartícula (Urano-
Tachikawa)110
Figura 32 – Curva de ruptura do processo de adsorção de PHE pela resina de poli(DVB)113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs monitorados pela USEPA25
Tabela 2 – Classificação dos HPAs quanto a sua carcinogenicidade pela IARC28
Tabela 3 – Lista de HPAs e seus respectivos limites de acordo com as legislações brasileiras
Tabela 4 – Os princípios básicos, vantagens e desvantagens das técnicas de extração de HPAs
em amostras aquosas
Tabela 5 – Modelos de isotermas disponíveis na literatura41
Tabela 6 – Estudos de adsorção encontrados na literatura utilizando diversas isotermas43
Tabela 7 – Modelos cinéticos disponíveis na literatura46
Tabela 8 - Estudos de adsorção de HPAs em meio aquoso presentes na literatura utilizando
diversos modelos cinéticos
Tabela 9 – Métodos utilizados para quantificação de HPAs em soluções aquosas encontrados
na literatura
Tabela 10 – Lista de equipamentos utilizados neste trabalho64
Tabela 11 – Condições de reação de síntese das resinas poliméricas reticuladas65
Tabela 12 - Condições de análise por espectrofluorimetria utilizadas neste trabalho para
obtenção dos espectros de emissão do PHE73
Tabela 13 – Preparo das soluções padrões usados na curva analítica
Tabela 14 – Modelos cinéticos adotados neste trabalho79
Tabela 15 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras de resinas83
Tabela 16 – Parâmetros de solubilidade para o meio, adsorvato e os monômeros presentes nas
estruturas dos adsorventes
Tabela 17 – Micrografias da SEM das resinas utilizadas no estudo e reticuladas com DVB88
Tabela 18 – Micrografias da SEM das resinas utilizadas no estudo e reticuladas com EGDMA
Tabela 19 – Dados da decomposição térmica dos polímeros utilizados neste trabalho95
Tabela 20 – Inchamento percentual dos polímeros em diferentes solventes
Tabela 21 - Medidas de ângulo de contato com a água de algumas resinas utilizadas neste
estudo98
Tabela 22 – Parâmetros da curva analítica para determinação de PHE100
Tabela 23 – Resumo do estudo de linearidade do método desenvolvido para o trabalho 101

Tabela 24 - Resultados dos ensaios preliminares adsorção para a escolha da(a) melhor(es)
resina(s)
Tabela 25 - Parâmetros dos modelos cinéticos reacionais para a adsorção de PHE em resinas
de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C 106
Tabela 26 - Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados cinéticos de
adsorção de PHE obtidos sob condições experimentais de concentração inicial de PHE,
temperatura, velocidade de agitação, tempo de contato e massa de diferentes materiais
adsorventes
Tabela 27 – Parâmetros dos modelos cinéticos difusionais para a adsorção de PHE em resinas
de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C 111
Tabela 28 - Dados relativos aos volumes de alíquotas e concentrações de PHE do estudo de
adsorção em coluna114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação (nm)
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão (nm)
ACE	Acenafteno
ACY	Acenaftileno
ANT	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
CHR	Criseno
CMS	Clorometilestireno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno
DVB	Divinilbenzeno
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
FL	Fluoreno
FLU	Fluoranteno
GMA	Metacrilato de glicidila
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAA	Ácido metacrílico
NAP	Naftaleno
PHE	Fenantreno
PYR	Pireno
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo $t (mg g^{-1})$
R^2	Coeficiente de determinação
SPE	Extração em fase sólida
Sty	Estireno
t	Tempo (min)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 OBJETIVOS	19
1.1 Objetivo geral	19
1.2 Objetivos específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	21
2.2 Fontes de HPAs	22
2.3 Propriedades físico-química dos HPAs	23
2.4 Toxicidade dos HPAs	26
2.5 Disposição dos HPAs em sistemas hídricos	
2.6 Legislação ambiental	
2.7 Técnicas de pré-concentração de HPAs em solução aquosa	
2.7.1 Extração em fase sólida (SPE)	
2.8 Adsorção	
2.8.1 Isotermas de adsorção	
2.8.2 <u>Cinética de adsorção</u>	44
2.9 Adsorventes para remoção de HPAs em água	50
2.9.1 <u>Resinas poliméricas reticuladas</u>	51
2.10 Métodos de análise e quantificação de HPAs em solução aquosa	56
2.10.1 Espectrofluorimetria	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Materiais	
3.1.1 <u>Vidrarias e objetos</u>	63
3.1.2 Equipamentos	64
3.1.3 Produtos químicos	65

3.1.4 Adsorventes	65
3.2 Métodos	67
3.2.1 Caracterização físico-química das resinas	68
3.2.1.1 Distribuição de tamanho de partícula	68
3.2.1.2 Análise do aspecto óptico e morfológico	69
3.2.1.2.1 Microscopia óptica (OM)	69
3.2.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	69
3.2.1.3 Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	70
3.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)	70
3.2.1.5 Determinação do inchamento percentual em solvente	70
3.2.1.6 Ângulo de contato	71
3.2.2 Limpeza do material	72
3.2.3 Preparo das soluções analíticas	72
3.2.4 Definição das condições de análise e quantificação por espectrofluorimetria	73
3.2.5 Determinação das figuras de mérito para o método analítico	74
3.2.5.1 Curva analítica e linearidade	74
3.2.5.2 Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD)	75
3.2.6 Pré-tratamento para ativação e/ou limpeza das resinas	76
3.2.7 Ensaios preliminares de adsorção	77
3.2.8 Estudo da cinética de adsorção	78
3.2.9 Estudo de adsorção em coluna com leito fixo (fluxo contínuo)	80
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1 Caracterização físico-química das resinas	83
4.1.1 Distribuição de tamanho de partícula	83
4.1.2 <u>Análise do aspecto óptico e morfológico</u>	86
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	90
4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).	94

4.1.5 Determinação do inchamento percentual em solvente	
4.1.6 <u>Ângulo de contato</u>	
4.2 Determinação das figuras de mérito para o método analítico	
4.2.1 <u>Curva analítica e linearidade</u>	
4.2.2 Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD)	
4.3 Ensaios preliminares de adsorção	
4.4 Estudo da cinética de adsorção	
4.4.1 Modelos cinéticos reacionais	
4.4.2 Modelos cinéticos difusionais	110
4.5 Estudo de adsorção em coluna com leito fixo (fluxo contínuo)	112
5 CONCLUSÕES	115
6 SUGESTÕES	116
7 REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE – Espectros de emissão de fluorescência de solução de PHE ante	es e depois do
tratamento com as resinas poliméricas reticuladas	

INTRODUÇÃO

A qualidade da água é essencial para a saúde de todas as espécies vivas no planeta Terra. O aumento da população mundial, assim como a expansão das atividades industriais, agrícolas e domésticas estão contribuindo cada vez mais para a poluição dos sistemas hídricos (WANG et al., 2019). O acesso a água de qualidade está se tornando limitado para muitas pessoas em todo mundo, sendo este o problema de maior preocupação entre os países em desenvolvimento (WAHEED et al., 2021).

O número de novos compostos orgânicos que entram a cada ano no mercado global têm aumentado ao longo dos anos. A maioria desses compostos, incluindo produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e surfactantes são utilizados mundialmente em grandes quantidades nas atividades antrópicas e industriais e após o uso são descartados em diferentes sistemas hídricos onde podem persistir causando graves problemas ambientais e risco à saúde humana (ZAMBIANCHI et al., 2017).

Estudos recentes apontam a ocorrência de poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em diversos sistemas aquáticos tais como afluentes, efluentes de estações de tratamento de águas residuais, águas subterrâneas, superficiais e do mar (GRANDCLÉMENT et al., 2017). Os HPAs são poluentes orgânicos persistentes (POPs), tóxicos, lipofílicos, podem sofrer bioacumulação em espécies aquáticas e apresentam alto potencial de transporte de longo alcance no meio ambiente. Pesquisas publicadas sobre os efeitos nocivos destes compostos em organismos vivos e a preocupação pública levaram as principais agências internacionais de proteção ambiental a incluir os HPAs na lista de substâncias prioritárias para o monitoramento (GU; LI; LU, 2017; LIU et al., 2016; SARRIA-VILLA et al., 2016).

Devido ao risco da existência de determinados componentes tóxicos no ambiente, as regulamentações referentes a qualidade das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas e rigorosas uma vez que há constatação da vulnerabilidade deste recurso essencial. Desta forma, a determinação precisa de HPAs em água é importante para a manutenção da saúde humana e segurança do meio ambiente. O monitoramento destes compostos também é essencial, pois servem como indicadores de fontes de poluição (MANOUSI; ZACHARIADIS, 2020).

No entanto, os HPAs estão presentes em sistemas aquáticos em baixas concentrações (níveis traços). Os métodos analíticos disponíveis atualmente para a quantificação não são capazes de detectar quantidades muito baixas de poluentes em meio aquoso sendo necessário a

adoção de técnicas para a separação e a pré-concentração destes compostos (POGORZELEC; PIEKARSKA, 2018). Atualmente, os materiais disponíveis que são utilizados como adsorvente para a pré-concentração de HPAs apresentam alto custo, complexidade de síntese, baixa seletividade e baixa capacidade de regeneração e reutilização (ZANGO et al., 2020c).

Por outro lado, as resinas poliméricas reticuladas têm sido reportadas na literatura para a remoção de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso devido as vantagens destes materiais tais como alta estabilidade física e química, alta capacidade de adsorção e seletividade, possibilidade de controle das características morfológicas (estrutura de poros e área específica) e a facilidade de regeneração e reutilização (BUSCA et al., 2008; KUJAWSKI et al., 2004; VAZQUEZ et al., 2007).

Seguindo esta linha, o presente trabalho tem como objetivo a aplicação de resinas poliméricas reticuladas que apresentam composições monoméricas, propriedades morfológicas e polaridades diversas, para a remoção de HPA em água e o estudo do mecanismo cinético de adsorção das resinas mais eficientes. O conhecimento destes fenômenos pode contribuir de forma significativa na identificação do tipo de resina mais adequada para remoção do poluente. Futuramente estas resinas poderão ser utilizadas como fase sólida em técnicas de extração e pré-concentração.

1 **OBJETIVOS**

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de adsorção de fenantreno, presente em solução aquosa, por resinas poliméricas reticuladas previamente sintetizadas, com composição monomérica e propriedades morfológicas diversas, estudando os parâmetros cinéticos envolvidos no processo através de ensaios em batelada e a capacidade total de adsorção por meio do experimento em coluna com fluxo contínuo.

1.2 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar o processo de adsorção do fenantreno (PHE) como principal poluente em água por resinas poliméricas reticuladas;
- Realizar a caracterização físico-química das resinas;
- Desenvolver metodologia para a análise e quantificação de PHE em água através da técnica de espectrofluorimetria;
- Executar ensaios preliminares para avaliar a eficiência de remoção de PHE em água de dez resinas contendo monômeros de clorometilestireno (CMS), metacrilato de glicidila (GMA), ácido metacrílico (MAA) ou estireno (Sty) e reticuladas com divinilbenzeno (DVB) ou dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA);
- Realizar estudo cinético, em batelada, utilizando duas resinas poliméricas com melhor eficiência de remoção nos ensaios preliminares;
- Determinar qual dentre os modelos cinéticos reacionais (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou Elovich) e modelos difusionais (difusão externa, difusão intrapartícula de Weber-Morris e Urano-Tachikawa) melhor ajusta-se e descreve, de forma adequada, a cinética de adsorção;

 Avaliar o desempenho da resina com maior eficiência, nos ensaios preliminares, através de estudo em coluna (fluxo contínuo) para a construção da curva de ruptura e determinação do ponto de saturação, capacidade de trabalho e capacidade total de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) representam uma classe de compostos orgânicos, caracterizados pela estrutura molecular constituída de dois ou mais anéis de benzeno fundidos em um arranjo linear, angular ou na forma de *clusters* (POGORZELEC; PIEKARSKA, 2018). Os HPAs são ubíquos, ou seja, estão presentes em diversos compartimentos ambientais: ar, água, sedimentos, solo e biota (PARIS et al., 2018). Estes compostos são altamente estáveis e resistentes a degradação sendo considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs) (BUHA-MARKOVIĆ et al., 2020). Uma das grandes preocupações em relação aos HPAs são os seus efeitos tóxicos aos seres vivos, uma vez que eles apresentam propriedades teratogênicas, carcinogênicas e mutagênicas (SUN et al., 2018a).

Atualmente, mais de 400 tipos de HPAs e derivados já foram identificados (PAN; REN; LIU, 2006). Em 1983, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United State Environmental Protection Agency*) definiu 16 HPAs como poluentes prioritários para monitoramento ambiental com base em alguns aspectos como níveis de concentração, exposição, natureza recalcitrante e toxicidade (MOJIRI et al., 2019; ZHENG et al., 2018). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular e a nomenclatura destes HPAs estabelecidas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários pela USEPA



Naftaleno N° CAS: 91-20-3



Acenaftileno N° CAS: 208-96-8



Acenafteno N° CAS: 83-32-9



Fluoreno N° CAS: 86-73-7



Fenantreno N° CAS: 85-01-8



Benzo[a]antraceno N° CAS: 56-55-3



Antraceno N° CAS: 120-12-7



Fluoranteno N° CAS: 206-44-0



Benzo[b]fluoranteno

N° CAS: 205-99-2



Benzo[k]fluoranteno N° CAS: 207-08-9



Benzo[a]pireno N° CAS: 50-32-8



Criseno

N° CAS: 218-01-9

Dibenzo[a,h]antraceno N° CAS: 53-70-3



Benzo[g,h,i]perileno N° CAS: 191-24-2



Indeno[1,2,3-cd]pireno N° CAS: 193-39-5

Fonte: O autor, 2022.

2.2 Fontes de HPAs

Os HPAs podem ser introduzidos no meio ambiente através de fontes antropogênicas e naturais (JIANG et al., 2009; LIMA; FARRINGTON; REDDY, 2005). Os HPAs de fontes naturais são resultados de processos espontâneos como incêndios florestais, atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares contendo hidrocarbonetos e a diagênese da matéria orgânica (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; WOLSKA et al., 2012). Entretanto, a maioria dos HPAs são gerados a partir de fontes antropogênicas que podem ser divididas em pirogênicas e petrogênicas (GENNADIEV; TSIBART, 2013; THOMPSON; PICARD; CHAN, 2017).

Os pirogênicos são formados através do processo denominado pirólise, que ocorre a partir da exposição do material orgânico a temperaturas elevadas (≥350°C), sob condições de baixa ou nenhuma quantidade de oxigênio, durante um tempo curto. Estes compostos estão normalmente associados a fuligem proveniente de processos de combustão como a destilação

destrutiva de carvão em coque e alcatrão de carvão, o craqueamento térmico de resíduos de petróleo em hidrocarbonetos mais leves e a queima de combustíveis pelo motor de automóveis e caminhões. Os HPAs pirogênicos possuem massa molecular alta e apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos em suas estruturas. Por serem considerados HPAs "pesados", são encontradas concentrações maiores destes compostos em áreas urbanas e locais próximos as principais fontes de origem (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; HUANG; CHERNYAK; BATTERMAN, 2014; MOSTERT; AYOKO; KOKOT, 2010; SMITH et al., 2009).

Por outro lado, os HPAs petrogênicos são formados naturalmente ao longo de milhões de anos pela maturação do petróleo bruto, em baixas temperaturas (100–150 °C) (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016). Estes HPAs são disseminados no meio ambiente de forma antrópica, ou seja, pela ação humana durante o transporte, armazenamento e uso de petróleo bruto e derivados (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015). Os petrogênicos são caracterizados pela sua baixa massa molecular, e constituídos por 2 ou 3 anéis aromáticos em sua estrutura sendo considerados HPAs "leves" (MOSTERT; AYOKO; KOKOT, 2010). As principais fontes de HPAs petrogênicos no meio ambiente são os acidentes com derramamentos de óleo e os vazamentos de tanques de armazenamento (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

2.3 Propriedades físico-química dos HPAs

Os HPAs são compostos sólidos cristalinos à temperatura ambiente com coloração branca, amarelo pálido ou incolores, e apresentam elevados pontos de fusão e ebulição (MAHGOUB, 2019; MASIH et al., 2012; POGORZELEC; PIEKARSKA, 2018). As propriedades físico-químicas dos HPAs são determinadas pelo sistema de ligações π conjugadas que podem variar de acordo com a quantidade de anéis aromáticos presentes na estrutura e suas massas moleculares (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

O caráter hidrofóbico destes compostos é fortemente influenciado por suas propriedades físicas e químicas, sendo estas, o fator principal na acumulação dos HPAs em sedimentos ou em partículas sólidas em ambientes aquáticos (MALETIĆ et al., 2019; ROCKNE et al., 2002). Os HPAs apresentam baixa solubilidade em água que diminui com o aumento do número de anéis em sua estrutura e a massa molecular (MASIH et al., 2010). O naftaleno é o HPA mais solúvel em água (31 mg L⁻¹), como pode ser observado na Tabela 1. Embora sejam insolúveis em água, os HPAs são solúveis em solventes orgânicos (DOWAIDAR; EL-SHAHAWI; ASHOUR, 2007). Os HPAs com estrutura de arranjo linear de anéis aromáticos fundidos são normalmente menos solúveis do que os compostos que possuem estruturas angulares ou na forma de *cluster* (CHAKRABARTI et al., 2021).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é um parâmetro físico-químico que pode ser utilizado para verificar a partição destes compostos entre a fase aquosa e a matéria orgânica em matrizes ambientais (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016). Quanto maior é o valor deste parâmetro, mais hidrofóbica/lipofílica é a substância. Segundo Maletić et al. (2019), os HPAs que apresentam $K_{ow} > 5$ são encontrados preferencialmente em sedimentos, $K_{ow} < 3$ são encontrados em fase aquosa e $K_{ow} 3-5$ estão associados possivelmente a sedimentos, dependendo do grau de contaminação. O K_{ow} é utilizado também para avaliar tendência da bioacumulação destes poluentes em organismos vivos. De modo geral, os HPAs com $K_{ow} > 4,5$ apresentam uma taxa de bioacumulação maior (SAHU; PANDIT, 2003).

O coeficiente de partição com carbono (K_{oc}) representa a razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando a capacidade de um determinado composto se ligar ao carbono orgânico presente em solos e sedimentos. Os HPAs contendo 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de K_{oc} que variam de 10^3 a 10^4 , indicando uma capacidade moderada na adsorção pelo carbono orgânico em solos e sedimentos. Por outro lado, os HPAs com 4–6 anéis aromáticos possuem maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente, apresentando valores de K_{oc} variando de 10^4 a 10^6 (FENG et al., 2007; FERNÁNDEZ; VILANOVA; GRIMALT, 1999; FROEHNER et al., 2009; WU et al., 2012; XU et al., 2007).

A pressão de vapor e a constante de Henry (relação entre solubilidade de um gás e a pressão) destes compostos diminuem com o aumento da quantidade de anéis aromáticos ou da massa molecular. Os HPAs contendo 2 ou 3 anéis (HPAs "leves") geralmente são encontrados na fase gasosa enquanto os HPAs com 4 ou mais anéis (HPAs "pesados") podem ser encontrados no material particulado atmosférico (LIU et al., 2017). Devido à alta volatilidade dos HPAs "leves" e sua alta concentração na fase gasosa, estes estão sujeitos a serem transportados para áreas mais distantes da fonte de emissão (GOUIN et al., 2004; ZHAO et al., 2015).

HPAs	Abreviação	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Nº de anéis aromáticos	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Log K _{ow}	Log Koc	Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	Pressão de vapor (Pa)
Naftaleno	NAP	128,17	2	31	80	218	3,29	2,97	43,01	11,59
Acenaftileno	ACY	152,20	3	16,1	124	280	4,07	1,40	8,4	3,87
Acenafteno	ACE	154,21	3	3,8	108	279	3,98	3,66	18,5	5,96 . 10 ⁻¹
Fluoreno	FL	166,22	3	1,9	119	295	4,18	3,86	9,81	4,27.10 ⁻²
Antraceno	ANT	178,23	3	0,045	216	342	4,45	4,15	5,64	2,27.10-3
Fenantreno	PHE	178,23	3	1,1	100	340	4,45	4,15	4,29	9,07.10 ⁻²
Fluoranteno	FLU	202,26	4	0,26	109	375	4,90	4,58	1,96	6,67.10-4
Pireno	PYR	202,26	4	0,132	150	393	4,88	4,58	1,71	3,33 . 10 ⁻⁴
Benzo[a]antraceno	BaA	228,29	4	0,011	162	438	5,61	5,30	1,22	2,93.10-6
Criseno	CHR	228,29	4	0,0015	228	400	5,90	5,30	0,53	8,40.10-5
Benzo[b]fluoranteno	BbF	252,32	5	0,0015	168,3	481	6,04	5,74	0,051	0,0012
Benzo[k]fluoranteno	BkF	252,32	5	0,0008	215,7	480	6,06	5,74	0,044	7,6.10-4
Benzo[a]pireno	BaP	252,32	5	0,0038	179	495	6,06	6,74	0,034	2,3.10-3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IP	276,34	6	0,062	233	498	6,58	6,20	0,029	0,062
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	276,34	6	0,00026	277	500	6,50	6,20	0,027	2,6.10-4
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	278,35	5	0,0005	218	487	6,84	6,52	_	5,0.10-4

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs monitorados pela USEPA

Legenda: K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água; K_{oc} – coeficiente de partição com carbono.

Fonte: YAN et al., 2004; BOJES; POPE, 2007; RAVINDRA; SOKHI; VANGRIEKEN, 2008; LEE, 2010; GHOSAL et al., 2016; JESUS et al., 2022; PARIS et al., 2018; SUN et al., 2021b.

2.4 Toxicidade dos HPAs

As principais rotas de exposição dos humanos aos HPAs são através da ingestão de água ou alimentos contaminados, inalação e contato direto com a pele (CELIK-SAGLAM; BALCIK; CETIN, 2022; MA; HARRAD, 2015; PURCARO et al., 2013; RUBY et al., 2016). Os HPAs entram no corpo humano utilizando substâncias lipídicas como carreadoras (ZHU et al., 2022). A exposição ocupacional pode ocorrer aos trabalhadores pela inalação de gases de exaustão ou fumaça (FERNANDO et al., 2016; NAVARRO et al., 2017). A exposição aos HPAs está relacionada a vários efeitos adversos à saúde, incluindo estresse oxidativo (WANG et al., 2015), diabetes (YANG et al., 2017), inflamação (FERGUSON et al., 2019), infertilidade (XIA et al., 2009) doenças cardiovasculares (JOMOVA; BAROS; VALKO, 2012), malformação fetal (SEXTON et al., 2011), doenças autoimunes e aterosclerose (HENKLER; STOLPMANN; LUCH, 2012). Os efeitos de curto prazo para a saúde incluem irritação nos olhos e na pele, náuseas, vômitos e inflamação, enquanto a longo prazo incluem vários tipos de câncer, danos ao DNA, proteínas e mutação genética (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; KIM et al., 2013).

Embora os HPAs não metabolizados não sejam tóxicos, uma grande preocupação é a capacidade de seus metabólitos reativos (epóxidos e diidrodióis). Estes intermediários são capazes de formar espécies reativas (carbocátions) que pode interagir com os centros nucleofilicos do DNA (átomos de oxigênio, nitrogênio e fósforo). Esta interação causa uma distorção na estrutura dupla hélice do DNA gerando um dano celular que pode levar a mutações, desenvolvimento de malformações, tumores e câncer (BINELLO et al., 2021; EWA; DANUTA, 2017; MOORTHY; CHU; CARLIN, 2015). A atividade carcinogênica do BaP é atribuída a produtos metabólicos que se originam no fígado, que sofre oxidação formando 7,8-diol-9,10-epóxido BaP sendo este a verdadeira espécie cancerígena que se liga ao DNA interferindo em seu mecanismo de replicação (Figura 2) (MILLER; RAMOS, 2001; VAN DELFT et al., 2010).

Figura 2 – Reação envolvendo resíduos nitrogenados de DNA (nucleófilo) e um derivado de epóxido de diol do BaP (eletrófilo)



Fonte: Adaptado de BINELLO et al., 2021; GAO et al., 2018b.

A atividade biológica dos HPAs está relacionada às suas estruturas, que são formados entre anéis aromáticos fundidos dispostos em arranjos angulares resultantes de distorções regionais com impacto máximo, denominadas como regiões de "fjord" e "baía" (Figura 3) (EWA; DANUTA, 2017). Os HPAs com regiões "fjord" (ex.: DalP) são não-planares e se ligam preferencialmente a nucleotídeos de adenina, os HPAs com regiões "baía" (ex.: BaP) são planares e se ligam a nucleotídeos de guanina (XUE; WARSHAWSKY, 2005). Além disso, o aumento da não-planaridade da estrutura reduz a capacidade dos HPAs de serem biotransformados em formas reativas, que geram adutos que danificam o DNA (EWA; DANUTA, 2017). Os HPAs com regiões de fjord são, no entanto, raros e não foram incluídos na lista de poluentes prioritários USEPA (EWA; DANUTA, 2017).



Figura 3 – Exemplos das regiões de "baía" e "fjord" em HPAs

Fonte: Adaptado de EWA; DANUTA, 2017.

Em geral, a compreensão sobre o risco à saúde e os efeitos adversos causados pelos HPAs é bastante complicada. Alguns HPAs carcinogênicos são genotóxicos por induzirem mutações para iniciar o câncer, enquanto outros não são genotóxicos, mas aumentam os cânceres (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016). Porém, quando disponíveis no meio ambiente, os HPAs tendem a existir em misturas de composições variadas e, portanto, a avaliação de seus riscos associados à saúde pode ser complexa (PENG; LIM, 2022). Desta forma, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) classificou os 16 HPAs prioritários pela USEPA em quatro grupos (Tabela 2) (ISHIZAKI et al., 2010).

Grupo	Classificação	HPAs
1	Carcinogênico aos humanos	Benzo[a]pireno
2A	Provavelmente carcinogênicos aos humanos	Dibenzo[a,h]antraceno
2B	Possivelmente carcinogênicos aos humanos	Naftaleno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[g,h,i]perileno
3	Não classificado como carcinogênicos aos humanos	Acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno

Tabela 2 - Classificação dos HPAs quanto a sua carcinogenicidade pela IARC

Fonte: O autor, 2022.

2.5 Disposição dos HPAs em sistemas hídricos

Os HPAs podem ser transportados para ambientes aquáticos através do processo de deposição atmosférica (seca e úmida), assim como pelo transporte de água, em particular o descarte dos sistemas de esgoto, industrial, efluentes urbanos, o escoamento de água das terras agricultadas, áreas queimadas entre outros (Figura 4) (CAMPOS et al., 2012; CARVALHO et al., 2019; GEVAO; HAMILTON-TAYLOR; JONES, 2000; GUO et al., 2009; HUANG et al., 2019; SHARMA et al., 2018). Ao atingirem o ambiente aquoso, os HPAs podem permanecer na água (na fase livre dissolvida ou ligados à matéria orgânica dissolvida), adsorvidos ao

material particulado em suspensão ou ao sedimento (AKKANEN; TUIKKA; KUKKONEN, 2012; QIN et al., 2014a, 2014b).



Figura 4 – Diagrama esquemático das fontes e o processo de transporte dos HPAs no meio ambiente

A distribuição dos HPAs entre a água e o sedimento é representada pelo coeficiente de partição com carbono (K_{oc}) sendo este utilizado para definir o destino destes compostos e seus potenciais efeitos na biota aquática (YANG et al., 2019). Os HPAs provenientes de fontes pirogênicas (HPAs "pesados") normalmente são encontrados predominantemente associados a partículas sedimentares quando comparados aos HPAs de fontes petrogênicas (HPAs "leves") (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015). O sedimento atua tanto como sumidouro quanto uma fonte de HPAs (SUN et al., 2018a).

Os HPAs associados as partículas sedimentares podem ser remobilizados para a fase aquosa através do processo natural de ressuspensão que geralmente ocorre com os HPAs "leves". Este processo é afetado por alguns fatores como o fluxo de água, temperatura da água, e seus efeitos dependem da composição dos sedimentos (ex.: tipo de sedimento, granulometria, conteúdo orgânico) e o tempo e a frequência do processo (DONG et al., 2016; SUN et al., 2018a; YANG et al., 2008).

Fonte: Adaptado de SUN et al., 2021b.

Em ecossistemas aquáticos, os HPAs estão sujeitos a transformação e degradação através de processos naturais de foto-oxidação que ocorre especificamente com os HPAs mais pertos da superfície devido a maior intensidade de luz, maior temperatura e maior disponibilidade de oxigênio (FASNACHT; BLOUGH, 2003; XIAOWU; SHAO, 2017). Os HPAs de fontes pirogênicas (HPAs "pesados"), associados aos sedimentos apresentam maior resistência aos processos de foto-oxidação e degradação microbiana (BISHT et al., 2015).

A disponibilidade dos HPAs em água pela ressuspensão, causa um grande risco para os organismos, especialmente aqueles que vivem na interface sedimento-água (DONG et al., 2016). A presença destes compostos em ambientes aquáticos leva ao processo de bioacumulação de xenobióticos no desenvolvimento dos peixes causando toxicidade ao meio onde esses organismos estão inseridos. Além disso, outros processos devem ser considerados como a biomagnificação dos HPAs, através da cadeia alimentar aquática e a bioconcentração associadas aos HPAs por meio de transferência trófica via cadeia alimentar aquática (BEHERA et al., 2018).

2.6 Legislação ambiental

Uma vez que a poluição das águas representa uma ameaça aos ambientes aquáticos, com diversos efeitos negativos às espécies que habitam os corpos hídricos ou que ingerem a água proveniente dos mesmos (incluindo os seres humanos), uma série de dispositivos legais e normativos têm sido criada em alguns países a fim de estabelecer limites às concentrações desses poluentes em matrizes aquáticas (CUNHA et al., 2016).

As principais referências legais que inferem na qualidade ambiental da água são de responsabilidade do Ministério do Meio Ambiente por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Desse modo, esse órgão estabelece uma série de resoluções que devem ser obedecidas em nível nacional para manter a qualidade dos recursos hídricos no Brasil. Essas resoluções normalmente são baseadas nos padrões ambientais estabelecidos pela USEPA (CUNHA et al., 2016).

Um importante dispositivo é a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, que em 2011 foi complementada com a Resolução CONAMA nº 430. Essas resoluções dispõem sobre a classificação dos corpos de água superficiais e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2005,

2011). Tem-se ainda a Resolução CONAMA nº 396 de 2008 que define a qualidade da água subterrânea inclusive para uso humano direto ou indireto (BRASIL, 2008).

A Tabela 3 apresenta valores máximos (VM) e valores máximos permitidos (VMP) para os HPAs.

Tabela 3 – Lista de HPAs e seus respectivos limites de acordo com as legislações brasileiras

	C	CONAMA 357/200 Classes 1 e 2	95	CONAMA 396/2008
Parâmetros	Águas doces	Águas salinas	Águas salobras	Águas subterrâneas
	VM (µg L ⁻¹)	VM (µg L ⁻¹)	VM (µg L ⁻¹)	VMP (µg L ⁻¹)
Benzo[a]antraceno	0,05	0,018	0,018	0,05
Criseno	0,018	0,018	0,018	0,05
Benzo[b]fluoranteno	0,018	0,018	0,018	0,05
Benzo[k]fluoranteno	0,018	0,018	0,018	0,05
Benzo[a]pireno	0,018 ^a	0,018	0,018	0,05 ^b
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,018	0,018	0,018	0,05
Dibenzo[a,h]antraceno	0,018	0,018	0,018	0,05

Obs.: ${}^{a}VM = 0.7 \ \mu g \ L^{-1}$ para classe 3; ${}^{b}VMP = 0.01 \ \mu g \ L^{-1}$ para recreação. Legenda: VM – valor máximo; VMP – valor máximo permitido.

Fonte: O autor, 2022.

2.7 Técnicas de pré-concentração de HPAs em solução aquosa

Geralmente, os HPAs em matrizes complexas, estão presentes em baixas concentrações (níveis traços), na faixa de ng L^{-1} a pg L^{-1} . Estes valores são menores do que o limite de detecção dos instrumentos analíticos comumente empregados para análise destes compostos. Desta forma, se torna necessário a adoção de técnicas de extração eficientes para a préconcentração de HPAs em amostras de água antes da análise instrumental (SUN et al., 2018); YU et al., 2018).

Os processos de limpeza da amostra (*clean-up*), pré-concentração e fracionamento são uma das etapas mais demoradas em um procedimento analítico, representando na maioria das vezes, mais da metade do tempo total para a execução das tarefas (ŠAFAŘÍKOVÁ; ŠAFAŘÍK, 1999). Além disso, estas etapas são consideradas críticas pois, uma quantidade significativa dos analitos de interesse pode ser perdida durante a execução do procedimento. Qualquer erro ocorrido na coleta ou processamento de uma amostra, pode gerar erros consideráveis nos resultados, independente do bom desempenho da técnica analítica em questão (WIERUCKA; BIZIUK, 2014).

Dentre as principais técnicas de extração e pré-concentração de HPAs em amostras aquosas estão a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), extração em fase sólida magnética (MSPE, do inglês *Magnetic Solid Phase Extraction*), microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*), extração em fase sólida dispersiva (d-SPE, do inglês *Dispersive Solid Phase Extraction*) e a extração sortiva em barra de agitação (SBSE, do inglês *Stir Bar Sorptive Extraction*) (AZZOUZ et al., 2018; MANOUSI; ZACHARIADIS, 2020; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015; WU et al., 2021). A Tabela 4 apresenta uma comparação entre estas técnicas.

Técnica	Princípios básicos	Vantagens	Desvantagens
SPE	Esta técnica usa cartuchos contendo adsorvente sólido para adsorver o analito desejado da matriz de uma amostra.	Simplicidade e flexibilidade; alto fator de enriquecimento; alta taxa de recuperação e ampla aplicação, pode ser executada em batelada.	Maior quantidade de adsorvente necessária; incompatível com amostra sólida; canalização, bloqueio do cartucho ou disco SPE.
MSPE	Uma forma de d-SPE onde nanopartículas magnéticas são utilizadas como adsorventes para adsorver os analitos alvos em matrizes complexas.	Simplicidade na operação; alta seletividade; curto tempo de extração e baixo custo; ambientalmente amigável; maior contato entre adsorvente e analito; superparamagnetismo; vários locais de adsorção.	As nanopartículas magnéticas possuem baixa seletividade e afinidade para oxidação, agregação e adsorção; menos variedades disponíveis; alguns materiais magnéticos são instáveis; aparelhagem não é perfeita e o grau de automação é baixo.
d-SPE	Uma técnica onde as partículas do adsorvente são dispersas em amostras líquidas (matriz). A proximidade do adsorvente e o analito de interesse contribui para o processo de sorção, melhorando assim a eficiência da extração.	Maior eficiência e mais rápida em comparação com SPE em coluna; sem necessidade da etapa de condicionamento; baixo consumo de solventes orgânicos para extração.	Possibilidade de deteriorar o adsorvente em amostras complexas; incompatível com amostra sólida; resíduo do adsorvente na solução remanescente da amostra.

Tabela 4 – Os princípios básicos, vantagens e desvantagens das técnicas de extração de HPAs em amostras aquosas

SPME	Uma técnica de micro amostragem rápida, sem solventes e que permite amostragem, isolamento e enriquecimento em uma única etapa.	Compatível com amostras líquidas, gasosas e sólidas; não utiliza solvente; ambientalmente amigável; facilidade de automação.	Alto custo; falta de robustez; a agulha e a fibra podem quebrar; extração falha.
SBSE	Uma técnica baseada na extração por sorção em que os solutos são extraídos em uma barra de agitação magnética revestida com um polímero. Este método também utiliza etapas de preparação de amostras sem qualquer uso de solvente para a extração e enriquecimento de compostos orgânicos de matrizes aquosas.	Simplicidade; alta capacidade de pré- concentração.	Etapas de extração manual demoradas e propensas a erros; alto consumo de solvente.

Legenda: SPE – extração em fase sólida; MSPE – extração em fase sólida magnética; d-SPE – extração em fase sólida dispersiva; SPME – microextração em fase sólida; SBSE – extração sortiva em barra de agitação. Fonte: Adaptado de SUN et al., 2021a; ARABI et al., 2020; PENG; LIM, 2022.

2.7.1 Extração em fase sólida (SPE)

A SPE foi introduzida em 1976 e ao longo das décadas, se tornou uma das principais técnicas de extração e/ou pré-concentração de componentes de matrizes complexas de amostras líquidas (CAVALCANTE et al., 2008; JARDIM, 2010; LIU et al., 2011; NAING; LI; LEE, 2016; POIGER et al., 2017; TOLEDO; LANÇAS; CARRILHO, 2007).

Dentre os principais benefícios da SPE, quando comparadas a outras técnicas de extração, podem ser destacados o alto fator de concentração dos analitos, a possibilidade da realização de extrações simultâneas utilizando dispositivos multivias (*manifolds*) e a redução do uso de solventes orgânicos (ANDRADE-EIROA et al., 2016a, 2016b; JARDIM, 2010).

O fundamento da SPE é semelhante a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-liquid Extraction*) em que envolve a partição do soluto entre duas fases, entretanto, ao invés de duas fases líquidas imiscíveis, como na LLE, a SPE envolve a partição entre uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (solução da amostra). A abordagem da técnica consiste na passagem da amostra aquosa por uma coluna (vidro ou polipropileno), cartucho ou disco contendo o adsorvente que irá reter os analitos e estes, posteriormente, serão eluidos com um solvente adequado (LIŠKA, 2000; POOLE, 2000).

O método da SPE consiste em três ou quatro etapas consecutivas que está ilustrada na Figura 5 (CAMEL, 2003; QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001):

- I. <u>Condicionamento do adsorvente</u>: ativação do adsorvente a fim de tornar os sítios ativos disponíveis. Além disso, esta etapa tem como objetivo remover impurezas do adsorvente e o ar presente na coluna. A polaridade dos solventes utilizados varia de acordo com a natureza do adsorvente;
- II. <u>Adição da amostra (ou percolação)</u>: a solução da amostra é percolada pela coluna por ação da gravidade ou utilizando um sistema de bombeamento/aspiração à vácuo, no caso do *manifold*. O volume de amostra percolado pode variar de 1 mL a 1 L, sendo importante o ajuste da taxa de fluxo (mL min⁻¹), de preferência lenta para que a retenção dos analitos pelo adsorvente ocorra de forma eficiente;
- III. <u>Lavagem (ou *clean-up*)</u>: esta etapa é opcional e consiste na lavagem da coluna com solventes apropriados a fim de eliminar possíveis interferentes da matriz;
- <u>Eluição dos analitos</u>: utilizando um solvente apropriado os analitos de interesse retidos pelo adsorvente são eluidos para uma posterior análise.



Figura 5 – Ilustração do passo a passo de execução da técnica de SPE

Fonte: PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015.

A técnica de SPE também pode ser executada no modo denominado batelada (*batch-mode SPE*) (FARAJI; YAMINI; GHOLAMI, 2019). Neste formato, as partículas do material adsorvente (fase sólida) são dispersas na solução da amostra (fase líquida). Após o equilíbrio,

as partículas contendo os analitos de interesse são separadas da solução por centrifugação ou filtração. Os analitos podem então ser eluídos por um solvente apropriado ou a solução da amostra pode ser analisada diretamente por uma técnica apropriada (FU et al., 2012; YAHAYA et al., 2013).

O principal adsorvente utilizado como fase sólida na SPE é a sílica funcionalizada com grupos octadecilsilano (C₁₈) (BUSZEWSKI; SZULTKA, 2012). Embora a literatura apresente trabalhos utilizando outros tipos de adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso, a sílica-C₁₈ continua sendo o mais amplamente empregado para este propósito (ANDRADE-EIROA et al., 2016a, 2016b; HUO; YAN, 2012; JARDIM, 2010). Entretanto, fases sólidas à base de sílica funcionalizada com grupos C₁₈ apresentam alguns inconvenientes como a instabilidade em valores de pH elevados e a atividade de grupos silanóis residuais que pode reter compostos básicos (NOVÁKOVÁ; VLČKOVÁ, 2009).

As interações entre os analitos de interesse e os sítios de adsorção presentes na fase sólida empregada na SPE inclui interações de natureza hidrofóbicas como as forças de van der Waals e interações hidrofílicas como as como dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligações de hidrogênio e interações π – π . Os principais mecanismos associados aos processos químicos, físicos e mecânicos que ocorrem durante a separação são: adsorção e partição (fase normal e reversa), troca iônica e exclusão (BUSZEWSKI; SZULTKA, 2012; JARDIM, 2010).

Ao longo dos anos, a SPE emergiu como a técnica de extração de amostras mais utilizada para extrair compostos de matrizes líquidas de forma eficiente. Uma de suas principais vantagens é a versatilidade, uma vez que uma ampla gama de materiais que possuem diferentes propriedades e tipos de interação com os compostos de interesse, tem se tornado cada vez mais disponíveis (POOLE, 2020).

Amiri et al. (2020) prepararam um adsorvente composto por malhas de aço inoxidável revestidas com óxido de grafeno e poli(dimetilsiloxano) e empregaram na técnica de SPE em coluna para isolamento e pré-concentração de sete HPAs (NAP, ACY, ACE, FL, ANT, PYR e BaA) em amostras de água. Em condições otimizadas, a linearidade obtida com este método foi 0,001 a 20 ng mL⁻¹ com limite de detecção de 0,2 a 1,0 pg mL⁻¹. A recuperação absoluta da extração variou de 89,1 a 94,7%.

Al-Rifai et al. (2018) sintetizaram um compósito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporado a um monólito poroso de metacrilato de benzila com dimetacrilato de etileno e aplicaram como fase sólida na técnica de SPE em coluna para extração e separação de dez HPAs (NAP, ACY, FL, PHE, ANT, PYR, BaA, CHR, BkF e DahA) presentes em água. O método apresentou uma linearidade na faixa de 1–500 μ g L⁻¹ e LD de 0,02–0,22 μ g L⁻¹. Os valores de recuperação obtidos variaram na faixa de 81,3–95,4%.

Zhang et al. (2016) utilizaram uma adsorvente comercial de sílica funcionalizada com grupos octadecilsilano (cartuchos Sep-Pak C₁₈) para a extração e pré-concentração dos 16 HPAs USEPA em amostras de água, através da técnica de SPE em coluna. O método apresentou uma linearidade na faixa de 2–500 μ g L⁻¹ e LD de 0,4–4 μ g L⁻¹. Os valores de recuperação variaram de 44,8–118,4%. Valera-Tarifa et al. (2018) também utilizaram cartuchos Sep-Pak C₁₈ para a extração e pré-concentração de nove HPAs (ANT, BaA, BaP, BbF, BghiP, BkF, DahA, FLU e IP) em água e obtiveram linearidade na faixa de 1,4–100 ng L⁻¹, valores de LD que variaram de 1,0–3,0 ng L⁻¹ e recuperações na faixa 77–108%.

Kamran et al. (2020) prepararam um carvão ativado mesoporoso à base de derivado de asfalto que foi utilizado como adsorvente para SPE em coluna a fim de extrair oito HPAs (NAP, ACE, FL, ANT, PHE, FLU, PYR e BaA) em amostras de água reais. Sob condições favoráveis da SPE (200 mL de amostra e 50 mg de adsorvente), com análise através do método de GC-MS, o método exibiu uma faixa linear de 0,5–50 μ g L⁻¹ com LD entre 0,004 e 0,026 μ g L⁻¹. As recuperações obtidas estavam na faixa de 86,7–98,2%.

Marzi Khosrowshahi e Razmi (2018) sintetizaram um compósito preparado com talos de girassol e nitreto de carbono grafítico que foram aplicados como adsorvente na SPE para a extração e pré-concentração de cinco HPAs (NAP, PHE, ANT, FLU e PYR) em diferentes amostras usando a análise a técnica de HPLC-UV. Sob condições ótimas, o método apresentou um LD de 0,4–32 ng L⁻¹ e recuperações na faixa de 71 a 115%.

2.8 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que espécies químicas como íons, átomos ou moléculas (adsorvatos), presentes em uma fase fluída (líquida ou gasosa), interagem com a superfície de um material sólido (adsorvente) (HAN et al., 2021; PAIXÃO; VIANNA; MARQUES, 2018). O processo de adsorção é um fenômeno de superfície em que o adsorvato interage somente com a superfície do adsorvente não adentrando a sua estrutura. A Figura 6 ilustra o processo de adsorção. O mecanismo oposto em que as espécies do adsorvato se desprendem da superfície do adsorvente é denominado dessorção (ARTIOLI, 2008).


Figura 6 – Ilustração do processo de adsorção

O fenômeno de adsorção é resultado da diferença de energia entre as partículas que estão na superfície do adsorvente, que apresentam forças atrativas desiguais ou remanescentes às partículas que estão no interior do adsorvente e possuem forças que mantém o equilíbrio entre si. Os átomos da superfície têm uma energia significativamente maior do que as presentes no centro. A interação entre as moléculas de adsorvato e os átomos da superfície das partículas do adsorvente ocorre devido ao excesso da energia de superfície, que é definida como a energia por unidade de área específica (HESSOU et al., 2019).

Os processos de adsorção podem ser classificados, de acordo com a força de interação entre adsorvato e adsorvente, em dois tipos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). Sob condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer de forma simultânea ou alternadamente (GRASSI et al., 2012).

A adsorção física ou fisissorção ocorre devido a interações fracas tais como as forças van der Waals, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações π – π (WANG et al., 2020a). Este tipo de adsorção é acompanhado por uma diminuição na energia livre e entropia do sistema (GRASSI et al., 2012). Além disso, a fisissorção é um processo reversível e ocorre com a formação de multicamadas de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Na adsorção química ou quimissorção, as forças de interação entre moléculas do adsorvato e os átomos presentes na superfície do adsorvente são fortes, decorrentes do compartilhamento ou transferência de elétrons, dando origem a ligações químicas. Desta forma, o processo é descrito como irreversível. Ao contrário da fisissorção, na quimissorção ocorre a formação de apenas uma monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

O processo de adsorção é afetado por diversos fatores tais como (BENDJABEUR et al., 2017; CHUANG et al., 2005; NETZER, 1984):

Fonte: WORCH, 2012.

- Área específica do adsorvente;
- Natureza do adsorvato;
- Concentração inicial de adsorvato;
- pH da solução;
- Temperatura;
- Massa do adsorvente;
- Tempo de contato entre adsorvato e adsorvente;
- Competição entre vários solutos;
- Pressão.

A importância do processo de adsorção encoraja pesquisadores de várias disciplinas a entender melhor esse processo. Diversos estudos experimentais e teóricos como o estudo de dinâmica molecular e métodos de teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foram conduzidos para este propósito (AHMAD et al., 2020; MOZAFFARI MAJD et al., 2017; ZHUANG et al., 2020). Entre esses vários dados, as isotermas de adsorção e suas equações correspondentes caracterizam os processos de adsorção de forma completa e minuciosa.

2.8.1 Isotermas de adsorção

Os processos adsortivos podem ser avaliados de forma quantitativa através da utilização de equações matemáticas denominadas isotermas de equilíbrio de adsorção (SALEHIZADEH; SHOJAOSADATI, 2003). Estas isotermas descrevem a relação, no estado de equilíbrio, entre as concentrações de adsorvato na superfície do adsorvente (fase sólida) e em solução (fase líquida), à temperatura e pH constantes (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; LIMOUSIN et al., 2007).

Os parâmetros físico-químicos obtidos pelas isotermas fornecem informações sobre as propriedades da superfície do adsorvente, o mecanismo de adsorção, o grau de recobrimento dos sítios adsortivos e a afinidade entre adsorvato e adsorvente (BULUT; ÖZACAR; ŞENGIL,

2008). Estes dados podem ser utilizados para a otimização sobre o uso adequado dos materiais adsorventes e dos sistemas de adsorção (WANG et al., 2020a).

Para a construção das isotermas, são realizados ensaios de adsorção em batelada onde coloca-se em contato o material adsorvente e a solução contendo o componente a ser adsorvido, em diferentes concentrações iniciais e temperaturas. Após um tempo suficiente para atingir o equilíbrio, determinam-se a concentração de adsorvato em solução e a capacidade de adsorção do adsorvente através da Equação 1, mostrada a seguir (KARIMI; TAVAKKOLI YARAKI; KARRI, 2019; WANG et al., 2020a):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \tag{1}$$

Onde:

 q_e = quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial do adsorvato em solução (mg L⁻¹); C_e = concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg L⁻¹); V = volume da solução (L); m = massa do adsorvente (g).

Na Figura 7 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido não determinando a capacidade máxima para adsorção. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto na fase fluída. Por outro lado, as isotermas côncavas são desfavoráveis devido à sua menor capacidade de remoção em baixos níveis de concentração de soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).





Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993.

As isotermas de adsorção são representadas através de equações matemáticas onde suas constantes podem ser determinadas de forma experimental. Usualmente, a determinação das constantes dos modelos de isotermas é realizada através da linearização da equação que descreve o equilíbrio (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011).

Ao longo dos anos, diversas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros a fim de ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e . A Tabela 5 apresenta a descrição de alguns modelos de isotermas mais comuns disponíveis na literatura. Dentre estes modelos, os de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, seguidos pelos modelos Dubinine-Radushkevich e Redliche-Peterson, devido à utilidade de seus parâmetros de modelo, sua simplicidade e sua fácil interpretação (TRAN et al., 2017).

Os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Linear são utilizados para determinar o limite de adsorção de HPAs dos adsorventes e compreender os mecanismos complexos envolvidos nos processos adsortivos. Os dados experimentais de adsorção de HPAs se ajustam bem com o modelo de isoterma de Langmuir para valores baixos da quantidade de adsorvente no equilíbrio, indicando que o processo de adsorção ocorre como um fenômeno de monocamada (ALBAYATI; KALASH, 2020; COSTA et al., 2017a; GUO et al., 2018; VIDAL et al., 2011a). No entanto, em altas concentrações, os processos de adsorção mostram-se um mecanismo heterogêneo em multicamadas sendo melhor caracterizados pelos modelos de Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.

Isoterma	Equação não linear	Equação linear	Características
Linear	_	$q_e = K_H C_e$	 Representa a partição de adsorvatos entre fases sólidas e líquidas; Mecanismos de partição: interações eletrostáticas, van der Waals e interações hidrofóbicas; Todas as moléculas de adsorvato são isoladas de seus vizinhos mais próximos.
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_LC_e}{1+K_LC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	 A adsorção ocorre em uma monocamada; Existe um número definido de sítios; Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida; Superfície do adsorvente é homogênea.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{l/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	 Descreve o processo de adsorção como reversível e não ideal; Adsorção não restrita a monocamada; Não prevê a saturação dos sítios ativos; Considera a superfície do adsorvente heterogênea; Utiliza a distribuição exponencial para caracterizar os diferentes tipos de sítios adsortivos e suas energias.
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	 A adsorção ocorre em multicamada; Considera as interações adsorvato-adsorvente; Ignora valores de concentrações de adsorvato extremamente grandes e baixos; Presume que o calor de adsorção diminui linearmente na camada para todas as moléculas como consequência do aumento da cobertura.

Tabela 5 – Modelos de isotermas disponíveis na literatura

Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_m) \exp(-k_{ad}\varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - k_{ad}\varepsilon^2$	 Expressa o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia gaussiana em uma superfície heterogênea; Aplicada com sucesso em meios de concentrações de soluto de média a elevada; Utilizada para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química.
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln\left(K_R\frac{C_e}{q_e}-1\right) = g\ln(C_e) + \ln(a_R)$	 Combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich; Pode ser aplicada para processos adsortivos em amplas faixas de concentração; Pode ser utilizada em sistemas homogêneos e heterogêneos.
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln a_S$	 Combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich; Prevê os sistemas de adsorção heterogêneos; Contorna a limitação da concentração de adsorvato crescente associada ao modelo de isoterma de Freundlich; Em baixas concentrações de adsorvato, reduz a isoterma de Freundlich; Em altas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção de monocamada característica da isoterma de Langmuir.

Parâmetros

 q_e = quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); K_H = constante de Henry; q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir relacionada à interação entre interação adsorvato e adsorvente (L mg⁻¹); C_e = concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg L⁻¹); K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L mg⁻¹); n = constante relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente; A_T = constante de Temkin (L g⁻¹); b_T = constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção (J mol⁻¹); R = constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); T = temperatura (K); q_m = capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol g⁻¹); k = constante associada à energia de adsorção; ε = potencial de Polanyi; K_R , a_R e g = parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson; K_s , β_s e a_s = parâmetros da isoterma de Sips.

Fonte: AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020b.

Um comportamento assintótico foi encontrado para uma concentração intermediária de adsorvato, e a isoterma de Dubinin-Radushkevich se adequou melhor aos dados experimentais. Como resultado, não prevê as leis de Henry sob baixa pressão (VIDAL et al., 2011b). Alguns estudos sobre adsorção de HPAs em vários adsorventes com diferentes isotermas podem ser vistos na Tabela 6.

Adsorvente	Isotermas	HPAs	R^2	Referências
Biochar preparado a partir de	Freundlich	PHE	0,973	(DING et al., 2019)
palha de trigo (WSB)		PYR	0,987	
Biochar preparado com casca de arroz magneticamente modificado (MBC)	Freundlich	PHE	0,839	(GUO et al., 2018)
Biochar preparado com casca de arroz não modificado (BC)			0,867	
	Langmuir		0,865	
			0,938	
Peneira molecular mesoporosa	Freundlich	BbF	0,867	(COSTA et al.,
do tipo Si-MCM-41		BkF	0,904	2017a)
		BaP	0,893	
	Langmuir		0,918	
			0,942	
			0,946	
Carvão ativado preparado a	Langmuir	PHE	0,9942	(GUPTA, 2015)
partir de casca de laranja	Freundlich		0,961	
Óxido de grafeno reduzido	Langmuir	NAP	0,966	(SUN et al., 2013)
(rGO)		ANT	0,963	
		PYR	0,976	
	Freundlich		0,998	
			0,978	
			0,998	
	Polanyi-Dubinin-		0,999	
	Ashtahhov (PDA)		0,999	
			0,998	
Sepiolita	Langmuir	PHE	0,5430	(COBAS et al.,
		PYR	0,0310	2014)
	Freundlich		0,9920	

Tabela 6 - Estudos de adsorção encontrados na literatura utilizando diversas isotermas

			0,9940	
	Dubinin-		0,7550	
	Radushkevich (D-R)		0,8020	
	Temkin		0,9037	
			0,915	
Peneira molecular hidrofóbica	Langmuir	PHE	0,8435	(HU et al., 2014a)
(MCM-41)	Freundlich		0,9280	
	Linear		0,9797	
lã de grafeno (GW)	Dubinin-	PHE	0,9812	(ADEOLA;
	Radushkevich (D-R)	PYR	0,9920	FORBES, 2019a)
	Freundlich		0,9906	
			0,9685	
	Langmuir		0,9793	
			0,9635	
	Sips		0,9956	
			0,9984	
	Temkin		0,9414	
			0,9872	
Resina de divinilbenzeno (DVB)	Freundlich	NAP	0,980	(SILVA et al., 2015)
Resina de metacrilato de metila-divinilbenzeno (MMA-DVB)			0,912	

Legenda: R^2 – coeficiente de determinação

Fonte: Adaptado de LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016; PATHAK et al., 2022.

2.8.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético dos processos de adsorção fornece informações sobre a taxa de remoção do soluto, o desempenho do material adsorvente e os mecanismos de transferência de massa. Estas características são essenciais para o planejamento dos sistemas adsortivos (WANG; GUO, 2020a). De modo geral, a cinética de um determinado processo de adsorção pode ser determinada em um sistema em batelada onde é estudada a variação da concentração do soluto remanescente na solução em relação ao tempo (KARIMI; TAVAKKOLI YARAKI; KARRI, 2019).

Os modelos matemáticos que descrevem os dados da cinética de adsorção são classificados em dois tipos: modelos reacionais e modelos difusionais. Estes dois tipos de modelos cinéticos apresentam características distintas (KARIMI; TAVAKKOLI YARAKI; KARRI, 2019; WANG et al., 2020a). Os modelos difusionais são desenvolvidos com base em um processo dividido em três etapas consecutivas (Figura 8) (WANG; GUO, 2020a):

- Difusão externa: transferência de moléculas de adsorvato da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente através do filme líquido ao redor da partícula;
- II. Difusão interna: transferência de moléculas do adsorvato da superfície para o interior dos poros;
- III. Adsorção: interação das moléculas do adsorvato com sítios ativos do adsorvente.



Figura 8 - Mecanismos envolvidos na avaliação da taxa de adsorção

Fonte: WANG; GUO, 2020a.

Os modelos reacionais são resultantes do estudo cinético das reações químicas com base em todo o processo de adsorção sem considerar as etapas mencionadas anteriormente (QIU et al., 2009). O modelo apropriado deve ser escolhido de acordo com o mecanismo do processo de adsorção e a aplicabilidade de diferentes modelos (WANG et al., 2020a). A Tabela 7 apresenta características de alguns modelos cinéticos disponíveis na literatura.

Tabela 7 – Modelos cinéticos disponíveis na literatura

Nome	Equação na forma diferencial	Equação linear	Características
Modelos reacionais			
Pseudo-primeira ordem (Lagergren)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	 Descreve o processo de adsorção em sistemas sólido-líquido baseado na capacidade de adsorção do sólido; Assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um determinado tempo; Não se ajusta bem a uma ampla faixa de tempo do processo de adsorção sendo aplicado somente dentre 20 a 30 min iniciais.
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	 Descreve um processo de adsorção de natureza química (quimissorção); Interação entre adsorvato-adsorvente: forças de valência ou compartilhamento de elétrons; Prevê o comportamento cinético em toda a faixa de tempo em que ocorre a adsorção.
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	 Assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e que a energia de ativação aumenta com o tempo de adsorção; Descreve o processo de quimissorção em sistemas gás-sólido; Pode ser aplicado na descrição de processos de adsorção de poluentes em sistemas aquosos.
Modelos difusionais			
Difusão intrapartícula (Weber-Morris)	_	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	 Assume que no mecanismo de adsorção, a etapa de difusão das moléculas através filme líquido ao redor das partículas do adsorvente é insignificante sendo a difusão intrapartícula, a única etapa que controla a taxa de adsorção; A taxa de remoção do soluto em uma fase fluída varia de acordo com a raiz quadrada do tempo.

Difusão intrapartícula (Urano-Tachikawa)	$-\log\left[1-\left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] = \left(\frac{4\pi^2 D_i}{2,3d^2}\right)t -$	A reta do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ do modelo de Weber-Morris não passa pela origem; Gráfico pode apresentar multilinearidade caracterizando o processo em três etapas: adsorção instantânea (porção inicial da curva), adsorção gradual (porção linear intermediária) e equilíbrio final (platô);
Difusão externa –	$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V}t \qquad -$ $\frac{A}{V} = \frac{3m}{\rho d}$	Assume que a concentração de soluto na superfície do sólido adsorvente tende a zero e a difusão intrapartícula é desprezível nos primeiros tempos de contato.

Parâmetros

 q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); q_t = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (mg g⁻¹); k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); t = tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (min); k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹); α = taxa de adsorção inicial (mg g⁻¹ min⁻¹); β = constante de dessorção (mg g⁻¹); k_{id} = é a constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-0,5}); C = espessura do filme líquido (mg g⁻¹); d = diâmetro médio das partículas de adsorvente (m); D_i = coeficiente de difusão no sólido (m² s⁻¹); C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹); C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg L⁻¹); k_f = coeficiente de transferência de massa através do filme (m min⁻¹); A = área específica do adsorvente (m² g⁻¹); V = volume de solução (L); m = quantidade de adsorvente (g cm⁻³); ρ = densidade aparente do adsorvente (g cm⁻³); d = diâmetro médio de partícula (µm).

Fonte: BENJELLOUN et al., 2021; QIU et al., 2009; URANO; TACHIKAWA, 1991; WANG; GUO, 2020a.

A taxa de adsorção dos HPAs nas superfícies adsorventes é um parâmetro importante para determinar o menor tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Diversos modelos cinéticos, incluindo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich e difusão intrapartícula, foram relatados na literatura para determinar o comportamento de moléculas de HPAs nas superfícies dos sólidos adsorventes. Na maioria dos estudos, foi descrito que a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem para toda a faixa de tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, sendo aplicado principalmente para os primeiros 20 a 30 minutos do processo de adsorção (HO; MCKAY, 1998a). A equação do modelo de pseudosegunda ordem é a mais adequada para processos de quimissorção, pois fornece maior correlação (BALATI et al., 2015; HO; MCKAY, 1998b). Este modelo apresenta melhor desempenho para vários adsorventes tais como carvão ativado (AWOYEMI, 2011), zeólita (CHANG et al., 2004) e organosílica mesoporosa periódica modificada (SLEEP; MCCLURE, 2001). Estudos relatados sobre a adsorção de HPAs em adsorventes com diferentes modelos cinéticos estão relatados na Tabela 8.

Modelo	Adsorvente	HPAs	<i>R</i> ²	Referências
Pseudo-primeira	Carvão ativado à base de	NAP	0,667	(WU et al.,
ordem	casca de noz (W-AC)	PHE	0,711	2020)
	Sílica mesoporosa MCM-41 não calcinada	NAP	0,913	(ALBAYATI; KALASH,
	Sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada		0,949	2020)
	Biochar preparado com casca de arroz magneticamente modificado (MBC)	PHE	0,983	(GUO et al., 2018)
	Biochar preparado com casca de arroz não modificado (BC)		0,961	
	Material nanohíbrido à base de sílica orgânica-inorgânica (NH ₂ -SBA-15)	NAP, ACY e PHE	0,837–0,975	(BALATI et al., 2015)
	Sedimento de argila	NAP	0,82	(OWABOR et al., 2013)
	Organosílica mesoporosa periódica modificada	NAP	0,921	(VIDAL et al., 2011a)

Tabela 8 – Estudos de adsorção de HPAs em meio aquoso presentes na literatura utilizando diversos modelos cinéticos

	Adsorvente a base de resíduos de plantas	PHE, NAP, ACY e PYR	0,941–0,994	(XI; CHEN, 2014a)
	Carvão ativado	FL	0,974	(AWOYEMI, 2011)
Pseudo-segunda	Carvão ativado à base de	NAP	0,922	(WU et al.,
ordem	casca de noz (W-AC)	PHE	0,956	2020)
	Sílica mesoporosa MCM-41 não calcinada	NAP	0,998	(ALBAYATI; KALASH,
	Sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada		0,999	2020)
	Biochar preparado com casca de arroz magneticamente modificado (MBC)	РНЕ	0,999	(GUO et al., 2018)
	Biochar preparado com casca de arroz não modificado (BC)			
	Material nanohíbrido à base de sílica orgânica-inorgânica (NH ₂ -SBA-15)	NAP, ACY e PHE	0,914–0,999	(BALATI et al., 2015)
	Organosílica mesoporosa	FLU	0,99	(VIDAL et al.,
	periodica modificada	FL	0,948	2011a)
		PYR	0,997	
		ANT	0,93	
	Carvão ativado	FL	0,996	(AWOYEMI, 2011)
	Resina de divinilbenzeno (DVB)	NAP	0,9998	(DA SILVA et al., 2015)
	Resina de metacrilato de metila-divinilbenzeno (MMA-DVB)		0,9999	
Elovich	Carvão ativado à base de	NAP	0,868	(WU et al.,
	casca de noz (W-AC)	PHE	0,78	2020)
	Carvão ativado	FL	0,852	(AWOYEMI, 2011)
Difusão intrapartícula	Sílica mesoporosa MCM-41 não calcinada	NAP	0,931	(ALBAYATI; KALASH, 2020)
	Sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada		0,981	2020)
	Carvão ativado em pó	ANT	0,987	(RASHEED et
		PYR	0,931	al., 2015)

Legenda: *R*² – coeficiente de determinação Fonte: Adaptado de LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016; PATHAK et al. 2022.

2.9 Adsorventes para remoção de HPAs em água

Segundo Pathak et al. (2022), os materiais disponíveis na literatura utilizados como adsorventes para a remoção de HPAs em água podem ser classificados em carbonáceos (carvão ativado, biochar, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) e não carbonáceos (zeólitas, argilas, quitosana, sílica mesoporosa, redes metalorgânicas, resinas poliméricas e polímeros molecularmente impressos).

Estes materiais, na maioria das vezes, fornecem uma estrutura altamente porosa que contribui para a adsorção de poluentes, são homogêneos e apresentam estabilidade química e térmica que os tornam atraentes. Além disso, com a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio e interações π - π , alguns desses materiais demonstraram boa seletividade para os HPAs (PATHAK et al., 2022).

Kumar e Gupta (2020) estudaram a remoção de NAP em meio aquoso utilizando carvão ativado sintetizado a partir de resíduo de serragem. A capacidade máxima de adsorção obtida para este material foi de 72,46 mg g⁻¹ e um tempo de equilíbrio de 80 min. De forma similar, Cheng et al. (2019) sintetizaram carbonos porosos preparados com palha de colza e sabugo de milho para remoção de NAP, ACE e PHE em solução aquosa obtendo-se para estes HPAs, respectivamente, uma capacidade máxima de adsorção de 592,97; 480,27 e 692,27 mg g⁻¹. Gupta e Gupta (2016) obtiveram capacidades máximas de adsorção de 333,33; 285,71 e 217,39 mg g⁻¹ para NAP, FL e PHE, respectivamente, utilizando como adsorvente carvão ativado sintetizado a partir de resíduos de casca de banana. Jesus et al. (2019) estudaram a eficiência de remoção de HPAs usando biochar derivado de resíduos de coco. A eficiência de remoção obtida foi de 81,73%, 78,51% e 81,97% para o BaA, BkF e BaP, respectivamente.

Solano et al. (2021) estudaram a adsorção de NAP usando esferas de quitosana modificadas com nanopartículas de tioureia, dióxido de titânio (TiO₂) e magnetita (Fe₃O₄). Estes dois últimos materiais melhoram as propriedades texturais da quitosana aumentando a área específica e o número de sítios para interações π – π . A capacidade máxima de adsorção obtida neste trabalho foi de 133,690 mg g⁻¹. Da mesma forma, Bibi et al. (2015) demostraram a utilização de membrana (área específica de 246 e 253 m² g⁻¹) feita a partir de uma mistura de quitosana, polivinilpirrolidona e nanotubos de carbono para adsorção de NAP. A eficiência máxima de remoção alcançada foi de 97% em 150 minutos.

Costa et al. (2017b) descobriram que a eficiência de remoção de BbF, BkF e BaP obtida utilizando peneira molecular mesoporosa, à base de sílica, Si-MCM-41 foi de 90,40%; 90,84%

e 92,98%, respectivamente. A maior área de contato, estabilidade mecânica, distribuição uniforme do tamanho dos mesoporos e a capacidade de se regenerar após um processo de adsorção de forma eficiente, tornaram este material eficiente para a remoção de HPAs. De modo similar, Hu et al. (2014) investigaram a adsorção de PHE usando peneira molecular mesoporosa MCM-41 seca como meio de adsorção. A eficiência de remoção obtida foi de 97,5%. Balati et al. (2014) estudaram a remoção de NAP utilizando sílicas mesoporosas MCM-48 e SBA-15. A remoção máxima observada foi de 79,3%.

Zango et al. (2020b) sintetizaram redes metalorgânicas de MIL-88(Fe) e NH₂-MIL-88(Fe) para a remoção de PYR em meio aquoso obtendo-se para estes dois adsorventes uma eficiência de remoção de, respectivamente, 99,7% e 96,0% em 40 minutos. No estudo realizado por Zango et al. (2020a) foi sintetizado as redes metalorgânicas de UiO-66(Zr) e NH₂-UiO-66(Zr) para a adsorção de ANT e CHR. Foram obtidos 98,6 e 96,4% de remoção de ANT em 25 minutos, 97,9 e 95,7% de CHR em 30 minutos para UiO-66(Zr) e NH₂-UiO-66(Zr), respectivamente.

Hassan et al. (2016) sintetizaram um polímero molecularmente impresso utilizando a molécula de ANT como molde para remoção do mesmo em solução aquosa. O polímero obteve uma capacidade de adsorção de 373,4 mg g⁻¹ em relação ao ANT. Do mesmo modo, este tipo de polímero foi sintetizado por Krupadam et al. (2014) utilizando como molécula molde o BaP para a separação do mesmo em meio aquoso sendo obtido uma capacidade de adsorção de 75 mg g⁻¹. Li e Wang (2013) sintetizaram um compósito de nanopartículas magnéticas com polímero molecularmente impresso para separação de PHE em meio aquoso obtendo-se uma capacidade de adsorção de 15,57 mg g⁻¹.

2.9.1 Resinas poliméricas reticuladas

As resinas poliméricas reticuladas foram desenvolvidas na década de 1960 para serem utilizadas como fase estacionária para cromatografía de permeação em gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*) (PAN et al., 2009). Desde então, as resinas vêm sendo utilizadas como adsorventes em processos de tratamento de águas bem como na recuperação de poluentes orgânicos e inorgânicos tais como íons metálicos, compostos fenólicos, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos monos e poliaromáticos, alcanos e derivados (ABBURI, 2003; DEOSARKAR;

PANGARKAR, 2004; LEE et al., 2005; LONG et al., 2009; OTERO; ZABKOVA; RODRIGUES, 2005; YANG et al., 2003).

O termo resina refere-se a uma estrutura complexa formada por unidades monoméricas anexadas em uma espécie de "rede". Os feixes dessas redes são interligados transversalmente através de um monômero bifuncional (reticulante), formando esferas de tamanho padronizado na maioria dos casos (Figura 9) (MARTINEZ et al., 2014). A fração de reticulante define as características físicas como o grau de resistência à agitação mecânica, temperatura e pressão, e o comportamento quando em contato com diferentes solventes. Uma grande quantidade de reticulante torna a resina menos intumescível e menos quebradiça que proporciona uma rigidez física (HOTI et al., 2021; MARQUARDT; EIFLER-LIMA, 2001).



Figura 9 - Ilustração das ligações cruzadas presentes nas resinas poliméricas

Fonte: Adaptado de ALDEMIR DIKICI; CLAEYSSENS, 2020.

Os copolímeros podem ser preparados através de técnicas de polimerização em sistemas heterogêneos (fase aquosa e fase monomérica). Entre as técnicas descritas na literatura estão a polimerização em suspensão, emulsão, dispersão, precipitação, semeada e emulsões de elevada fase interna (HIPEs, do inglês *High Internal Phase Emulsions*) (CHAUDHARY; SHARMA, 2019; GOKMEN; DU PREZ, 2012).

Dentre as resinas amplamente aplicadas em processos de sorção estão os copolímeros de estireno/divinilbenzeno (Sty/DVB, do inglês *Styrene/divinylbenzene*). Estes polímeros

reticulados podem ser preparados através da técnica de polimerização em suspensão utilizando o estireno (Sty) como monômero e o divinilbenzeno (DVB) como reticulante (CHAUDHARY; SHARMA, 2019; OKAY, 2000a). O copolímero de Sty/DVB é preparado de acordo com a reação apresentada na Figura 10.





Fonte: COUTINHO; REZENDE, 2001.

Xing et al. (2018) utilizaram a resina macroporosa LX-68 (copolímero de Sty/DVB) como adsorvente na técnica de SPE em coluna para a extração e pré-concentração de 16 HPAs, monitorados pela USEPA, presentes em solução aquosa. Neste estudo foi comparada a eficiência de extração dos 16 HPAs utilizando duas colunas fortemente hidrofóbicas (C₁₈ e LX-68), duas colunas de troca iônica (Oasis MCX e Oasis MAX) e uma hidrofílica/lipofílica (Oasis HLB). As colunas C₁₈ e LX-68 apresentaram maior eficiência de remoção dos HPAs, sendo a LX-68 mais eficiente na retenção de HPAs "pesados" como o BkF, IP, DahA e BghiP.

A estrutura hidrofóbica das resinas de Sty/DVB interage com moléculas como os HPAs através de forças de van der Waals e interações π – π (FONTANALS; MARCÉ; BORRULL, 2019). A Figura 11 ilustra a interação entre a resina de Sty/DVB com o PHE.



Figura 11 - Interação entre a resina de Sty/DVB com o PHE

Fonte: Adaptado de POMPEU et al., 2010.

Além de uma estrutura hidrofóbica, os copolímeros de Sty/DVB podem apresentar uma área específica superior a 500 m² g⁻¹ que é aumentada até 1000–2000 m² g⁻¹ através de um processo de pós reticulação da cadeia polimérica obtendo-se os copolímeros hiperreticulados (DAVANKOV et al., 2002; DAVANKOV; TSYURUPA, 1990; FONTANALS; MARCÉ; BORRULL, 2020; ZHAI et al., 2003).

As propriedades dos copolímeros como tamanho de partícula, porosidade, tamanho de poro, volume de poro, rigidez, reatividade e funcionalidade desempenham um papel importante na síntese das resinas poliméricas (MANE, 2016). Vários parâmetros de síntese como tipo e quantidade de iniciador, diluente e reticulante, velocidade de agitação, temperatura de polimerização são fatores responsáveis pelas propriedades das partículas poliméricas. Como as propriedades do polímero são altamente ajustáveis, como resultado, podem ser facilmente alteradas variando estes parâmetros (AUNGSUPRAVATE et al., 2007; LIU et al., 2010; OBER; HAIR, 1987; TOMOVSKA; DE LA CAL; ASUA, 2014).

As resinas de Sty/DVB apresentam alta capacidade de adsorção, seletividade ao material a ser adsorvido, fácil regeneração e baixo custo. A grande vantagem no uso dessas resinas como adsorventes está relacionada à sua boa estabilidade química e mecânica, além de fácil regeneração para múltiplos ciclos de adsorção/dessorção, características de processos de sorção reprodutíveis e altos fatores de pré-concentração (DAS; GOUD; DAS, 2018; GAO et al., 2018a; SANDHU; GU, 2013).

A retenção das moléculas polares pelas resinas de Sty/DVB é baixa. Este problema pode ser superado pela introdução de frações polares no adsorvente. A hidrofilicidade pode ser inserida a partir da modificação química da matriz polimérica do material hidrofóbico através da inserção grupos funcionais polares via reações de Friedel-Craft ou pela copolimerização empregando monômeros polares (ex.: N-vinilpirrolidona, ácido metacrílico, 4-vinilpiridina) ou reticulantes polares (ex.: dimetacrilato de etilenoglicol) (Figura 12) (FONTANALS; MARCÉ; BORRULL, 2005, 2019; NCUBE et al., 2018; WANG et al., 2016b).

Figura 12 – Abordagens sintéticas para o preparo de resinas poliméricas: (a) modificação química (reações de Friedel-Craft); (b) copolimerização com um monômero hidrofílico



Fonte: FONTANALS; MARCÉ; BORRULL, 2019.

Silva et al. (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de NAP em água pelas resinas de divinilbenzeno (DVB) e metacrilato de metila-divinilbenzeno (MMA-DVB) que apresentam proporção de monômero/reticulante de 0/100 e 77/23%, respectivamente. As eficiências de adsorção obtidas foram de 96% para a resina de DVB e 94% para a MMA-DVB.

No trabalho realizado por Su et al. (2015), foi investigado a utilização de monólito poliHIPE preparado com Sty, DVB e GMA no processo de pré-concentração em coluna de treze HPAs (NAP, FL, PHE, ANT, FLU, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DahA e BghiP)

em grandes volumes de amostras aquosas (>750 mL). Os resultados mostraram alta seletividade devido as interações π - π entre o poliHIPE de Sty/DVB/GMA e os HPAs.

Huang et al. (2018) sintetizaram um adsorvente a base de óxido de grafeno reduzido hibridizado com um poliHIPE preparado utilizando o acrilato de 2-etilhexila (2-EHA, do inglês *2-Ethylhexyl Acrylate*) como monômero e o EGDMA como reticulante. Neste estudo foi investigado o desempenho e o mecanismo de adsorção de HPAs em soluções aquosas. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do material foi de 47,5 mg g⁻¹ e o tempo de equilíbrio de 8h.

2.10 Métodos de análise e quantificação de HPAs em solução aquosa

Os HPAs em amostras aquosas são geralmente analisados, separados e quantificados através de técnicas analíticas aprovadas por organizações internacionais como a USEPA e a Organização Internacional para Padronização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*). As técnicas utilizadas para a identificação de HPAs podem ser divididas em três grupos: cromatográficas, espectrométricas e imunoensaios (ADENIJI; OKOH; OKOH, 2018).

As técnicas de imunoensaios que existem frequentemente como kits não são populares devido à sua tendência a introduzir fortes vieses nos resultados (ADENIJI; OKOH; OKOH, 2017). Entre os métodos espectrométricos, as técnicas na região do ultravioleta (UV) e infravermelho (IR, do inglês *Infrared*) são as mais comuns, no entanto, as técnicas UV (absorção e fluorescência), notadamente sensíveis e seletivas a compostos aromáticos como os HPAs, são frequentemente afetadas pela interferência causada devido a presença de outros compostos, como lipídeos sendo necessário uma etapa de limpeza (*clean-up*) obrigatória após a extração, antes da análise (ADENIJI; OKOH; OKOH, 2018).

As técnicas cromatográficas para análise de HPAs em matrizes ambientais também foram estabelecidas e são amplamente aplicadas ao longo das últimas décadas, sendo a cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Cromatography*) métodos proeminentes utilizados atualmente (POSTER et al., 2006).

De forma resumida, na técnica de HPLC as amostras contendo os analitos de interesse são dissolvidas em solvente e são percolados através de uma coluna sob altas pressões resultando na separação dos componentes devido ao equilíbrio de partição destes entre a fase móvel e estacionária, antes de serem detectados. Os detectores mais comuns utilizados para a análise dos HPAs por HPLC são os detectores de ultravioleta-visível (UV-Vis) e fluorescência (FLD, do inglês *Fluorescence Detector*). Este último apresenta maior sensibilidade para os HPAs (OGAN; KATZ; SLAVIN, 1979).

A separação dos HPAs por HPLC ocorre em fase normal, que consiste na fase estacionária polar (ex.: sílica) e uma fase móvel apolar (ex.: hexano) ou fase reversa que é caracterizada por uma fase estacionária apolar (ex.: C₁₈) e uma fase móvel polar (ex.: acetonitrila/metanol). A separação de fase reversa é a abordagem mais comumente usada na determinação e separação de HPAs (TITATO; LANCAS, 2006). As vantagens da técnica de HPLC em relação a outras técnicas de separação são a baixa temperatura de operação, possibilidade de serem equipados com detectores altamente seletivos, melhor separação e identificação de isômeros e HPAs "pesados" (DONG; LOCKE; FERRAND, 1976; LAO et al., 1973; MARVIN et al., 1999; THIÄNER; ACHTEN, 2017).

Na técnica de GC é utilizada uma coluna capilar apolar de sílica fundida (ex.: 5% fenil 95% metilpolisiloxano) e uma temperatura do forno da coluna programável (ex.: 40–300 °C). Antes de ser transferida para a coluna, a amostra dissolvida em um solvente é instantaneamente volatilizada. Em seguida a amostra percorre a coluna "empurrada" pelo gás de arraste inerte (ex.: hélio) antes de chegar ao detector. Os principais detectores utilizados com a GC para a identificação de HPAs são o detector de ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) e o detector de espectrometria de massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*) (AHAD et al., 2020).

O FID opera através da queima dos constituintes da amostra ao passarem por uma chama de hidrogênio-ar, onde os íons gerados pela combustão criam uma corrente entre os eletrodos do detector. Por outro lado, na MS, operada sob vácuo, os compostos separados por GC (normalmente usando condições de forno e colunas semelhantes empregadas pela análise GC-FID) são ionizados pela fonte e acelerados através do analisador de massa do instrumento (ex.: quadrupolo), onde então os íons são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z) (ADENIJI; OKOH; OKOH, 2018; SANTOS et al., 2019; WENZL et al., 2006).

Para a análise de HPAs o GC-MS normalmente é operado no modo de monitoramento de íon selecionado (SIM do inglês, *Selected Ion Monitoring*) e ionização por impacto de elétrons (EI, do inglês *Electron Ionization*) como fonte de ionização. Os pesos moleculares específicos dos HPAs individuais são selecionados como o íon alvo para aquisição e quantificação. O MS apresenta maior seletividade quando comparado ao FID. Este último por

sua vez apresenta alta sensibilidade e ampla faixa de linearidade (SØRENSEN; MEIER; MJØS, 2016).

Os métodos mais comumente relatados para análise de HPAs em amostras de água estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Métodos utilizados para quantificação de HPAs em soluções aquosas encontrados na literatura

HPAs	Método	Observações	LD ou LQ (ng mL ⁻¹ , ng g ⁻¹)	Referências
16 HPAs USEPA	GC-MS	Gás carreador: hélio	LD = 0,02 a 0,05	(SOARES et al., 2015)
ACE, ANT, FL, NAP, PHE	HPLC-FLD	Fase móvel: mistura de água ultrapura, metanol e acetonitrila	N.R.	(SMOL; WŁODARCZ YK- MAKUŁA; WŁÓKA, 2014)
ACE, ANT, FL, FLU, NAP, PHE, PYR	HPLC-FLD	N.R.	LD = 0,10 a 12,20	(ZHANG et al., 2018)
ACE, NAP, PHE	Espectrofotometria UV-Vis	$\lambda_{max} = 220,5, 225,4 e$ 250,0 nm para o ACE, NAP e PHE, respectivamente	_	(BALATI et al., 2015)
16 HPAs USEPA	GC-MS	Espectrometria de Massa: monitoramento seletivo de íons (SIM)	$LD = 2 \cdot 10^{-5} a$ 0,008 $LQ = 1 \cdot 10^{-5} a$ 0,012	(ZHAO et al., 2019; ZHOU et al., 2019)
NAP, PYR	HPLC-FLD	Fase móvel: água ultrapura e acetonitrila	N.R.	(LI et al., 2019)
PHE	Fluorimetria	$\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 255/365 \text{ nm}$	N.R.	(ZHANG et al., 2019)
BaP, FLU, PYR	HPLC-UV	$\lambda_{max} = 236, 240 e 285$ nm para o BaP, FLU e PYR Fase móvel: água ultrapura e metanol	N.R.	(ZHAO et al., 2019; ZHOU et al., 2019)
ANT, FL, FLU, PHE, PYR	Espectrofotometria UV-Vis	$\lambda_{max} = 200 \text{ a } 800 \text{ nm}$	_	(TOPUZ; UYAR, 2017)
ACE, ANT, FL, FLU, PHE	GC-MS	Gás carreador: hélio	N.R.	(GONG et al., 2017)

ACE, NAP, PHE	HPLC-FLD	Fase móvel: água ultrapura e acetonitrila	N.R.	(CHENG et al., 2019)
ACE, NAP, PHE	GPLC-FLD	Fase móvel: água ultrapura e acetonitrila	N.R.	(XI; CHEN, 2014b)
ACE, FL, FLU, NAP, PYR	GC-MS	Gás carreador: hélio	N.R.	(VIDAL et al., 2011a)
HPAs	GC-MS	Gás carreador: hélio	N.R.	(ADHIKARI; MAITI; BAM, 2019)
16 HPAs USEPA	GC-MS	Gás carreador: hélio; Espectrometria de Massa: Modos de ionização: impacto de elétrons (EI) e monitoramento seletivo de íons (SIM)	LD = 0,60 a 5,40	(DONG; CHEN; CHEN, 2012)
NAP	GC-FID	N.R.	N.R.	(SHANG; SUN, 2019)
PHE, PYR	Fluorimetria	$\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 248/364 \text{ nm}$ para o PHE e 335/392 nm para o PYR	N.R.	(KIM et al., 2018)

Legenda: LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; CG – cromatografia gasosa; HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência; FID – detector de ionização em chama; MS – espectrometria de massas; FLD – detector de fluorescência; UV – ultravioleta; λ_{max} – comprimento de onda máximo; λ_{ex} – comprimento de onda de excitação; λ_{em} – comprimento de onda de emissão; N.R. – não reportado. Fonte: MOJIRI et al., 2019.

2.10.1 Espectrofluorimetria

A espectroscopia de fluorescência, espectrofluorimetria ou simplesmente fluorimetria, é uma técnica analítica rápida, simples e sensível. A técnica é fundamentada no fenômeno que ocorre quando uma molécula ao ser excitada por uma luz monocromática, proveniente de uma fonte externa, retorna ao seu estado fundamental com a emissão de fótons, pelos fluoróforos presentes na amostra, gerando espectro de emissão característico (LAKOWICZ, 2006; OKPARANMA; MOUAZEN, 2013; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Os princípios gerais da espectrofluorimetria podem ser compreendidos através da análise do diagrama de Jablonski (Figura 13). Quando uma molécula absorve luz (10^{-15} s) , seus elétrons migram do estado fundamental singleto para um dos níveis vibracionais do estado excitado singleto de maior energia (S₀ \rightarrow S₂) (CHRISTENSEN; LADEFOGED; NØRGAARD, 2005). Este processo é seguido por um relaxamento vibracional, ou conversão interna onde, os

elétrons migram do estado excitado singleto de maior energia para o estado excitado singleto de menor energia $(S_2 \rightarrow S_1)$ sem a emissão de luz $(10^{-14} \text{ a } 10^{-11} \text{ s})$. Por último, a emissão de luz ocorre quando os elétrons retornam do estado excitado singleto de menor energia ao estado fundamental singleto $(S_1 \rightarrow S_0)$ (LAKOWICZ et al., 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011).

A fluorescência apresenta um tempo de vida curto $(10^{-9} \text{ a } 10^{-7} \text{ s})$. Por outro lado, os elétrons podem migrar do estado excitado singleto de menor energia para o estado excitado tripleto $(S_1 \rightarrow T_1)$ havendo mudança no número quântico de spin do elétron. Ao retornar ao estado fundamental $(T_1 \rightarrow S_0)$, ocorre a emissão de luz, porém, de forma mais lenta $(10^{-2} \text{ a } 10^2 \text{ s})$. Este processo é denominado fosforescência. No entanto, este tipo de transição é menos provável que a transição envolvendo dois estados singletos (fluorescência), pois os processos paralelos de desativação como a conversão interna e externa, e o relaxamento vibracional, podem competir com ela. A emissão de luz ocorre em comprimentos de ondas maiores que comprimento de onda da luz absorvida devido a menor energia (LAKOWICZ et al., 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011).



Figura 13 – Diagrama de Jablonski

Fonte: GOMES et al., 2019.

As moléculas orgânicas que apresentam uma fluorescência mais intensa possuem elétrons π em sistemas altamente conjugados, como ocorre em moléculas contendo anéis aromáticos fundidos como os HPAs, devido as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia. Normalmente, quanto maior o número de ligações conjugadas na molécula, menor será a transição de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e consequentemente, maior o comprimento de onda de emissão. Por outro lado, a presença de heteroátomos como O, S e N, resulta em transições $n \rightarrow \pi^*$ que podem promover uma mudança no spin do elétron no estado excitado (processo de cruzamento intersistema) e nenhuma fluorescência é observada (DÍAZ-GARCÍA; BADÍA-LAÍÑO, 2018).

O espectrofluorímetro ou fluorímetro é o instrumento utilizado para mensurar a intensidade da fluorescência de uma amostra. O equipamento é constituído basicamente por uma fonte de radiação UV/Vis (lâmpada de xenônio), dois monocromadores (para seleção do λ_{ex} e λ_{em}), compartimento para amostra, detector posicionado perpendicularmente à fonte de radiação e uma unidade para aquisição de dados e análise (Figura 14) (KAROUI; BLECKER, 2011; LAKOWICZ, 2006).



Figura 14 – Componentes básicos de um espectrofluorímetro convencional

Fonte: DÍAZ-GARCÍA; BADÍA-LAÍÑO, 2018.

Geralmente, os dados obtidos na análise são apresentados como espectros de emissão que é mensurado como a luz emitida (fluorescência) em uma ampla faixa de λ após excitação em um λ fixo. O gráfico gerado exibe a intensidade de fluorescência versus a faixa de emissão, em termos de λ (nm) ou número de onda, $\overline{\nu}$ (cm⁻¹). De modo alternativo, o espectro de excitação também pode ser obtido medindo a emissão em λ fixo e mensurando a excitação em uma determinada faixa de λ (LAKOWICZ, 2006).

Topuz e Uyar (2017) estudaram o comportamento de adsorção de cinco HPAs diferentes (PYR, ANT, PHE, FL e FLU), em soluções individuais, por nanopartículas de sílica mesoestruturadas funcionalizadas com ciclodextrina (CDMSNs) e de sílica mesoestruturada (MSNs). As soluções foram analisadas por fluorimetria com faixa de λ_{em} de 250–600 nm. Os espectros de emissão de todas as soluções de HPAs mostraram uma redução na intensidade de emissão após a solução ser tratada com as nanopartículas (Figura 15). A funcionalização das partículas de sílica mesoestruturada com ciclodextrina (CDMSNs) aumentou a capacidade de adsorção dos HPAs (0,3–1,65 mg g⁻¹).

Figura 15 – (a) Espectro de emissão da solução de FLU antes e depois do tratamento com as nanopartículas; (b) Fluorescência emitida pelas soluções de FLU quando expostas a luz UV, antes e depois do tratamento com as nanopartículas



Fonte: Adaptado de TOPUZ; UYAR, 2017.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Vidrarias e objetos

- Balões volumétricos de 10, 100, 250 e 2000 mL
- Bastão de vidro
- Béqueres de vidro de 50, 100, 200, 500 e 1000 mL
- Cubetas de quartzo de 10 mm x 3,5 mL
- Espátula
- Frascos âmbar de 10, 250 e 2000 mL
- Frascos de plástico
- Funil de vidro
- Garra
- Micropipeta de 10–100 μL
- Pinça
- Pipetas Pasteur de vidro
- Pipetas volumétricas de 1 e 20 mL
- Ponteiras de plástico
- Provetas de 10 mL
- Seringas de polipropileno de 1 e 10 mL
- Torneira 3 vias divisoras de plástico
- Tubos de ensaio de vidro com tampa de 10 mL
- Tubos tipo Falcon de 15 mL
- Vidro relógio

3.1.2 Equipamentos

Além das vidrarias tradicionais usadas em laboratório, foram utilizados neste trabalho os equipamentos descritos na Tabela 10.

Modelo Equipamento Marca Localização Lab. de Tecnologia Nova Técnica Agitador Kline NT150 Ambiental (LABTAM) - UERJ Central Analítica Balança analítica Mettler Toledo MS205DU Fernanda Coutinho (5 casas decimais) (CAFC) – UERJ Lab. de Tecnologia **TE-BP-01** Tecnal Ambiental Bomba peristáltica (LABTAM) - UERJ Lab. de Tecnologia Destilador de água Fisatom 534 Ambiental (LABTAM) - UERJ Central Analítica Espectrofotômetro Agilent Cary Eclipse Fernanda Coutinho de fluorescência Technologies (CAFC) – UERJ Lab. de Tecnologia Estufa Quimis Q317B132 Ambiental (LABTAM) – UERJ Incubadora shaker Lab. de Tecnologia com movimento Nova Técnica NT-712 Ambiental orbital (LABTAM) - UERJ Central Analítica Lavadora Ultranique Q5.9/40A Fernanda Coutinho ultrassônica (CAFC) – UERJ Manifold à vácuo Lab. de Tecnologia para SPE com 24 Phenomenex Ambiental vias (LABTAM) – UERJ Central Analítica Sistema de filtração e purificação de água Millipore Gradient A10 Fernanda Coutinho (CAFC) - UERJ Milli-O

Tabela 10 – Lista de equipamentos utilizados neste trabalho

Fonte: O autor, 2022.

3.1.3 Produtos químicos

Os produtos químicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram:

- Água destilada
- Água ultrapura (H₂O Milli-Q, resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C)
- Extran[®] MA 02 Neutro fornecido pela Merck (Darmstadt, Alemanha)
- Fenantreno (PHE) 98,0% fornecido pela Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA) (Nº CAS: 85-01-8)
- Lã de vidro (especial para filtragem) fornecida pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Indaiatuba, São Paulo, Brasil) (Nº CAS: 65997-17-3)
- Metanol (MeOH) 99,9% grau P.A. fornecido pela Biograde (San Francisco, Califórnia, EUA) (Nº CAS: 67-56-1)

3.1.4 Adsorventes

As resinas poliméricas utilizadas neste trabalho formam previamente sintetizadas pelo grupo de pesquisa da prof^a Luciana da Cunha Costa da Universidade do Estado do Rio de Janeiro-Campus Zona Oeste (UERJ-ZO). As condições de síntese das resinas estão descritas na Tabela 11 e suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 16.

Tabela 11 - Condições de reação de síntese das resinas poliméricas reticuladas

	Constituintes	Quantidade	Observações
Fase orgânica			
	Monômeros	0,3 mols	
	AIBN	1 %	Em relação a soma total do número de mols de monômeros
	<i>n</i> -heptano	150 % v/v	Em relação ao volume total de monômeros
Fase aquosa			
	PVA	2 % m/v	Em relação ao volume da fase aquosa

NaCl	3 % m/v
Relação fase orgânica/fase	1/3
aquosa	175

Velocidade de agitação = 200 rpm, temperatura = 80 °C, tempo de polimerização = 24 horas. Tratamento pós-síntese: lavagem com água quente, etanol comercial, acetona e secagem na estufa a 60 °C por 24 horas.

Legenda: AIBN – azobisisobutironitrila; PVA – poli(álcool vinílico). Fonte: O autor, 2022.

Figura 16 - Estrutura molecular das resinas utilizadas nos experimentos





Legenda: CMS – clorometilestireno; DVB – divinilbenzeno; EGDMA – dimetacrilato de etilenoglicol; GMA – metacrilato de glicidila; MAA – ácido metacrílico; Sty – estireno. Fonte: O autor, 2022.

3.2 Métodos

Este trabalho consistiu no estudo da capacidade de adsorção de PHE em água por resinas poliméricas reticuladas previamente sintetizadas com os monômeros CMS, GMA, MAA ou Sty e reticulantes DVB ou EGDMA nas proporções monômero/reticulante (%) de 40/60 e 0/100. Primeiramente foi avaliado a eficiência das resinas na remoção de PHE em soluções aquosas sintéticas. Estas últimas foram quantificadas através da técnica de espectrofluorimetria que foi desenvolvida neste trabalho. Posteriormente, duas resinas que apresentaram boas eficiências de remoção (≥90%) foram selecionadas para o estudo da cinética de adsorção. Por último, dentre as duas resinas selecionadas no estudo cinético, a resina com maior eficiência de remoção de PHE (~100%) foi utilizada para o estudo de adsorção em coluna com fluxo contínuo. A Figura 17 apresenta o organograma das atividades experimentais desenvolvidas.





Os aspectos morfológicos e óptico das amostras foram determinados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) e microscopia óptica, respectivamente. Os grupos funcionais presentes na estrutura das resinas foram identificados pela técnica de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectrometry*). As propriedades térmicas foram estudadas pela técnica de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*). A hidrofobicidade foi avaliada através da determinação do grau de inchamento e do ângulo de contato da água.

3.2.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição do tamanho das partículas das amostras de resina foi determinada utilizando um analisador de tamanho partículas (Malvern, modelo Mastersizer 2000), equipado com uma fonte de luz vermelha (Laser de hélio-neônio) e acoplado ao sistema de dispersão automatizada de amostras (Malvern, modelo Hydro 2000S), ambos localizados no Laboratório de Engenharia de Polimerização (Engepol) (PEQ/COPPE/UFRJ). Este equipamento realiza a medição através do espalhamento da luz, proveniente do laser, quando esta incide sobre as partículas do material a ser analisadas dispersas em água. A faixa de medição utilizada foi de 0,02 a 2000 µm. As amostras foram dispersas em Becker contendo água ultrapura.

Os dados de difração de laser obtidos foram avaliados utilizando os valores da frequência da distribuição de tamanho ($d_{0,1}$, $d_{0,5}$ e $d_{0,9}$). Estes valores referem-se à média dos diâmetros de partículas nos intervalos abaixo de 10, 50 e 90% na curva de distribuição de tamanho (SANTOS et al., 2012; VILLANOVA et al., 2012). O valor de *Span* (Equação 2), que é um indicativo da amplitude da distribuição granulométrica do sistema, também foi utilizado para a caracterização das partículas poliméricas (CHITU; OULAHNA; HEMATI, 2011; EL HAGRASY et al., 2013; SANTOS et al., 2012).

$$Span = \frac{d_{0,9} - d_{0,1}}{d_{0,5}} \tag{2}$$

Onde:

 $d_{0,9}$ = frequência de tamanho de 90% das partículas (µm); $d_{0,5}$ = frequência de tamanho de 50% das partículas (µm); $d_{0,1}$ = frequência de tamanho de 10% das partículas (µm).

3.2.1.2 Análise do aspecto óptico e morfológico

3.2.1.2.1 Microscopia óptica (OM)

As amostras de resinas foram depositadas sobre uma lâmina de vidro e analisadas em relação a sua forma (esfericidade) e sua interação com o feixe de luz (transluscência e opacidade) por meio do microscópio óptico (Nikon, modelo Eclipse E200), localizado no IQ-UERJ, acoplado com câmera fotográfica (BEL, modelo IS500) com uma magnificação de 100x. Para esta análise não foi necessário o tratamento prévio das amostras.

3.2.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia de superfície e distribuição de tamanho das amostras foram caracterizadas pela técnica de SEM utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM-6510LV) localizado no IQ-UERJ. As pérolas poliméricas foram fixadas em pedaços de fita condutora dupla face de carbono sendo estas dispostas em um suporte para análises. Em seguida, as amostras foram recobertas com ouro utilizando um metalizador (Denton Vacuum, modelo Desk V) a fim de aumentar a condutividade elétrica proporcionando um aumento do sinal obtido pelo equipamento. As imagens foram obtidas sob alto vácuo com uma aceleração de voltagem de 15kV e magnificação de 120 até 5000x.

3.2.1.3 Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das resinas pré-sintetizadas foram obtidos utilizando um espectrômetro de infravermelho (PerkinElmer® Frontier FTIR, NIR e FIR, modelo C105496), localizado no IQ-UERJ. As análises foram feitas no modo de transmitância com 4 a 8 varreduras, aplicando a técnica do disco prensado de KBr no preparo das amostras. Foram utilizadas razões de amostra/KBr de 1% m/m. Os espectros foram obtidos na região de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ (Infravermelho médio) e uma resolução de 4,0 cm⁻¹.

3.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica das amostras foi realizada em um analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo Q500) localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ). As amostras foram adicionadas em uma placa de platina que foi aquecida em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL min⁻¹, de 25 a 700 °C a uma velocidade de 10 °C min⁻¹.

3.2.1.5 Determinação do inchamento percentual em solvente

O inchamento percentual em volume dos materiais poliméricos em diversos solventes foi determinado utilizando provetas de 10 cm³ onde foram empacotadas cerca de 3 cm³ de amostra de resina seca. O leito da amostra foi nivelado com auxílio com um bastão de vidro adaptado com uma borracha e em seguida foi feita a leitura do volume inicial (V_i). O solvente foi adicionado lentamente pela parede da proveta até a marca de 10 cm³. Esta por sua vez foi atritada com bastão de vidro a fim de remover bolhas de ar que surgiram após a adição do solvente. Após 24 horas de contato, verificou-se o volume final (V_j). O grau de inchamento (I) foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$I = \frac{(V_f - V_i)}{V_i} .100$$
 (3)

Onde:

I =grau de inchamento (%);

 V_i = volume do leito da amostra seco (cm³);

 V_f = volume do leito da amostra em contato com solvente após 24 horas (cm³).

O procedimento foi realizado com todas as resinas utilizando como solventes água destilada e MetOH.

3.2.1.6 Ângulo de contato

A análise de ângulo de contato ou análise goniométrica tem como objetivo determinar características hidrofóbicas e hidrofílicas presentes em materiais sólidos. Os ângulos de contato entre o fluido e as amostras de resina foram determinados utilizando um goniômetro (Ramé-Hart, modelo NRL A-100-00) localizado no IMA-UFRJ.

Uma gota de água destilada $(1 \ \mu L)$ foi depositada na superfície da amostra e o ângulo formado a partir do contato da gota com a superfície do sólido foi calculado até a completa absorção da água pelo material. As imagens foram capturadas por uma câmera digital acoplada ao equipamento.

O ângulo medido através desta técnica é aquele formado entre a superfície do sólido e uma das tangentes da superfície da gota que passa por qualquer ponto que separa os três estados do sistema (sólido, líquido e gasoso) (SALMORIA; MARTINS; FUCIO, 2013). De acordo com o ângulo de contato formado entre a gota de água e a superfície do sólido, esta última pode ser classificada em quatro tipos: superhidrofílica, hidrofílica, hidrofóbica e superhidrofóbica (Figura 18) (PARVATE; DIXIT; CHATTOPADHYAY, 2020).



Figura 18 – Comportamento de uma gota de água em uma superfície sólida

Legenda: γ_{SL} – tensão interfacial sólido-líquido; γ_{SG} – tensão interfacial sólido-gás; γ_{LG} – tensão interfacial líquido-gás.

Fonte: Adaptado de HIMMA et al., 2019.

3.2.2 Limpeza do material

As vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente lavadas com água corrente, água destilada e detergente comum em abundância e posteriormente, lavadas em uma solução de Extran neutro durante 24 horas a fim de eliminar qualquer tipo de resíduo orgânico. Em seguida, o material foi exaustivamente enxaguado com água corrente e finalmente água destilada.

Após a etapa de lavagem, as vidrarias foram secas na estufa, a aproximadamente 115 °C, com exceção das vidrarias volumétricas que foram secas em temperatura ambiente e devidamente armazenadas. As cubetas de quartzo utilizadas no espectrofluorímetro foram lavadas antes e após cada análise, com uma solução de Extran 5% neutro diluído em água destilada e em seguida, foram secas em temperatura ambiente.

3.2.3 Preparo das soluções analíticas

A solução padrão estoque foi preparada a partir da dissolução de PHE sólido em 10 ou 250 mL de MetOH grau P.A. obtendo-se uma solução com concentração de 100 mg L^{-1} . O balão volumétrico foi colocado em banho ultrassom durante 20 minutos até a completa dissolução do sólido. Após este tempo, a solução estoque foi transferida para um frasco âmbar e armazenada sob refrigeração.
A partir da solução padrão estoque de PHE (100 mg L^{-1}), foram preparadas soluções de trabalho na concentração final de 1,0 mg L^{-1} utilizando água ultrapura como diluente. Após o preparo, as soluções de trabalho foram transferidas para frascos âmbar e armazenadas ao abrigo da luz.

3.2.4 Definição das condições de análise e quantificação por espectrofluorimetria

As soluções aquosas de PHE foram quantificadas utilizando o espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse da Agilent Technologies, equipado com uma lâmpada de xenônio, onde o comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) foi de 250 nm e o intervalo definido para a obtenção dos espectros de emissão foi de 320–500 nm. O comprimento de onda de emissão (λ_{em}) de 364 nm foi escolhido na leitura da intensidade do sinal para PHE, de acordo com os dados descritos por (BERLMAN, 1971).

As leituras foram realizadas em um *desktop* contendo o software *Scan*, do pacote Cary WinFLR v1.2, fornecido pela Agilent Technologies junto com o equipamento. Os dados obtidos foram salvos na extensão .csv e posteriormente foram processados no software OriginPro 2021 a fim de se obter os gráficos dos espectros de emissão. Na Tabela 12 estão descritas, de forma resumida, as condições utilizadas nas análises por espectrofluorimetria.

Parâmetros	Condições operacionais
Modo de obtenção de dados	Fluorescência
Modo de varredura	Emissão
Modo do eixo X	λ (nm)
$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	250/364 nm
Intervalo de λ para obtenção dos espectros de emissão	320–500 nm
Largura da fenda de excitação	10 nm
Largura da fenda de emissão	2,5 nm

Tabela 12 – Condições de análise por espectrofluorimetria utilizadas neste trabalho para obtenção dos espectros de emissão do PHE

Velocidade de varredura	600 nm min ⁻¹
Tempo médio	0,1000 s
Intervalo de dados	1,0000 nm
Filtro de excitação	Auto
Filtro de emissão	Open
Voltagem do detector PMT	600 V

Legenda: λ - Comprimento de onda; PMT - Tubo fotomultiplicador. Fonte: O autor, 2022.

3.2.5 Determinação das figuras de mérito para o método analítico

3.2.5.1 Curva analítica e linearidade

A linearidade está relacionada com a capacidade de um determinado método analítico fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração de um analito em questão, dentro de uma determinada faixa de aplicação (RIBANI et al., 2004). A relação matemática entre o sinal instrumental medido (área, altura ou intensidade do pico) e a concentração (ou massa) do(s) analito(s) é determinada experimentalmente e expressa como uma equação de reta denominada curva analítica (BARROS NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002).

Para verificar a linearidade do método desenvolvido para este trabalho, foi construída uma curva analítica para o PHE. No procedimento, foram pipetadas alíquotas da solução padrão estoque de PHE (100 mg L⁻¹) e transferidas para balões volumétricos de 10 mL. Em seguida, os balões foram avolumados com água ultrapura obtendo-se soluções padrões diluídas com concentrações finais na faixa de 0 a 1,0 mg L⁻¹. Os cálculos realizados para o preparo das diluições estão descritos na Tabela 13, mostrada a seguir.

1 1 1 1 D	1 1 ~	1~ 1	1/
apela 13 – Preparo (198 SUILCOPS	nadroes lisados	na curva analifica
		pauloes asauos	na cui va anannica

Concentração das soluções padrões (mg L ⁻¹)	Volume da solução estoque (mL)	Volume de água ultrapura (mL)	Volume final (mL)
---	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------

0	0	10,00	10,00
0,2	0,02	9,98	10,00
0,4	0,04	9,96	10,00
0,6	0,06	9,94	10,00
0,8	0,08	9,92	10,00
1,0	0,10	9,90	10,00

Fonte: O autor, 2022.

O procedimento foi realizado em triplicata para cada nível de concentração. Após o preparo das soluções, uma alíquota de aproximadamente 3 mL de cada solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e analisada no espectrofluorímetro, de acordo com as condições de análise predefinidas no item 3.2.4. Os valores de intensidade no λ_{em} de 364 nm foram utilizados para construção do gráfico da curva analítica.

A estimativa dos coeficientes da curva foi efetuada através da regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados ordinários. Além dos coeficientes de regressão a e b, também foi possível calcular, a partir dos pontos experimentais, os coeficientes de correlação e determinação $r e R^2$, respectivamente. O estudo estatístico completo sobre a linearidade do método recomendado pela guia DOQ-CGCRE-008 do INMETRO, foi realizada através da extensão Action Stat acompanhada do software Microsoft Excel do pacote Office 2016.

3.2.5.2 Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD)

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser mensurada com precisão e exatidão aceitáveis, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI et al., 2004). Utilizando a abordagem de estimativa a partir da curva analítica, o LQ pode ser calculado através da Equação 4:

$$LQ = 10 \cdot \frac{DP}{a}$$
(4)

Onde:

DP = desvio padrão da resposta do branco;

a = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser mensurada, porém, não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI et al., 2004). Utilizando a abordagem de estimativa a partir da curva analítica, o LD pode ser calculado através da Equação 5:

$$LD = 3.3 \cdot \frac{DP}{a}$$
(5)

Onde:

DP = desvio padrão da resposta do branco;

a = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

Desta forma, o LQ e LD foram calculados considerando o ponto de menor nível de concentração $(0,2 \text{ mg L}^{-1})$ da curva analítica validada (em função de exatidão e precisão), obtida com as amostras aquosas de PHE.

3.2.6 Pré-tratamento para ativação e/ou limpeza das resinas

As resinas poliméricas, em sua grande parte, são constituídas por materiais hidrofóbicos sendo necessário a adoção de um procedimento de pré-tratamento antes de serem inseridas em ambientes aquosos. O pré-tratamento na maioria das vezes, consiste na imersão das resinas em solvente polar como acetona ou MetOH e em água a fim de remover os resíduos pós-síntese que tornam as soluções aquosas turvas, deslocar o ar dos poros, ativar os sítios de adsorção e melhorar o desempenho de sua atividade em meio aquoso (YANG, 2003).

O procedimento de pré-tratamento adotado neste estudo consistiu primeiramente, no empacotamento das resinas utilizadas nos ensaios em colunas de polipropileno (seringas) de 10 mL, conectadas no dispositivo Manifold acoplado à uma bomba de vácuo para filtração (Figura 19). Posteriormente, com a bomba de vácuo ativada, foi percolado nas colunas, 10 mL de MetOH seguido por 10 mL de água destilada. Após a percolação dos solventes, a bomba de

vácuo foi mantida ativada por aproximadamente uns 5 minutos para remoção máxima de água residual. Por fim, as resinas foram deixadas secando por 24 horas na capela e no dia seguinte, foram transferidas para recipientes de plásticos e armazenados em um local seco.

Figura 19 – Esquema do pré-tratamento das resinas: (a) Empacotamento da coluna; (b) Coluna conectada ao Manifold para filtração



Fonte: O autor, 2022.

3.2.7 Ensaios preliminares de adsorção

Os ensaios preliminares de adsorção foram realizados a fim de verificar a viabilidade e efetividade da remoção de PHE utilizando como adsorventes, resinas poliméricas reticuladas com estruturas, polaridades e propriedades morfológicas diferentes. A partir da seleção da(s) melhor(es) resina(s), serão realizados os estudos de adsorção em coluna (fluxo contínuo) e cinética de adsorção.

Os experimentos foram realizados em batelada, a partir da dispersão de 15 mg das resinas em tubos de ensaio contendo 5 mL da solução de PHE (1,0 mg L⁻¹). Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador do tipo kline e deixados sob agitação mecânica durante 30 minutos, à temperatura ambiente. Após o processo, uma alíquota de 3 mL da solução de cada resina foi transferida para cubeta de quartzo para ser analisada individualmente no espectrofluorímetro, junto com a solução padrão e água ultrapura (branco). As análises foram feitas em triplicata. O esquema do procedimento é ilustrado na Figura 20.

Solução de PHE Resina V = 5 mL $C_0 = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Resina m = 15 mg Agitação, t = 30 min Agitação, t = 30 minEspectrofluorímetro -3 mL $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 250/364 \text{ nm}$

Figura 20 – Ilustração do teste para avaliação da eficiência de remoção das resinas

Legenda: V-volume de solução; C_0 -concentração da solução; m-massa de adsorvente; t-tempo de agitação; λ_{ex} -comprimento de onda de excitação; λ_{em} -comprimento de onda de emissão. Fonte: O autor, 2022.

A partir dos valores intensidade das soluções das amostras e da solução padrão foram obtidas as concentrações de PHE em solução, antes e depois dos ensaios de adsorção, utilizando a curva de calibração previamente validada. Os desempenhos das resinas foram avaliados através do cálculo de eficiência de remoção (R), de acordo com a Equação 6.

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \tag{6}$$

Onde:

R = eficiência de remoção (%);

 C_i = concentração inicial do adsorvato em solução (mg L⁻¹);

 C_f = concentração final do adsorvato em solução (mg L⁻¹).

3.2.8 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética do processo de adsorção de PHE pelas resinas poliméricas reticuladas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) foi conduzido por meio de experimentos em batelada. Para esta etapa do trabalho, foram preparados dezesseis tubos do tipo Falcon contendo 15 mg de resina e, em seguida, adicionou-se 5 mL de solução de PHE a uma concentração de $1,0 \text{ mg } \text{L}^{-1}$. Os tubos foram agitados mecanicamente em uma incubadora shaker a uma rotação

de 200 rpm e temperatura de 25 °C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo prédeterminados (1 a 10, 30, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos). Uma alíquota de aproximadamente 3 mL de cada amostra foi filtrada com lã de vidro e quantificada por espectrofluorimetria para a determinação da concentração de PHE.

Os experimentos foram realizados em duplicata para cada resina estudada e as alíquotas das soluções foram analisadas três vezes seguidas no espectrofluorímetro. Os dados obtidos nos ensaios foram aplicados nos modelos cinéticos apresentados na Tabela 14.

Modelo cinético	Equação linear	Parâmetros	
Modelos reacionais			
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1 = -a$ $q_e = e^b$	
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$k_2 = a^2/b$ $q_e = 1/a$	
Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	$\beta = 1/a$ $\alpha = e^{(b/a - \ln \beta)}$	
Modelos difusionais			
Difusão externa	$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V}t$	$k_f = -a/(A/V)$	
Difusão intrapartícula (Weber-Morris)	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	$k_{id} = a$	
Difusão intrapartícula (Urano-Tachikawa)	$-\log\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] = \left(\frac{4\pi^2 D_i}{2,3d^2}\right)t$	$D_i = 2, 3.d^2.a/4.\pi^2$	
Parâmetros			

Tabela 14 - Modelos cinéticos adotados neste trabalho

 q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); q_t = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, no tempo t (mg g⁻¹); k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); t = tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (min); k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹); α = taxa de adsorção inicial (mg g⁻¹ min⁻¹); β = constante de dessorção (mg g⁻¹); k_{id} = constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-0,5}); C = espessura do filme líquido (mg g⁻¹); d = diâmetro médio das partículas de adsorvente (m); D_i = coeficiente de difusão no sólido (m² s⁻¹); C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹); C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg L⁻¹); k_f = coeficiente de transferência de massa através do filme (m min⁻¹); A = área específica do adsorvente (m² g⁻¹); V = volume de solução (L); m = quantidade de adsorvente (g cm⁻³); ρ = densidade aparente do adsorvente (g cm⁻³); d = diâmetro médio de partícula (μ m); a – coeficiente angular.

Fonte: O autor, 2022.

3.2.9 Estudo de adsorção em coluna com leito fixo (fluxo contínuo)

Nesta etapa do estudo foi utilizada uma coluna (seringa) de polipropileno (0,47 cm de diâmetro interno e 7,53 cm de comprimento) empacotada com 15 mg (~0,07 cm³) de resina poli(DVB). A Figura 21 mostra o esquema de montagem da coluna. O leito foi devidamente fixado e firmemente envolto com lã de vidro. A bomba peristáltica foi acoplada à entrada superior da coluna a fim de regular a vazão.

Inicialmente a coluna foi condicionada com 10 mL de MetOH grau P.A. seguido por 10 mL de água destilada em um fluxo de 1 mL min⁻¹. Em seguida, soluções de PHE a uma concentração de 1,0 mg L⁻¹ (previamente quantificada) foram bombeadas através da coluna a um fluxo de aproximadamente 10 mL min⁻¹. Foram coletadas alíquotas de 5, 10, 50, 100, 200, 500 e 1000 mL em determinados intervalos de tempo. O fluxo se manteve constante até o final do processo. As alíquotas das soluções coletadas foram transferidas para cubetas de quartzo e analisadas três vezes no espectrofluorímetro. A concentração de PHE foi obtida a partir da curva de calibração obtida no item 3.2.5.1. O experimento foi interrompido quando a concentração de PHE na solução que saía da coluna se manteve constante.

solução de PHE coluna c

Figura 21 – (a) Equipamento para experimento de adsorção em coluna com leito fixo; (b) Coluna empacotada com resina de poli(DVB) utilizada no experimento

Fonte: O autor, 2022.

A curva de ruptura foi obtida plotando a razão da concentração de PHE na solução de saída/entrada (C/C_0) versus o volume de solução que passou pela coluna. Os dados obtidos através desta da curva de ruptura foram utilizados para calcular a capacidade de trabalho de adsorção (C_{trab}) descrita pela Equação 7 (WOŁOWICZ; HUBICKI, 2010, 2011).

$$C_{trab} = \frac{V_p \cdot C_0}{V_j} \tag{7}$$

Onde:

 C_{trab} = capacidade de trabalho de adsorção (g cm⁻³); V_p = volume de solução que sai da coluna até o ponto de saturação (cm³); C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg dm⁻³); V_j = volume de adsorvente na coluna (cm³).

A capacidade total de adsorção (C_{total}) foi calculada através da Equação 8 (WOŁOWICZ; HUBICKI, 2010).

$$C_{total} = \frac{U \cdot C_0}{V_j} \tag{8}$$

Onde:

 C_{total} = capacidade total de adsorção (g cm⁻³); U = volume de efluente quando C/C_0 = 0,5 (cm³); C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg dm⁻³); V_j = volume de adsorvente na coluna (cm³).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização físico-química das resinas

4.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

A análise do tamanho de partículas permitiu obter as distribuições médias em volume, os respectivos valores percentuais ($d_{0,1}$, $d_{0,5}$ e $d_{0,9}$) e a amplitude da distribuição granulométrica (*Span*). Estes resultados estão descritos na Tabela 15. De modo geral, analisando as curvas de distribuição em relação ao volume (Figura 22), nota-se que as amostras apresentaram distribuições unimodais (presença de apenas um pico) e distribuições polimodais (presença de mais de um pico) (MENDEZ TORRECILLAS; HALBERT; LAMPROU, 2017).

Figura 22 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as resinas: (a) reticuladas com DVB; (b) reticuladas com EGDMA



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 15 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras de resinas

Amostra $d_{0,1}$ $d_{0,5}$ $d_{0,9}$ (µm) (µm) (µm)	Span
--	------

Poli(DVB)	3,588	59,299	166,713	2,8
Poli(CMS/DVB)	8,234	47,148	132,819	2,6
Poli(GMA/DVB)	15,815	66,702	452,865	6,6
Poli(MAA/DVB)	19,453	87,446	206,066	2,1
Poli(Sty/DVB)	96,290	284,772	629,606	1,9
Poli(EGDMA)	24,580	134,671	335,659	2,3
Poli(CMS/EGDMA)	8,236	104,132	370,157	3,5
Poli(GMA/EGDMA)	13,417	77,617	222,743	2,7
Poli(MAA/EGDMA)	9,693	201,613	451,408	2,2
Poli(Sty/EGDMA)	27,787	102,652	334,690	3,0

Legenda: $d_{0,1}$ – frequência de tamanho de 10% das partículas (µm); $d_{0,5}$ – frequência de tamanho de 50% das partículas (µm); $d_{0,9}$ – frequência de tamanho de 10% das partículas (µm); *Span* – amplitude da distribuição granulométrica. Fonte: O autor, 2022.

O tamanho das pérolas poliméricas das resinas pré-sintetizadas utilizadas neste trabalho variaram dentro da faixa 3–700 μm encontrando-se em concordância com a literatura uma vez que, a técnica utilizada para o preparo foi a polimerização em suspensão aquosa (MANE; PONRATHNAM; CHAVAN, 2014).

Ao avaliar tamanho médio das partículas ($d_{0,5}$) das resinas reticuladas com o monômero DVB, observa-se que o maior valor obtido foi de 284,772 µm para a resina de poli(Sty/DVB). Além disso, esta resina apresentou uma distribuição de partícula mais homogênea tendo em vista que seu valor de *Span* registrado para esta resina foi baixo. Este fato está associado ao caráter apolar do monômero de Sty.

Este mesmo fenômeno ocorre nas resinas reticuladas com EGDMA. Porém, a inserção de um monômero polar contribuiu para a formação de partículas poliméricas com tamanhos médios de partículas maiores e uma distribuição mais homogênea. Dente os monômeros de CMS, GMA e MAA, este último apresenta o caráter mais apolar. Este fato pode ser justificado a partir da análise dos parâmetros de solubilidade (δ) de Hansen (HANSEN, 2007). Esses parâmetros representam as contribuições das forças de dispersão (δ_D), forças dipolo-dipolo (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H) existentes entre moléculas dos compostos.

A Tabela 16 apresenta valores de δ para o divinilbenzeno (DVB), metacrilato de glicidila (GMA) e estireno (Sty). Os valores do diacetato de etilenoglicol (EGDA) e cloroestireno (CES) foram introduzidos como substitutos, respectivamente, para o dimetacrilato

de etilenoglicol (EGDMA) e o clorometilestireno (CMS) devido à similaridade entre as estruturas.

Tabela 16 – Parâmetros	de solubilidade para	o meio, adsorvato	e os monômeros	presentes
nas estruturas dos adsorv	ventes			

Composto/ Abreviação	Estrutura molecular	δ _D (MPa) ^{1/2}	δ _P (MPa) ^{1/2}	δ _H (MPa) ^{1/2}	$\frac{\delta_t}{(MPa)^{1/2}}$
Divinilbenzeno (DVB)		18,6	1,0	7,0	19,9
Diacetato de etilenoglicol (EGDA)		16,2	4,7	9,8	19,5
Cloroestireno (CES)	CI	18,7	4,3	3,9	19,6
Metacrilato de glicidila (GMA)		16,3	8,5	5,7	19,2
Ácido metacrílico (MAA)	ОН	15,8	2,8	10,2	19,0
Estireno (Sty)		18,6	1,0	4,1	19,1

Legenda: δ_D – componente de dispersão; δ_P – componente de polaridade; δ_H – componente de ligação de hidrogênio; δ_t – parâmetro de solubilidade total de Hansen. Fonte: O autor, 2022.

O caráter polar dos monômeros se deve a maior contribuição de $\delta_P e \delta_H$. As moléculas de MAA apresentam uma contribuição de ligação de hidrogênio maior ($\delta_H = 10,2$) bem como o reticulante EGDA (substituto ao EGDMA) ($\delta_H = 9,8$). Ao analisar este grupo de resinas, a poli(MAA/EGDMA) apresentou maior valor de tamanho médio de partícula ($d_{0,5}=201,613 \mu m$) e uma distribuição mais homogênea (*Span* = 2,2). Comparando as resinas com mesmo monômero e reticulantes diferentes, nota-se de modo geral que a maioria das resinas reticuladas com EGDMA

apresentaram um valor de $d_{0,5}$ maior que as resinas contendo DVB. A distribuição de tamanho de partículas pode ser explicada também pela formação da estrutura porosa dos polímeros.

Segundo Okay (2000b), os aglomerados de partículas de vários tamanhos dentro dos copolímeros porosos são responsáveis por essa ampla distribuição de tamanho dos poros. Nos copolímeros reticulados, o processo de formação da estrutura porosa pode ser dividido em três estágios: (I) formação de núcleos, não porosos, que constituem as regiões altamente reticuladas da rede polimérica, (II) aglomeração dos núcleos formando as microesferas e (III) aglomeração dos domínios das microesferas. Os núcleos são formados por reações de ciclização durante os estágios iniciais da polimerização em que as cadeias poliméricas em crescimento são mais ricas em unidades DVB, neste caso no polímero de poli(Sty/DVB). A aglomeração dos núcleos compactos formados levam a microesferas com distribuição de tamanho relativamente ampla. Estas microesferas resultam na formação da estrutura final da rede polimérica.

O tamanho e a capacidade de expansão dos núcleos dependem de alguns parâmetros de síntese. Neste trabalho, a composição monomérica sofreu variação. Observa-se que as resinas reticuladas com DVB (reticulante hidrofóbico) apresentaram uma distribuição de tamanho homogênea e partículas com tamanhos menores quando comparadas com aos polímeros reticulados com EGDMA (hidrofílico). Além disso, as resinas contendo o reticulante DVB e/ou os monômeros Sty, CMS ou GMA apresentaram partículas poliméricas com tamanhos menores, mais compactas devido à elevada reatividade das insaturações frente ao iniciador radical livre.

4.1.2 Análise do aspecto óptico e morfológico

As Figuras 23 e 24 apresentam as micrografías das resinas poliméricas previamente sintetizadas. A maioria das pérolas dos materiais poliméricos apresentaram formatos esféricos e aspecto leitoso (opaco) indicando que se trata de resinas porosas. Algumas resinas como a poli(GMA/DVB), poli(MAA/DVB), poli(EGDMA) e poli(MAA/EGDMA) apresentaram partículas não esféricas devido a afinidade destes monômeros pela fase aquosa durante o processo de síntese. O aumento na proporção do reticulante durante a síntese promove o aumento da porosidade e a opacidade das resinas (COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006).

As resinas de poli(DVB) e poli(EGDMA) sintetizadas com 100% em mols de reticulante apresentam uma opacidade maior quando comparada as demais que apresentam uma proporção de 40/60% (monômero/reticulante) na composição. Uma estrutura muito porosa (heterogênea)

promove um espalhamento da luz após a passagem da mesma pelos grânulos do polímero resultando em uma aparência opaca (AVERSA et al., 2014; RIQUEZA et al., 2004).

Figura 23 – Micrografias das resinas poliméricas: (a) Poli(DVB); (b) Poli(CMS/DVB); (c) Poli(GMA/DVB); (d) Poli(MAA/DVB); (e) Poli(Sty/DVB)



Fonte: O autor, 2022.

Figura 24 – Micrografias das resinas poliméricas: (a) Poli(EGDMA); (b) Poli(CMS/EGDMA); (c) Poli(GMA/EGDMA); (d) Poli(MAA/EGDMA); (e) Poli(Sty/EGDMA)



Fonte: O autor, 2022.

Através da técnica de SEM é possível observar a distribuição de tamanho e microesferas agregadas à superfície das pérolas dos copolímeros. Além disso, a técnica possibilita a avaliação de vários aspectos como a textura (superfície interna e externa), porosidade, rugosidade e integridade física do material. De modo geral, quanto maior a irregularidade (rugosidade) da superfície externa e heterogeneidade da estrutura interna, maior será a porosidade da estrutura do copolímero (RIQUEZA et al., 2004).

As Tabelas 17 e 18 apresentam as micrografías das resinas pré-sintetizadas com a magnificação de 120 e 5000x. Ao analisar as imagens é possível observar que a maioria dos polímeros apresentaram partículas com formatos esféricos e outros não comprovando os resultados da microscopia óptica.

Resina	Magnificação de 120x	Magnificação de 5000x
Poli(DVB)	SEI 154V WD11mm 5320 x120 100µm 27 Jul 2022	SEI 154V WD11mm SS20 x8.000 Sµm 10 UERJ 0003 27 Jul 2022
Poli(CMS/DVB)	SEI 15kV 1002m 5520 k120 100m 27.04222	SEI 15kV WD11mm 5520 x5.000 5µm
Poli(GMA/DVB)	SEI 164.V WOVING 5520 K102 DUME 27 JUL 2022	SEI 164V WDmm 5520 x6.00 5µm 000 EX

Tabela 17 - Micrografias da SEM das resinas utilizadas no estudo e reticuladas com DVB



Fonte: O autor, 2022.

Resina	Magnificação de 120x	Magnificação de 5000x
Poli(EGDMA)	SEL 154V WD10mm SS 120 100m 20-Jul 2022	SEI 164V WD10mm 5520 x10.000 1/m 10 UERJ 2010 2012
Poli(CMS/EGDMA)	SEL 55AV WD9mm S520 X120 100Lm	SEI 154V WO9mm \$520 x5.000 5µm IQ UERJ D011 27 Jul 2022
Poli(GMA/EGDMA)	SEL 154V WD417677 5520 X120 100177 27/01/2022	SEI 154V WD11mm SS20 x5.000 5µm IQ UERJ 2022

Tabela 18 - Micrografias da SEM das resinas utilizadas no estudo e reticuladas com EGDMA



Fonte: O autor, 2022.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A partir da técnica de FTIR foi possível identificar a presença dos monômeros e reticulantes nas resinas pré-sintetizadas. As Figuras 25 e 26 são apresentados os espectros de absorção das resinas reticuladas com os monômeros de DVB e EGDMA, respectivamente.

A presença do DVB nas resinas preparadas com este monômero (Figura 25) pôde ser confirmada pela presença das bandas na região de 3100–3000 cm⁻¹ do espectro que correspondem ao estiramento da ligação C–H de aromático. As bandas na região 3000–2800 cm⁻¹ estão relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C–H característico de grupos alifáticos. A formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas devido a presença do DVB, é justificada pela redução de intensidade das bandas nas regiões de 3085, 1630, 989 e 903 cm⁻¹ associadas a grupos vinis pendentes (CHAIYASAT et al., 2011; HUBBARD; FINCH; DARLING, 1998; MCNAMARA et al., 1994; PETRUCZOK; YANG; GLEASON, 2013; WIBERLEY; BUNCE; BAUER, 1960). O estiramento da ligação C=C característica de aromáticos é representado pelas bandas em 1604, 1511 e 1448 cm⁻¹ (NYHUS; HAGEN; BERGE, 2000; PETRUCZOK; YANG; GLEASON, 2013). A presença dos isômeros de DVB pode ser comprovada pelas bandas que representa a deformação da ligação C–H fora do plano de anéis aromáticos na região 839 cm⁻¹ (*m*-DVB) e em 710 e 798 cm⁻¹ (*p*-DVB) (NYHUS; HAGEN; BERGE, 2000).

No espectro referente a resina de poli(CMS/DVB), pode ser observada a presença do comonômero CMS, justificada pelas bandas nas regiões de 1266 e 678 cm⁻¹, correspondendo respectivamente a deformação da ligação C–H e estiramento da ligação C–Cl do grupo –CH₂Cl (CHEN et al., 2011; CYGANOWSKI; DZIMITROWICZ, 2022; HUANG et al., 2008; ZHANG et al., 2011).



Figura 25 – Espectro de FTIR das resinas: (a) Poli(DVB); (b) Poli(CMS/DVB); (c) Poli(GMA/DVB); (d) Poli(MAA/DVB); (e) Poli(Sty/DVB)

Fonte: O autor, 2022.

A banda larga presente na região de 3437 cm⁻¹ no espectro da resina de poli(GMA/DVB) representa o estiramento da ligação O–H que corresponde estabelecimento de ligação de hidrogênio entre carbonila de éster ou oxigênio do anel epóxido com moléculas de água

(umidade). Outras bandas que confirmam a presença deste monômero estão em 1729 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento da ligação C=O do grupo acrilato. A presença do GMA também pode ser confirmada por bandas característica do grupo epóxi em 1256 cm⁻¹ que corresponde a estiramento e contração do anel, 950–810 cm⁻¹ que envolve o estiramento da ligação C–C e contração da ligação C–O (deformação assimétrica do anel) e em 3050–2990 cm⁻¹ que representa o estiramento C–H (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, 2005).

Na resina de poli(MAA/DVB), a presença do monômero MAA é caracterizada pelas bandas adicionas nas regiões de 3443 e 1702 cm⁻¹ que representam, respectivamente, o estiramento da ligação O–H e o estiramento da ligação C=O, característicos do grupo carboxila (LI et al., 2015; MUJAHID ALI et al., 2020; WANG et al., 2016a).

A presença de uma banda em 761 cm⁻¹ no espectro da resina de poli(Sty/DVB) representada pela deformação angular da ligação C–H em aromáticos é característica de anéis aromáticos monossubistituídos, o que indica a presença do monômero Sty na estrutura do polímero (CASTANHARO et al., 2012; ZIPPI; KABALKA, 1996).

Nos espectros das resinas reticuladas com EGDMA (Figura 26), a presença deste monômero foi confirmada pelas bandas de estiramento da ligação C=O e da ligação C–O atribuídas ao grupo éster nas regiões de 1729 e 1159 cm⁻¹, respectivamente. A redução na intensidade de bandas próximas a 1638 e 943 cm⁻¹, características de grupos vinil pendentes, indicam a formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas (HUANG; BAKER; BRUENING, 2001; JIAO et al., 2016). A presença da banda na região próxima a 1453 cm⁻¹ está relacionada com a deformação angular da ligação C–H em grupos metileno, característica do grupo espaçador etileno glicol (–OCH₂CH₂O–) (SURAPONG; BURAKHAM, 2021; WANG et al., 2020b). As bandas compreendidas na região 3000–2900 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C–H característico de grupos alifáticos (GAO et al., 2016; SEGATELLI et al., 2010).

No espectro da resina de poli(CMS/EGDMA), pôde ser observada a presença do comonômero CMS pelo surgimento de bandas adicionais em 1267 e 676 cm⁻¹ características da deformação da ligação C–H e estiramento da ligação C–Cl do grupo –CH₂Cl ligado ao anel aromático (GAO et al., 2016; KAVAKLI et al., 2002; KAVAKLI; ALI TUNCEL; SALIH, 2003; KAVAKLI; TUNCEL; SALIH, 2005; MEISCHL et al., 2018).

A banda larga na região de 3437 cm⁻¹ do espectro da resina de poli(GMA/EGDMA) refere-se ao estiramento da ligação O–H correspondente a formação da ligação de hidrogênio entre carbonila de éster ou oxigênio do anel epóxido com moléculas de água (umidade). A banda em 1729 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C=O do grupo acrilato indicando a

presença do monômero GMA que também pode ser confirmada pelas bandas em 1260 cm⁻¹ que corresponde a estiramento e contração do anel, em 950–810 cm⁻¹ que envolve o estiramento da ligação C–C e contração da ligação C–O (deformação assimétrica do anel) e em 3050–2990 cm⁻¹ que representa o estiramento C–H do anel epóxido (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, 2005).

Figura 26 – Espectro de FTIR das resinas: (a) Poli(EGDMA); (b) Poli(CMS/EGDMA); (c) Poli(GMA/EGDMA); (d) Poli(MAA/EGDMA); (e) Poli(Sty/EGDMA)



Fonte: O autor, 2022.

Na resina de poli(MAA/EGDMA), a banda larga em 3441 cm⁻¹ e duas estreitas em 1473 e 1390 cm⁻¹ correspondentes ao grupo hidroxila e metila características de éster justificam a presença do monômero de MAA no polímero (PARK et al., 2015).

A presença do monômero de Sty na resina de poli(Sty/EGDMA) pôde ser confirmada pelas bandas em 1605, 1511 e 1454 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento da ligação C=C característica de aromáticos. Além disso, a banda em 710 cm⁻¹ é característica de anéis aromáticos monossubstituídos o que confirma a presença do Sty no polímero (CASTANHARO et al., 2012).

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As resinas poliméricas pré-sintetizadas utilizadas neste trabalho foram avaliadas através da análise termogravimétrica com o objetivo de verificar a variação de massa das amostras, em função da temperatura e tempo, quando elas são submetidas a uma programação de temperatura controlada. Deste modo, o comportamento térmico dos materiais poliméricos foi estudado a fim de se obter os estágios de decomposição do evento térmico, temperatura de início (T_{onset}) e temperatura de degradação máxima (T_{max}) de cada estágio. As curvas termogravimétricas (TG) das resinas reticuladas com DVB e EGDMA e suas respectivas derivadas (DTG) são apresentadas na Figura 27 e os resultados na Tabela 19.

Figura 27 – Curvas de (a) TG e (b) DTG para as resinas reticuladas com DVB e (c) TG e (d) DTG para as resinas reticuladas com EGDMA





Tabela 19 - Dados da decomposição térmica dos polímeros utilizados neste trabalho

	Estágios de decomposição								
Amostras	1° Es	stágio	2° Es	2° Estágio		3° Estágio			
	Tonset (°C)	T _{max} (°C)	Tonset (°C)	T _{max} (°C)	Tonset (°C)	T _{max} (°C)	massa (%)		
Poli(DVB)	411,39	439,07	_	_	_	_	91,92		
Poli(CMS/DVB)	103,57	131,53	405,24	438,27	_	_	88,92		
Poli(GMA/DVB)	_	349,72	376,96	431,20	_	_	96,66		
Poli(MAA/DVB)	290,83	326,26	412,59	434,53	_	_	92,81		
Poli(Sty/DVB)	398,24	426,31	_	_	_	_	100,00		
Poli(EGDMA)	235,72	264,25	316,80	342,42	384,67	391,18	99,70		
Poli(CMS/EGDMA)	341,88	375,34	405,12	416,68	_	_	96,03		
Poli(GMA/EGDMA)	280,84	325,13	391,25	406,81	_	_	99,90		
Poli(MAA/EGDMA)	314,73	342,27	407,07	428,02	_	_	96,54		
Poli(Sty/EGDMA)	349,97	398,50	_	_	_	_	98,65		

Fonte: O autor, 2022.

De modo geral, ao analisar as curvas de TG (Figura 27a e 27c) observa-se que a maioria das resinas são resistentes à decomposição térmica, uma vez que os termogramas se apresentaram constantes até temperaturas próximas ou superiores a 300 °C. Nota-se também que, os gráficos de DTG dos polímeros apresentam um, dois ou três picos indicando que o processo de decomposição ocorre em uma, duas ou três etapas, respectivamente.

As curvas de DTG para as resinas reticuladas com DVB (Figura 27b) apresentaram um ou dois picos indicando que o processo de degradação térmica ocorreu em uma ou duas etapas. A elevada temperatura do início do processo de degradação térmica (Tonset >370 °C) destes polímeros indicam que eles são altamente reticulados (BOGUSLAVSKY; MARGEL, 2008; FORMIGA et al., 2013; PICCAGLIA NETO et al., 2018; VOROTYNTSEV et al., 2018a; WEI et al., 2017). Dentre este grupo de resinas, a poli(DVB) e poli(Sty/DVB) apresentaram apenas um estágio de degradação, com T_{onset} = 411,39 e 398,24 °C, respectivamente. A poli(DVB) registrou o maior valor de temperatura máxima ($T_{max} = 439,07$ °C). Esta por sua vez apresenta um teor de 100% em mols de DVB enquanto as demais apresentam apenas 60%. O aumento da quantidade de DVB fornece uma maior quantidade de ligações cruzadas entre cadeias polimérica e consequentemente aumenta a estabilidade térmica do polímero (PRASETYA et al., 2020). Por outro lado, verificouse que as resinas de poli(GMAS/DVB), poli(CMS/DVB) e poli(MAA/DVB) apresentaram dois estágios de degradação. A primeira etapa de decomposição destas resinas compreende a perda do anel epóxido (T_{max} = 349,72 °C), ligação de -CH₂Cl (T_{max} = 349,72 °C) e descarboxilação (T_{max} = 326,26 °C), respectivamente. O segundo estágio corresponde a degradação da cadeia polimérica como um todo (GUO et al., 2021; JIN et al., 2009; VOROTYNTSEV et al., 2018b).

Ao analisar as curvas de DTG das resinas reticuladas com EGDMA (Figura 27d) nota-se que o processo de decomposição térmica destes polímeros ocorre em uma ou mais etapas. Na degradação da resina de poli(EGDMA), a primeira etapa ocorre com a evaporação da água absorvida no copolímero. A segunda etapa compreende a decomposição do grupo éster e a terceira, a degradação do polímero (ALVARADO et al., 2020; BOODAGH et al., 2016). O primeiro pico da curva da resina de poli(CMS/EGDMA) corresponde ao primeiro estágio de degradação do monômero de CMS. Já o segundo pico representa a decomposição da cadeia polimérica (KAVAKLI et al., 2002). A degradação térmica da resina de poli(GMA/EGDMA) é caracterizada pela presença de duas etapas correspondentes a decomposição das cadeias de carbono do copolímero (COSTA et al., 2020). No polímero de poli(MAA/EGDMA), a degradação ocorre em duas etapas que correspondem a perda do grupo carboxila e a degradação da cadeia carbônica, respectivamente (LIM et al., 2012). A resina de poli(EGDMA) apresenta um comportamento semelhante a poli(DVB), com apenas uma etapa de decomposição da cadeia polimérica.

Ao comparar o comportamento térmico dos polímeros reticulados com DVB e EGDMA que apresentam o mesmo comonômero verifica-se que as resinas contendo DVB apresentam uma estabilidade térmica maior. Este fato pode ser atribuído a estrutura molecular do agente reticulante. Os polímeros reticulados com DVB apresentam uma estrutura mais rígida tornando os materiais mais resistentes devido ao empacotamento dos anéis aromáticos. Isso aumenta sua temperatura máxima de degradação. Por outro lado, a presença do monômero EGDMA nos polímeros tornam estes materiais mais flexíveis diminuindo sua temperatura de degradação e sua resistência (MANE; PONRATHNAM; CHAVAN, 2014).

4.1.5 Determinação do inchamento percentual em solvente

Através da avaliação do grau de inchamento percentual em solvente das resinas poliméricas, foi possível avaliar o comportamento delas quando imersas ou em contato com solventes polares. Os solventes escolhidos para avaliação foram a água destilada e MetOH uma vez que esses solventes foram os únicos de interesse para este trabalho devido ao fato de que foram utilizados nos ensaios de sorção e no condicionamento das resinas.

A capacidade de inchamento dos polímeros reticulados é resultado de três contribuições: Preenchimento de poros fixos, expansão de poros colapsados e inchamento das cadeias internucleares. Quando o polímero é imerso em um sistema diluente que apresenta maior capacidade de solvatação, ocorre a formação de uma estrutura polimérica colapsada (fase gel) com microesferas e aglomerados pequenos. O inchamento destes polímeros em determinados solventes corresponde à expansão dessa estrutura (NEVES; DIAS; COUTINHO, 1997; TEIXEIRA et al., 2005).

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 20, foi observado que a maioria das resinas reticuladas com DVB não apresentaram inchamento percentual em volume quando em contato com a água indicando o caráter hidrofóbico em relação a este solvente. As resinas de poli(CMS/DVB) e poli(GMA/EGDMA) por sua vez, foram capazes de inchar ao entrar em contato com a água. Estas por sua vez são compostas por monômeros (CMS ou GMA) e/ou reticulante (EGDMA) hidrofílicos capazes de interagirem com as moléculas de água. Por outro lado, quando inseridas em MetOH, somente a resina de poli(GMA/DVB) foi capaz de inchar.

Tabela 20 - Inchamento percentual dos polímeros em diferentes solventes

Decine	Grau de inchame	Grau de inchamento (I) (%)			
Kesina	Água destilada	MetOH			

Poli(DVB)	0,0	0,0
Poli(CMS/DVB)	3,7	2,9
Poli(GMA/DVB)	0,0	5,1
Poli(MAA/DVB)	0,0	0,0
Poli(Sty/DVB)	0,0	0,0
Poli(EGDMA)	0,0	0,0
Poli(CMS/EGDMA)	0,0	4,8
Poli(GMA/EGDMA)	9,1	3,4
Poli(MAA/EGDMA)	0,0	3,0
Poli(Sty/EGDMA)	0,0	0,0
Fonte: O autor, 2022.		

4.1.6 Ângulo de contato

Os valores do ângulo de contato com a água são uma medida importante da hidrofilicidade/hidrofobicidade que fornece informações sobre as propriedades da superfície e a molhabilidade da superfície do material (HUHTAMÄKI et al., 2018). Os materiais superhidrofílicos (θ <10°) absorvem água rapidamente. Da mesma forma, se o ângulo de contato for maior que 150°, os materiais irão repelir a água e reduzirão a absorção de água (YORSENG et al., 2020).

Os resultados expressos na Tabela 21 revelam que a inserção de um comonômero com caráter polar (CMS) gerou uma diminuição do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície da resina de poli(CMS/DVB) tornando-a hidrofílica. Por outro lado, a inserção de um monômero mais apolar, neste caso o MAA, gerou uma diminuição no ângulo de contato entre a superfície do material e a gota de água tornando o mesmo hidrofóbico. A resina de poli(Sty/EGDMA) por sua vez apresentou um caráter hidrofóbico devido a presença do monômero de Sty que é apolar.

Tabela 21 – Medidas de ângulo de contato com a água de algumas resinas utilizadas neste estudo

Resina	Fotografia	θ (°)	Classificação
--------	------------	-------	---------------

Poli(DVB)	θ	104,1	hidrofóbica
Poli(CMS/DVB)	θ	89,3	hidrofílica
Poli(MAA/DVB)		138,6	hidrofóbica
Poli(Sty/DVB)	6.	125,8	hidrofóbica
Poli(Sty/EGDMA)		127,5	hidrofóbica

Fonte: O autor, 2022.

4.2 Determinação das figuras de mérito para o método analítico

4.2.1 Curva analítica e linearidade

A linearidade do método foi verificada através da curva analítica que foi construída utilizando os sinais fluorescentes do PHE obtidos no $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ de 250/364 nm (Figura 28a). A

curva foi construída a partir de soluções aquosas em seis diferentes níveis de concentrações do PHE onde para cada nível, as soluções foram preparadas em triplicatas e foram realizadas três medições no fluorímetro para cada solução. Ao final, foram escolhidos os três melhores valores de intensidade de fluorescência de cada concentração, sendo estes utilizados para a construção do gráfico da curva analítica (Figura 28b).

Figura 28 – Gráficos: (a) Sobreposição dos espectros de emissão das soluções de PHE em água; (b) Curva analítica de PHE



Fonte: O autor, 2022.

Através cálculo da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, foi possível obter a equação da reta, bem como os coeficientes angular ou inclinação (*a*), linear ou intercepto (*b*), de correlação (*r*) e determinação (R^2). O comportamento linear da curva analítica foi observado na faixa de concentração de 0 a 1,0 mg L⁻¹, sendo a linearidade indicada pelos valores de *r* e R^2 superiores a 0,99. Os resultados são apresentados na Tabela 22, mostrada a seguir.

Tabela 22 – Parâmetros da curva analítica p	para determinação de PHE
---	--------------------------

Parâmetros	Resultados
Equação da reta	y = 849,138x + 4,380
Inclinação (a) (mg L ⁻¹) (± DP)	$849{,}138 \pm 5{,}604$
Intercepto (b) (\pm DP)	$4,380 \pm 3,394$

Coeficiente de correlação (r)	0,9997
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9993
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	0–1,0

Legenda: DP – desvio padrão.

Fonte: O autor, 2022.

A verificação da ausência de valores extremos na resposta foi verificada através da avaliação dos resíduos padronizados e studentizados, que confirmou a ausência de valores extremos a partir da análise dos gráficos de resíduos padronizado *versus* valores ajustados e resíduos studentizados *versus* valores ajustados. A homoscedasticidade ou homogeneidade da variância dos resíduos, foi avaliada através do teste de *Brown-Forsythe*. O p-valor obtido no teste (0,7196) foi maior que 0,05 (proposto), não rejeitando a hipótese de igualdade das variâncias ao nível de significância de 5%, indicando que o modelo é homocedástico. O teste de *Shapiro-Wilk* foi utilizado para confirmar a distribuição normal dos resíduos ao nível de significância de 5%. A adequação do modelo linear foi avaliada pelo teste F que é baseado no princípio da análise de variância (ANOVA), onde a média quadrática da regressão é dividida pela média quadrática do resíduo. O p-valor (0,0506) do teste foi maior 0,05, não sendo rejeitada a relação linear do modelo, ao nível de significância de 5%. A Tabela 23 apresenta de forma resumida, o resumo do estudo completo sobre a linearidade do método.

Testes	Conclusão
Teste F (ANOVA)	Não foi rejeitada a significância do modelo linear
Teste do intercepto	Intercepto igual a zero
Teste normalidade dos resíduos (teste <i>Shapiro-Wilk</i>)	Não foi rejeitada a hipótese de normalidade dos resíduos
Teste de homocedasticidade (teste <i>Brown-Forsyte</i>)	Não foi rejeitada a homocedasticidade da variância
Valores extremos na resposta (análise gráfica)	Não foram detectados pontos extremos

Tabela 23 –	Resumo	do estudo	de	linearida	de do	método	desenvolvido	para o t	rabalho
	resume	ao obtaao		mutuu	ac ac	merouo	4000111011140	pulu 0 ti	racanto

Valores extremos na variável explicativa	Não foram detectados pontos de alavanca
Teste de independência das observações (teste <i>Durbin-Watson</i>)	Não foi detectada a dependência das observações
Teste de falta de ajuste (lack of fit)	Não foi detectada a falta de ajuste
Fonte: O autor, 2022.	

4.2.2 Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD)

A detectabilidade do método foi avaliada pelos valores de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Para o cálculo do LD e LQ foram utilizadas a abordagem da estimativa a partir da curva analítica, considerando o DP do menor nível da curva ($0,2 \text{ mg } L^{-1}$), já que o branco (água ultrapura) não gerou sinal de intensidade de fluorescência. Foram obtidos os valores satisfatórios de 0,0316 e 0,0956 mg L^{-1} para o LD e LQ, respectivamente.

4.3 Ensaios preliminares de adsorção

Na Tabela 24 é apresentado o gráfico dos resultados obtidos nos ensaios preliminares de adsorção em batelada para a escolha da(s) melhor(es) resina(s). A eficiência de remoção de PHE em água (%) para os adsorventes foi calculada utilizando a Equação 6. As análises das soluções padrão, das amostras e do branco (água ultrapura) foram realizadas em triplicata. Posteriormente, foram calculadas as intensidades médias (I.M.) de emissão de fluorescência, desvio padrão (DP) e as concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f) de PHE em solução, a partir da curva de calibração previamente validada. Os espectros de emissão obtidos nos ensaios são apresentados no APÊNDICE.

	Antes do pr	ocesso	Após o pro	Domosão	
Resinas	I.M. (u.a.) (± DP)	$C_i \pmod{\operatorname{L}^{-1}}$	I.M. (u.a.) (± DP)	$C_f (\operatorname{mg} \mathrm{L}^{-1})$	(%)
Poli(DVB)	$831{,}54\pm3{,}98$	0,97	$4,\!80\pm0,\!16$	0,00	99,9
Poli(CMS/DVB)	812,92 ± 6,92	0,95	$244,\!29\pm2,\!50$	0,28	70,3
Poli(GMA/DVB)	$807,\!27\pm4,\!05$	0,95	$61,\!50\pm0,\!58$	0,07	92,9
Poli(MAA/DVB)	833,23 ± 11,21	0,98	$59,\!40 \pm 4,\!45$	0,06	93,4
Poli(Sty/DVB)	$782,51 \pm 7,29$	0,92	$25,\!76\pm0,\!29$	0,03	97,3
Poli(EGDMA)	$810,\!65\pm8,\!58$	0,95	$255,\!07\pm3,\!10$	0,30	68,9
Poli(CMS/EGDMA)	$777,\!35\pm3,\!04$	0,91	$243,\!79\pm1,\!20$	0,28	69,0
Poli(GMA/EGDMA)	$638,\!81 \pm 2,\!38$	0,75	$335,\!19\pm2,\!22$	0,39	47,9
Poli(MAA/EGDMA)	$778,\!91 \pm 4,\!44$	0,91	$302,\!52\pm0,\!57$	0,35	61,5
Poli(Sty/EGDMA)	$763,44 \pm 4,61$	0,89	$10,50 \pm 0,16$	0,01	99,2

Tabela 24 – Resultados dos ensaios preliminares adsorção para a escolha da(a) melhor(es) resina(s)

Legenda: CMS – clorometilestireno; DVB – divinilbenzeno; EGDMA – dimetacrilato de etilenoglicol; GMA – metacrilato de glicidila; MAA – ácido metacrílico; Sty – estireno; I.M. – intensidade média; C_i – concentração inicial de PHE; C_f – concentração final de PHE; DP – desvio padrão; u.a. – unidade arbitrária. Fonte: O autor, 2022.

Uma análise geral dos dados revelou que os ensaios realizados com as resinas contendo estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) em suas composições mostraram-se eficientes uma vez que foram capazes de elevar a porcentagem de remoção da PHE presente inicialmente na solução. Analisando individualmente os dados da Tabela 24, nota-se que ensaio preliminar de adsorção de PHE em solução aquosa pela resina de poli(DVB), apresentou melhor eficiência de remoção (99,9%) quando comparadas as outras resinas. O fenômeno de adsorção de moléculas de PHE pelas partículas da resina de poli(DVB) é conduzido por interações hidrofóbicas como as forças van der Waals e principalmente, por interações $\pi-\pi$ (QIN et al., 2020). Além disso, a resina apresenta caráter hidrofóbico sendo justificado pelo seu ângulo de contato com a água (Tabela 21).

Frescura et al. (2020) avaliaram a resina comercial Amberlite XAD-2 (copolímero de Sty/DVB) na adsorção de PHE em meio aquoso. Os ensaios foram realizados em batelada a uma temperatura de 20 °C, concentração de PHE de 3,0 mg L⁻¹, massa de adsorvente de 0,1 g e as amostras foram quantificadas por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados demostraram

que a resina estudada apresentou uma eficiência de remoção de 100% com tempo de equilíbrio de 120 minutos.

As possíveis interações também podem ser explicadas utilizando os valores dos parâmetros de solubilidade (δ) de Hansen (Tabela 16). Ao comparar as resinas reticuladas com DVB nota-se que a adição de um comonômero ao polímero gerou uma diminuição na eficiência de remoção. O PHE possui uma contribuição significativamente maior das forças de dispersão e menor das forças dipolo-dipolo. Da mesma forma ocorre com os monômeros de DVB e Sty. Este fato justifica a boa eficiência de remoção da resina de poli(Sty/DVB). Por outro lado, a inserção de um comonômero de natureza polar diminui a eficiência de remoção. O monômero MAA possui uma contribuição das forças de dispersão menor que o PHE. Porém, a contribuição das ligações de hidrogênio é maior quando comparada aos monômeros aos outros monômeros, incluindo o GMA e CES (substituto do CMS). As resinas contendo estes dois últimos apresentaram os menores valores de eficiência de remoção deste grupo de adsorventes.

Analisando as resinas reticuladas com EGDMA observa-se a resina preparada com comonômero Sty apresentou maior eficiência de remoção de PHE em água. Isso se deve ao fato de que o PHE e Sty apresentam uma maior contribuição das forças de dispersão. O mesmo ocorre com o CES (substituto do CMS). Já os monômeros de GMA e MMA apresentam contribuições da ligação de hidrogênio maiores com destaque para o MMA em que essa contribuição é mais significativamente. Isso levou a resina de poli(MAA/EGDMA) apresentar uma eficiência maior que a resina de poli(GMA/EGDMA).

4.4 Estudo da cinética de adsorção

A Figura 29 mostra o efeito do tempo de contato na adsorção de PHE pelas resinas poliméricas selecionadas após os ensaios preliminares. A partir da análise do gráfico q_t versus tempo (Figura 29a), observa-se que o equilíbrio foi alcançado após aproximadamente 30 minutos e os valores q_t foram 0,313 ± 0,002 e 0,273 ± 0,001 (mg g⁻¹) para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente. Já o gráfico de eficiência de remoção versus tempo (Figura 29b) mostra que no equilíbrio, as eficiências de remoções obtidas para o PHE foram 99,48 ± 0,16 % para a resina de poli(DVB) e 99,50 ± 0,20 % para a poli(Sty/DVB).

Figura 29 – Gráficos de (a) Cinética de adsorção e (b) Eficiência de remoção de PHE pelas resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB). Concentração inicial de PHE: 1,0 mg L⁻¹, Temperatura: 25 °C



Fonte: O autor, 2022.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos para determinar qual deles melhor prevê o processo de adsorção do PHE em água por resinas poliméricas reticuladas. Os modelos adotados neste estudo foram os modelos reacionais (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich) e modelos difusionais (difusão externa e difusão intrapartícula de Weber-Morris e Urano-Tachikawa) uma vez que estes modelos estão descritos na literatura para adsorção de HPAs. As equações dos modelos são apresentadas na Tabela 14.

4.4.1 Modelos cinéticos reacionais

A Figura 30 apresenta os gráficos dos modelos baseados na cinética de reação para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB). Através da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren) foi construído o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus tempo (Figura 30a). A partir dos dados obtidos pelo gráfico foram calculados os valores de k_1 e $q_{e,calc}$. Estes parâmetros são apresentados na Tabela 25.

Figura 30 – Linearização dos modelos cinéticos reacionais para adsorção de PHE nas resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) a uma concentração de 1,0 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C: (a) Pseudo-primeira ordem; (b) Pseudo-segunda ordem; (c) Elovich



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 25 – Parâmetros dos modelos cinéticos reacionais para a adsorção de PHE em resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C

Modelo	Parâmetros -	Adsorvente		
		Poli(DVB)	Poli(Sty/DVB)	
Pseudo-primeira ordem	a (inclinação)	-0,252	-0,231	
	b (intercepto)	-1,980	-2,328	
	R^2	0,949	0,879	
	$k_1 (\min^{-1}) (10^{-4})$	1,748	1,603	
	$q_{e, calc} (\mathrm{mg \ g^{-1}})$	0,138	0,098	
	$q_{e,exp} (\mathrm{mg \ g}^{-1})$	$0,311 \pm 0,001$	$0,\!272\pm0,\!001$	

Pseudo-segunda ordem	a (inclinação)	3,187	3,691
	<i>b</i> (intercepto)	1,699	1,741
	R^2	0,995	0,996
	$k_2 ({ m g mg^{-1} min^{-1}})$	5,976	7,825
	$q_{e,calc}(\mathrm{mg~g}^{-1})$	0,314	0,271
	$q_{e,exp} (\mathrm{mg} \; \mathrm{g}^{-1})$	$0,313 \pm 0,002$	$0,\!273 \pm 0,\!001$
	$h (\mathrm{mg}\;\mathrm{g}^{-1}\;\mathrm{min}^{-1})$	0,589	0,574
Elovich	a (inclinação)	0,048	0,042
	b (intercepto)	0,197	0,172
	R^2	0,974	0,951
	$\alpha (\mathrm{mg \ g^{-1} \ min^{-1}})$	2,829	2,486
	β (mg g ⁻¹)	20,704	23,697

Legenda: a – coeficiente angular (inclinação); b – coeficiente linear (intercepto); R^2 – coeficiente de determinação; k_1 – constante de pseudo-primeira ordem; $q_{e,calc}$ – capacidade máxima de adsorção no equilíbrio calculada; $q_{e,exp}$ – capacidades máximas de adsorção experimental; k_2 – constante de pseudo-segunda ordem, h – taxa de adsorção inicial; α – taxa de adsorção inicial; β – constante de desorção.

Fonte: O autor, 2022.

Os coeficientes de determinação (R^2) variaram na faixa de 0,879 a 0,996. O valor da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio calculada ($q_{e,calc}$) de acordo com a equação que representa o modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 14), estavam em desacordo com os valores das capacidades máximas de adsorção experimentais ($q_{e,exp}$) para soluções de PHE com concentrações iniciais de 1,0 mg L⁻¹.

Por outro lado, utilizando a equação do modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 14) foi possível obter melhores resultados. A constante cinética de pseudo-segunda ordem (k_2) e a $q_{e,calc}$ foram obtidas a partir da construção do gráfico 1/qt versus tempo (Figura 30b). Os valores dos coeficientes R^2 foram de 0,995 e 0,996 para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente. Além disso, os valores de $q_{e,calc}$ estavam em concordância com o $q_{e,exp}$. Os valores de $q_{e,calc}$ para a adsorção de PHE pelas resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) obtidos neste trabalho formam 0,314 e 0,271 mg g⁻¹, respectivamente. Frescura et al. (2020) avaliou a adsorção de PHE por uma resina comercial de Sty/DVB (XAD-2) obtendo-se um valor de q_e igual a 0,80 mg g⁻¹. A constante k_2 obtida nesta dissertação foi de 5,976 e 7,825 g mg⁻¹ min⁻¹ para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente. Estes valores são superiores a outros trabalhos presentes na literatura (Tabela 26).

Tabela 26 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados cinéticos de adsorção de PHE obtidos sob condições experimentais de concentração inicial de PHE, temperatura, velocidade de agitação, tempo de contato e massa de diferentes materiais adsorventes

Adsorvente	Condições experimentais	Pseudo–segunda ordem			
		$q_{e,calc} \ (\mathrm{mg}\ \mathrm{g}^{-1})$	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	<i>R</i> ²	Referências
Material nanohíbrido orgânico-inorgânico à base de sílica (NH ₂ -SBA-15)	$C_0 = 4 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 25 °C r = 150 rpm t = 24 h m = 3 g	0,43	0,46	0,988	(BALATI et al., 2015)
Carvão ativado granulado (GAC)	$C_0 = 6 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ $T = 25 ^{\circ}\text{C}$ r = 120 rpm t = 24 h m = 2-50 g	14,8	0,0006	0,999	(EESHWARASINGH E et al., 2018)
Lã de grafeno (GW)	$C_0 = 50 \text{ ng } \text{L}^{-1}$ T = 25 °C r = 200 rpm t = 24 h $m = 0.5 \text{ mg m } \text{L}^{-1}$	28,33	0,00143	0,9998	(ADEOLA; FORBES, 2019b)
Nanopartículas de ferro de valência zero (NZVIs) (Fe@SiO ₂ @PDA)	$C_0 = 0.5 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 25 °C r = 200 rpm t = 5 min - 12 h $m = 2.0 \text{ g } \text{L}^{-1}$	0,194	0,15	0,998	(LI et al., 2017)
Compósito de grafeno-biochar (G/BC)	$C_0 = 1100 \ \mu g \ L^{-1}$ $T = 25 \ ^{\circ}C$ $r = 150 \ rpm$ $t = 72 \ h$ $m = 8,5 \ mg$	13,9	0,00132	0,999	(TANG et al., 2015)
Brometo de cetiltrimetilamônio modificado com microesferas de poliestireno (CTAB-PS)	$C_0 = 1.0 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 25 °C r = 200 rpm t = 1-45 min m = 5 mg	12,6	0,0158	0.996	(WANG; CAO, 2018)
Nanotubos de carbono magnéticos de paredes simples (MSWCNT)	$C_0 = 800 \ \mu g \ L^{-1}$ $T = 25 \ ^{\circ}C$ $r = 200 \ rpm$ $t = 5 \ min-5 \ h$ $m = 20 \ mg \ L^{-1}$	24,827	0,217	0,999	(ZHANG et al., 2019)
Resina comercial de poli(estireno/ divinilbenzeno) (XAD-2)	$C_0 = 3 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 20 °C t = 60 min m = 0.1 e 0.5 g	0,80	0,12	0,989	(FRESCURA et al., 2020)
---	---	-------	-------	-------	-------------------------
Resina de poli(divinilbenzeno) [Poli(DVB)]	$C_0 = 1,0 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 2 °C r = 200 rpm t = 1 min-24 h m = 15 mg	0,314	5,976	0,995	Este trabalho
Resina de poli(estireno/ divinilbenzeno) [Poli(Sty/DVB)]	$C_0 = 1.0 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ T = 25 °C r = 200 rpm t = 1 min-24 h m = 15 mg	0,271	7,825	0,996	Este trabalho

Legenda: $q_{e,calc}$ – capacidades máximas de adsorção experimental; k_2 – constante de pseudo-segunda ordem; R^2 – coeficiente de determinação; C_0 – concentração inicial de fenantreno; T – temperatura; r – rotação; t – tempo; m – massa de adsorvente.

Fonte: O autor, 2022.

Estes resultados indicam que para ambos os adsorventes, o mecanismo de pseudosegunda ordem é o que melhor prevê o processo de adsorção. De modo geral, o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor os dados cinéticos para a maioria dos sistemas adsortivos fornecendo a melhor correlação para os sistemas estudados ao longo de todo o tempo do processo sendo este modelo o mais adequado para dados experimentais nos estágios iniciais do processo de adsorção (HO; MCKAY, 1999; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

A Figura 30c apresenta o gráfico da equação de Elovich (Tabela 14) para os mesmos dados experimentais. Utilizando este modelo foi possível obter uma relação linear entre q_t *versus* ln*t* ao longo do período de adsorção, obtendo-se coeficientes R^2 de 0,974 e 0,951 para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente. Estes valores do coeficiente para equação de Elovich são inferiores aos obtidos utilizando a equação do modelo de pseudo-segunda ordem. A equação de Elovich não prevê nenhum mecanismo definido, porém é útil para descrever a adsorção em adsorventes com estruturas altamente heterogêneas (RIAHI; CHAABANE; THAYER, 2017). Este fato indica que o modelo de Elovich não pode ser utilizado para prever a cinética de adsorção de PHE em resinas poliméricas.

Os gráficos dos modelos cinéticos baseados no processo de difusão, adotados para descrever o processo de adsorção de PHE nas resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), são apresentados na Figura 31. Utilizando a forma linear do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris foi possível construir o gráfico da curva plotando q_t versus tempo^{1/2} (Figura 31b). A partir dos dados obtidos pelo gráfico foi determinado a constante de difusão intrapartícula (k_{id}) (Tabela 27).

Figura 31 – Linearização dos modelos cinéticos difusionais para adsorção de PHE nas resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) a uma concentração de 1,0 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C: (a) Difusão externa; (b) Difusão intrapartícula (Weber-Morris); (c) Difusão intrapartícula (Urano-Tachikawa)



Fonte: O autor, 2022.

Madala	Danâmatuas	Adsorvente		
WIGGEIG	rarametros	Poli(DVB)	Poli(Sty/DVB)	
	a (inclinação)	-0,004	-0,004	
Difusão externa	b (intercepto)	-0,831	-1,023	
	R^2	0,948	0,880	
	a (inclinação)	0,048	0,042	
Difusão intrapartícula	b (intercepto)	0,161	0,142	
(Weber-Morris)	R^2	0,914	0,863	
	$k_{id} (\mathrm{mg \ g^{-1} \ min^{-1/2}})$	0,048	0,042	
	a (inclinação)	0,002	0,002	
Difusão intrapartícula	b (intercepto)	0,093	0,148	
(Urano-Tachikawa)	R^2	0,956	0,906	
	$Di (10^{-8}) (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	3,59	77,7	

Tabela 27 – Parâmetros dos modelos cinéticos difusionais para a adsorção de PHE em resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), a uma concentração de 1,0 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C

Legenda: a – coeficiente angular (inclinação); b – coeficiente linear (intercepto); R^2 – coeficiente de determinação; k_{id} – constante de velocidade de difusão intrapartícula; Di – soma da difusão nos poros e no filme. Fonte: O autor, 2022.

Ao analisar o gráfico da Figura 31b nota-se uma relação linear ao utilizar a equação que representa o modelo de Weber-Morris. Os coeficientes R^2 obtidos foram 0,914 e 0,863 para as resinas poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente. Como pode ser observado, a reta não passa pela origem indicando que há algum grau de controle da camada limite e que a difusão intrapartícula não é a única etapa, mas também outros processos podem controlar a taxa de adsorção (CRINI et al., 2007). Os resultados mostraram que estes gráficos podem apresentar multilinearidade, indicando que a adsorção ocorre em duas ou mais etapas.

No modelo de difusão intrapartícula de Urano-Tachikawa a taxa de adsorção é considerada muito pequena e independente da velocidade de agitação, então a difusão externa não é relevante em comparação com a taxa de adsorção geral. Através da linearização da equação que representa este modelo (Tabela 14) possível construir o gráfico da curva plotando $-\log[1-(q_t/q_e)^2]$ versus tempo (Figura 31c). Os valores de diâmetro médio de partícula (*d*) para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), mostrados no item 4.1.1 (Tabela 15), são 5,93 . 10^{-3}

e 2,84 . 10^{-2} cm, respectivamente. O coeficiente de difusão intrapartícula de Urano-Tachikawa (D_i) foi obtido a partir do valor de inclinação da reta do gráfico da Figura 31c. Os dados são apresentados na Tabela 27. Os coeficientes R^2 para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) foram, respectivamente, 0,956 e 0,906 indicando um desacordo entre este modelo e os dados obtidos experimentalmente.

4.5 Estudo de adsorção em coluna com leito fixo (fluxo contínuo)

Esta etapa do estudo teve como objetivo avaliar o desempenho da resina de poli(DVB) em experimento em coluna para construção da curva de ruptura em processo com controle de fluxo de alimentação da coluna. Conforme descrito no item 3.2.9, o estudo em coluna foi realizado através da eluição de 23,8 L de soluções de PHE a 1,0 mg L⁻¹, previamente quantificadas por espectrofluorimetria, através de uma coluna empacotada com 15 mg (~0,07 cm³) de resina poli(DVB). No experimento foram coletadas no total 79 alíquotas de 5, 10, 50, 100, 200, 500 e 1000 mL a uma vazão de aproximadamente 10 mL min⁻¹. A coluna foi alimentada com as soluções de PHE até atingir a saturação total, ou seja, o momento em que a concentração de PHE antes do tratamento (ao entrar na coluna) é igual ou próxima a concentração após o tratamento (na saída da coluna) ($C/C_0 \cong 0,1$). A análise da variação desta razão em relação ao volume de solução eluida permitiu descrever a capacidade de adsorção da resina e construção da curva de ruptura (Figura 32).



Figura 32 – Curva de ruptura do processo de adsorção de PHE pela resina de poli(DVB)

Fonte: O autor, 2022.

Ao analisar o perfil do gráfico da curva de ruptura observa-se que a remoção de PHE pela resina de poli(DVB) é altamente eficaz nos estágios iniciais do processo de eluição. Posteriormente, a eficiência de remoção de PHE diminui, como resultado da saturação progressiva dos sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente. Quando eluidos aproximadamente 11,8 L de solução, os níveis de concentração de PHE atingiram o patamar de saturação, indicado na curva pela tendência de um platô. Neste ponto, a razão C/C_0 foi próxima a 0,7. Em seguida, continuou-se alimentando a coluna com solução e foi observado que após a eluição do volume de 23,8 L não houve uma variação significativa da razão C/C_0 confirmando que a coluna já tinha atingido o ponto de saturação. A Tabela 28 descreve o volume das alíquotas coletadas, as concentrações de PHE (antes e depois do processo) e a razão entre estas concentrações. Os dados em destaque indica o ponto onde ocorreu a saturação. A capacidade de trabalho de adsorção (C_{trab}) e a capacidade total de adsorção (C_{total}) calculada para a resina de poli(DVB) foram 0,152 g cm⁻³ e 0,0289 g cm⁻³, respectivamente.

Volume de alíquota (L)	C ₀ (mg L ⁻¹)	С (mg L ⁻¹)	<i>C/C</i> ₀
0	0	0	0
0,01	0,90	0,01	0,012
0,03	0,90	0,01	0,010
0,13	0,86	0,04	0,047
0,35	0,86	0,10	0,119
0,65	0,86	0,18	0,208
1,45	0,90	0,33	0,364
2,25	0,93	0,45	0,480
3,05	0,88	0,49	0,558
4,60	0,94	0,58	0,612
11,8	0,93	0,64	0,688
14,8	0,93	0,65	0,701
18,8	0,94	0,66	0,705
23,8	1,00	0,72	0,713

Tabela 28 - Dados relativos aos volumes de alíquotas e concentrações de PHE do estudo de adsorção em coluna

Legenda: C_0 – concentração de PHE na solução que entra na coluna; C – concentração de PHE na solução que sai da coluna. Fonte: O autor, 2022.

5 CONCLUSÕES

- A metodologia proposta para a quantificação de PHE em soluções aquosas através da técnica de espectrofluorimetria demostrou-se simples e rápida sendo capaz de detectar e quantificar estes poluentes em baixas concentrações. O método apresentou linearidade satisfatória (*R*²>0,999), para uma faixa de 0–1,0 mg L⁻¹ e valores baixos de LQ (0,0316 mg L⁻¹) e LD (0,0956 mg L⁻¹);
- Os ensaios preliminares de adsorção em batelada permitiu avaliar individualmente a eficiência de remoção de PHE em meio aquoso por dez resinas poliméricas com estruturas, polaridades e propriedades morfológicas diferentes. A resinas contendo o monômero de Sty ou reticuladas com DVB apresentaram a maior eficiência de remoção de PHE (*R*=99,9–70,3%) sendo atribuída principalmente ao maior número de interações π–π entre adsorvato e adsorvente;
- O estudo de cinética de adsorção em batelada das resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) indicou que para ambas as resinas, os sistemas apresentaram alta adsorção de PHE nos primeiros minutos. O modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados obtidos experimentalmente para a cinética de adsorção dos dois sistemas estudados. Os valores das capacidades máximas de adsorção obtidas experimentalmente (*q_e,exp*) e calculada (*q_e,ex_l*) apresentaram uma concordância. As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem (*k*₂) obtidas para ambas as resinas mostraram que a interação entre adsorvato e adsorvente ocorreu de forma rápida. Dentre os modelos difusionais, o que melhor se ajustou aos dados obtidos foi o de Urano-Tachikawa sendo obtido um *R*² de 0,956 e 0,906 para as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB), respectivamente;
- Os ensaios de adsorção em coluna (fluxo contínuo), para remoção de PHE pela resina de poli(DVB), permitiu a obtenção do ponto de saturação através da construção da curva de ruptura para o sistema. A saturação ocorreu após a eluição de aproximadamente 11,8 L de solução de PHE (1,0 mg L⁻¹). Estes estudos provaram que as resinas poliméricas reticuladas possuem alta eficiência de remoção de destes contaminantes em meio aquoso.

6 SUGESTÕES

Tendo em vista a contribuição para realização de pesquisas posteriores relacionadas a estudos de adsorção de HPAs em meio aquoso, sugere-se:

- Determinar a área específica, volume de poro e diâmetro médio de poros de todas as resinas;
- Aplicar as resinas de poli(DVB) e poli(Sty/DVB) como adsorventes para a préconcentração de HPAs utilizando a técnica SPE em coluna;
- Avaliar a seletividade destas resinas em soluções aquosas contendo mistura de HPAs;
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção em batelada variando a concentração de PHE em solução e a massa de adsorvente utilizado e aplicar os modelos de isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Temkin) entre outras;
- Avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente por meio de ciclos de adsorção e dessorção.

7 REFERÊNCIAS

ABBURI, K. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n. 1–3, p. 143–156, 2003.

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.

ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Analytical Methods for the Determination of the Distribution of Total Petroleum Hydrocarbons in the Water and Sediment of Aquatic Systems: A Review. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–13, 2017.

ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Global Trend of Distribution in Water and Sediment: A Review. In: **Recent Insights in Petroleum Science and Engineering**. InTech, 2018.

ADEOLA, A. O.; FORBES, P. B. C. Optimization of the sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by regenerable graphene wool. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 10, p. 1931–1943, 2019a.

ADEOLA, A. O.; FORBES, P. B. C. Optimization of the sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by regenerable graphene wool. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 10, p. 1931–1943, 2019b.

ADHIKARI, P. L.; MAITI, K.; BAM, W. Fate of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the river-influenced continental margin of the northern Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 350–362, 2019.

AHAD, J. M. E. et al. Polycyclic aromatic compounds (PACs) in the Canadian environment: A review of sampling techniques, strategies and instrumentation. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 114988, 2020.

AHMAD, R. et al. Terbium extraction by functionalized surface: experimental and DFT approach. Adsorption, v. 26, n. 1, p. 117–125, 2020.

AKKANEN, J.; TUIKKA, A.; KUKKONEN, J. V. K. On the borderline of dissolved and particulate organic matter: Partitioning and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 78, p. 91–98, 2012.

ALBAYATI, T. M.; KALASH, K. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons adsorption from wastewater using different types of prepared mesoporous materials MCM-41in batch and fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 133, p. 124–136, 2020.

ALDEMIR DIKICI, B.; CLAEYSSENS, F. Basic Principles of Emulsion Templating and Its Use as an Emerging Manufacturing Method of Tissue Engineering Scaffolds. Frontiers in **Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 875, 2020.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.

AL-RIFAI, A. et al. Carbon nanotube-based benzyl polymethacrylate composite monolith as a solid phase extraction adsorbent and a stationary phase material for simultaneous extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1535, p. 17–26, 2018.

ALVARADO, A. G. et al. Synthesis and characterization of butyl acrylate-co-poly(ethylene glycol) dimethacrylate obtained by microemulsion polymerization. **Designed Monomers and Polymers**, v. 23, n. 1, p. 40–49, 2020.

AMIRI, A. et al. Graphene oxide/polydimethylsiloxane-coated stainless-steel mesh for use in solid-phase extraction cartridges and extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 4, p. 213, 2020.

ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016a.

ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016b.

ARABI, M. et al. Strategies of molecular imprinting-based solid-phase extraction prior to chromatographic analysis. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 128, p. 115923, 2020.

ARTIOLI, Y. Adsorption. In: Encyclopedia of Ecology. Elsevier, 2008. p. 60-65.

AUNGSUPRAVATE, O. et al. Synthesis and properties of solvent absorptive methyl methacrylate-divinylbenzene copolymer beads. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 4, p. 447–459, 2007.

AVERSA, T. M. et al. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 45–51, 2014.

AWOYEMI, A. Understanding the Adsorption of PAHs from Aqueous Phase onto Activated Carbon. 2011. Tese de Doutorado. University of Toronto.

AZZOUZ, A. et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 347–369, 2018.

BALATI, A. et al. Comparison of the efficiency of mesoporous silicas as absorbents for removing naphthalene from contaminated water. **European Journal of Environmental Sciences**, v. 4, n. 1, p. 69–76, 2014.

BALATI, A. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material. Journal of Water Reuse and Desalination, v. 5, n. 1, p. 50–63, 2015.

BARROS NETO, B. DE; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica: parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856–865, 2002.

BEHERA, B. K. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in inland aquatic ecosystems: Perils and remedies through biosensors and bioremediation. Environmental **Pollution.** Elsevier, v. 241, p. 212–233, 2018.

BENDJABEUR, S. et al. Parameters Affecting Adsorption and Photocatalytic Degradation Behavior of Gentian Violet under UV Irradiation with Several Kinds of TiO2 as a Photocatalyst. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 15, n. 4, 2017.

BENJELLOUN, M. et al. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, 2021.

BERLMAN, I. B. GRAPHS. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Elsevier, 1971.

BIBI, S. et al. Chitosan/CNTs green nanocomposite membrane: Synthesis, swelling and polyaromatic hydrocarbons removal. **Materials Science and Engineering:** C, v. 46, p. 359–365, 2015.

BINELLO, A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee samples: Enquiry into processes and analytical methods. **Food Chemistry**, v. 344, p. 128631, 2021.

BISHT, S. et al. Bioremediation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) using rhizosphere technology. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 46, n. 1, p. 7–21, 2015.

BOGUSLAVSKY, Y.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of poly(divinylbenzene)coated magnetic iron oxide nanoparticles as precursor for the formation of air-stable carboncoated iron crystalline nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 1, p. 101–114, 2008.

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.

BOODAGH, P. et al. Evaluation of electrospun PLLA/PEGDMA polymer coatings for vascular stent material. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 27, n. 11, p. 1086–1099, 2016.

BRASIL, L. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**, n. 66, p. 64–68, 2008.

BUHA-MARKOVIĆ, J. Z. et al. Distribution of PAHs in coal ashes from the thermal power plant and fluidized bed combustion system; estimation of environmental risk of ash disposal. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 266, n. Pt 3, p. 115282, 2020.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGIL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 234–246, 2008.

BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 265–288, 2008.

BUSZEWSKI, B.; SZULTKA, M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. Critical Reviews in Analytical Chemistry, v. 42, n. 3, p. 198–213, 2012.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 7, p. 1177–1233, 2003.

CAMPOS, I. et al. Assessment of the toxicity of ash-loaded runoff from a recently burnt eucalypt plantation. **European Journal of Forest Research**, v. 131, n. 6, p. 1889–1903, 2012.

CARVALHO, F. et al. Wildfire impacts on freshwater detrital food webs depend on runoff load, exposure time and burnt forest type. **Science of The Total Environment**, v. 692, p. 691–700, 2019.

CASTANHARO, J. A. et al. Preparação e caracterização de microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 303–309, 14 jun. 2012.

CAVALCANTE, R. M. et al. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policílicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CELIK-SAGLAM, I.; BALCIK, C.; CETIN, B. Concentrations, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in black, green and fruit flavored tea in Turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 109, p. 104504, 2022.

CHAIYASAT, P. et al. Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane. **Materials Sciences and Applications**, v. 02, n. 08, p. 1007–1013, 2011.

CHAKRABARTI, C. et al. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PEO-PPO-PEO type linear and star block copolymers. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115177, 2021.

CHANG, C.-F. et al. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, n. 1, p. 29–34, 2004.

CHAUDHARY, V.; SHARMA, S. Suspension polymerization technique: parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 5, p. 102, 2019.

CHEN, Z. BIN et al. Chloromethylation Research of LX-1180 Macroporous Adsorption Resin in Ultrasonic Environment. Advanced Materials Research, v. 233–235, p. 2893–2897, 2011.

CHENG, H. et al. Green conversion of crop residues into porous carbons and their application to efficiently remove polycyclic aromatic hydrocarbons from water: Sorption kinetics, isotherms and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 284, n. 71, p. 1–8, 2019.

CHITU, T. M.; OULAHNA, D.; HEMATI, M. Wet granulation in laboratory-scale high shear mixers: Effect of chopper presence, design and impeller speed. **Powder Technology**, v. 206, n. 1–2, p. 34–43, 2011.

CHRISTENSEN, J.; LADEFOGED, A. M.; NØRGAARD, L. Rapid Determination of Bitterness in Beer Using Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics. Journal of the Institute of Brewing, v. 111, n. 1, p. 3–10, 2005.

CHUANG, C. L. et al. Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 478–483, 2005.

COBAS, M. et al. Assessment of sepiolite as a low-cost adsorbent for phenanthrene and pyrene removal: Kinetic and equilibrium studies. **Ecological Engineering**, v. 70, p. 287–294, 2014.

CONAMA, R. 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, v. 357, 2005.

CONAMA, R. N. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução, n. 357, 2011.

COSTA, J. A. S. et al. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si–MCM–41 mesoporous molecular sieve. **Powder Technology**, v. 308, p. 434–441, 2017a.

COSTA, J. A. S. et al. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si–MCM–41 mesoporous molecular sieve. **Powder Technology**, v. 308, p. 434–441, 2017b.

COSTA, L. C. et al. Glycidyl Methacrylate-ethylene Glycol Dimethacrylate Copolymers with Varied Pore Structures Prepared with Different Reaction Parameters. **Materials Research**, v. 23, n. 3, 2020.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 222–233, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; SOARES, B. G. Characterization of sulfonated poly(styrene–divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 4, p. 3616–3627, 2006.

CRINI, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

CUNHA, D. L. DA et al. Regulamentação do estrogênio sintético 17α-etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 32, n. 3, 2016.

CYGANOWSKI, P.; DZIMITROWICZ, A. Heterogenous nanocomposite catalysts with rhenium nanostructures for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6228, 2022.

DAS, A. B.; GOUD, V. V.; DAS, C. Adsorption/desorption, diffusion, and thermodynamic properties of anthocyanin from purple rice bran extract on various adsorbents. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 6, p. e12834, 2018.

DAVANKOV, V. et al. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review. Journal of Chromatography A, v. 965, n. 1–2, p. 65–73, 2002.

DAVANKOV, V. A.; TSYURUPA, M. P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene—the first representative of a new class of polymer networks. **Reactive Polymers**, v. 13, n. 1–2, p. 27–42, 1990.

DEOSARKAR, S.; PANGARKAR, V. Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and SA plant effluents. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 3, p. 241–254, 2004.

DÍAZ-GARCÍA, M. E.; BADÍA-LAÍÑO, R. Fluorescence: Overview. In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, 2018.

DING, Z. et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by biochars of wheat straw with different pyrolysis temperatures. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 237, p. 052008, 2019.

DONG, C.-D.; CHEN, C.-F.; CHEN, C.-W. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 9, n. 6, p. 2175–2188, 2012.

DONG, J. et al. Effect of recurrent sediment resuspension-deposition events on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. **Journal of Hydrology**, v. 540, p. 934–946, 2016.

DONG, MICHAEL.; LOCKE, D. C.; FERRAND, EDWARD. High pressure liquid chromatographic method for routine analysis of major parent polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 368–372, 1976.

DOWAIDAR, A. M.; EL-SHAHAWI, M. S.; ASHOUR, I. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Activated Carbon from Non-Aqueous Media: 1. The Influence of the Organic Solvent Polarity. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 16, p. 3609–3622, 2007.

EESHWARASINGHE, D. et al. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13511–13524, 2018.

EL HAGRASY, A. S. et al. Twin screw wet granulation: Influence of formulation parameters on granule properties and growth behavior. **Powder Technology**, v. 238, p. 108–115, 2013.

EWA, B.; DANUTA, M.-Š. Polycyclic aromatic hydrocarbons and PAH-related DNA adducts. **Journal of Applied Genetics**, v. 58, n. 3, p. 321–330, 2017.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; GHOLAMI, M. Recent Advances and Trends in Applications of Solid-Phase Extraction Techniques in Food and Environmental Analysis. **Chromatographia**, v. 82, n. 8, p. 1207–1249, 2019.

FASNACHT, M. P.; BLOUGH, N. V. Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution. **Aquatic Sciences - Research Across Boundaries**, v. 65, n. 4, p. 352–358, 2003.

FENG, C. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 133, n. 1–3, p. 447–458, 2007.

FERGUSON, K. K. et al. Correction to "Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolite Associations with Biomarkers of Inflammation, Angiogenesis, and Oxidative Stress in Pregnant Women". **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 4, p. 2269–2269, 2019.

FERNÁNDEZ, P.; VILANOVA, R. M.; GRIMALT, J. O. Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes. Environmental Science & Technology, v. 33, n. 21, p. 3716–3722, 1999.

FERNANDO, S. et al. Evaluation of Firefighter Exposure to Wood Smoke during Training Exercises at Burn Houses. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 3, p. 1536–1543, 2016.

FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 394–406, 2005.

FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Materials for Solid-Phase Extraction of Organic Compounds. Separations, v. 6, n. 4, p. 56, 2019.

FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Porous polymer sorbents. In: **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p. 55–82.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FORMIGA, W. J. F. et al. Microesferas Poliméricas Magnéticas à Base de Estireno e Divinilbenzeno com Morfologia Casca e Núcleo. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 262–269, 2013.

FRESCURA, L. M. et al. A Comparative Study Between High Density Polyethylene, Polyurethane Foam and Amberlite XAD-2 in the Removal of Different PAHs. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 40, n. 5, p. 1347–1361, 2020.

FROEHNER, S. et al. Characterization of Granulometric and Chemical Composition of Sediments of Barigui River Samples and their Capacity to Retain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, n. 1–4, p. 381–389, 2009.

FU, S.-C. et al. Dispersive micro-solid phase extraction combined with gas chromatographychemical ionization mass spectrometry for the determination of N-nitrosamines in swimming pool water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 6, p. 2209–2216, 2012.

GAO, C. et al. Static, Kinetic, and Isotherm Adsorption Performances of Macroporous Adsorbent Resins for Recovery and Enrichment of Bioactive Procyanidins from Cranberry Pomace. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 5, p. 1249–1257, 2018a.

GAO, P. et al. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolomics perspective. Environment International, v. 119, p. 466–477, 2018b.

GAO, X. et al. Synthesis of core-shell imprinting polymers with uniform thin imprinting layer: Via iniferter-induced radical polymerization for the selective recognition of thymopentin in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 110019–110031, 2016.

GENNADIEV, A. N.; TSIBART, A. S. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of reserved and anthropogenically modified areas: Factors and features of accumulation. **Eurasian Soil Science**, v. 46, n. 1, p. 28–36, 2013.

GEVAO, B.; HAMILTON-TAYLOR, J.; JONES, K. C. Towards a complete mass balance and model for PCBs and PAHs in a small rural lake, Cumbria U.K. **Limnology and Oceanography**, v. 45, n. 4, p. 881–894, 2000.

GHOSAL, D. et al. Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, 2016.

GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particle: A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 365–405, 2012.

GOMES, A. J. et al. Experimental methods in chemical engineering: Fluorescence emission spectroscopy. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 8, p. 2168–2175, 2019.

GONG, C. et al. Integrated electrocoagulation and membrane filtration for PAH removal from realistic industrial wastewater: effectiveness and mechanisms. **RSC Advances**, v. 7, n. 83, p. 52366–52374, 2017.

GOUIN, T. et al. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. **Environmental Pollution**, v. 128, n. 1–2, p. 139–148, 2004.

GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. **Water Research**, v. 111, p. 297–317, 2017.

GRASSI, M. et al. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: Emerging compounds removal from wastewater. Springer, Dordrecht, 2012. p. 15–37.

GU, Y.-G.; LI, H.-B.; LU, H.-B. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the largest deep plateau lake in China: Occurrence, sources and biological risk. **Ecological Engineering**, v. 101, p. 179–184, 2017.

GUO, F. et al. Functional monodisperse microspheres fabricated by solvothermal precipitation co-polymerization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 323–331, 2021.

GUO, W. et al. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1379–1385, 2009.

GUO, W. et al. Sorptive removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 5, p. 172382, 2018.

GUPTA, H. Removal of Phenanthrene from Water Using Activated Carbon Developed from Orange Rind. International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences, v. 3, n. 7, p. 248–255, 2015.

GUPTA, H.; GUPTA, B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on banana peel activated carbon. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 20, p. 9498–9509, 2016.

HAN, D. et al. A review of studies using hydrocarbon adsorption material for reducing hydrocarbon emissions from cold start of gasoline engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110079, 2021.

HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameters. CRC Press, 2007.

HASSAN, S. et al. Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Nanoparticle Polymers for Selective Separation of Anthracene. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 37, n. 9, p. 1241–1251, 2016.

HENKLER, F.; STOLPMANN, K.; LUCH, A. Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Bulky DNA Adducts and Cellular Responses. In: **Molecular, clinical and environmental toxicology**. p. 107–131.

HESSOU, E. P. et al. A first principle evaluation of the adsorption mechanism and stability of volatile organic compounds into NaY zeolite. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, v. 234, n. 7–8, p. 469–482, 2019.

HIMMA, N. F. et al. Superhydrophobic membrane: progress in preparation and its separation properties. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 211–238, 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOTI, G. et al. Effect of the Cross-Linking Density on the Swelling and Rheological Behavior of Ester-Bridged β -Cyclodextrin Nanosponges. **Materials**, v. 14, n. 3, p. 478, 2021.

HU, Y. et al. Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 825–830, 2014a.

HU, Y. et al. Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 825–830, 2014b.

HUANG, J. et al. Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, v. 317, n. 2, p. 434–441, 2008.

HUANG, L.; CHERNYAK, S. M.; BATTERMAN, S. A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 173–186, 2014.

HUANG, W.; BAKER, G. L.; BRUENING, M. L. Controlled Synthesis of Cross-Linked Ultrathin Polymer Films by Using Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 8, p. 1510–1512, 2001.

HUANG, Y. et al. Reduced Graphene Oxide-Hybridized Polymeric High-Internal Phase Emulsions for Highly Efficient Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Matrix. Langmuir, v. 34, n. 12, p. 3661–3668, 2018.

HUANG, Y. et al. A multimedia fugacity model to estimate the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a largely urbanized area, Shanghai, China. **Chemosphere**, v. 217, p. 298–307, 2019.

HUBBARD, K. L.; FINCH, J. A.; DARLING, G. D. The preparation and characteristics of poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene), including Ambeflite XAD-4. Styrenic resins with pendant vinylbenzene groups. **Reactive and Functional Polymers**, v. 36, n. 1, p. 17–30, 1998.

HUHTAMÄKI, T. et al. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018.

HUO, S.-H.; YAN, X.-P. Facile magnetization of metal–organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. **The Analyst**, v. 137, n. 15, p. 3445, 2012.

ISHIZAKI, A. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 35, p. 5555–5563, 2010.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JESUS, J. H. F. et al. Adsorption of aromatic compounds by biochar: influence of the type of tropical biomass precursor. **Cellulose**, v. 26, n. 7, p. 4291–4299, 2019.

JESUS, F. et al. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in freshwater ecosystems and their toxicity to benthic fauna. **Science of The Total Environment**, v. 820, p. 153282, 2022.

JIANG, J.-J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 5, p. 752–760, maio 2009.

JIAO, X. et al. Synthesis and studies of poly(ethylene glycol dimethacrylate) microcapsule. **Colloid and Polymer Science**, v. 294, n. 4, p. 639–646, 30 abr. 2016.

JIN, J. et al. Verification of Core/Shell Structure of Poly(glycidyl methacrylate-co-divinyl benzene) Microspheres. **Macromolecular Research**. v. 17, n. 5, p. 339–345, 2009.

JOMOVA, K.; BAROS, S.; VALKO, M. Redox active metal-induced oxidative stress in biological systems. **Transition Metal Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 127–134, 2012.

KAMRAN, M. et al. Highly efficient porous sorbent derived from asphalt for the solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1631, p. 461559, 2020.

KARIMI, S.; TAVAKKOLI YARAKI, M.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. July 2018, p. 535–553, 2019.

KAROUI, R.; BLECKER, C. Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems—a Review. Food and Bioprocess Technology, v. 4, n. 3, p. 364–386, 2011.

KAVAKLI, C. et al. 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane bound to poly(p-chloromethylstyrene– ethylene glycol dimethacrylate) microbeads for selective gold uptake. **Analytica Chimica Acta**, v. 464, n. 2, p. 313–322, 2002.

KAVAKLI, C.; ALI TUNCEL, S.; SALIH, B. Synthesis and characterization of 1,4,8,11tetraazacyclotetradecane carrying poly(p-chloromethyl styrene-ethylene glycol dimethacrylate) microbeads and its metal ion-chelated forms. Thermochimica Acta, v. 398, n. 1–2, p. 249–258, 2003.

KAVAKLI, C.; TUNCEL, S. A.; SALIH, B. Selectivity of cyclam modified poly(pchloromethyl styrene-ethyleneglycol dimethacrylate) microbeads for Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II). **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 1, p. 32–40, 2005.

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.

KIM, Y. et al. Efficient Adsorption on Benzoyl and Stearoyl Cellulose to Remove Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1042, 2018.

KRUPADAM, R. J. et al. Novel molecularly imprinted polymeric microspheres for preconcentration and preservation of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 22, p. 5313–5321, 2014.

KUJAWSKI, W. et al. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 2, p. 123–132, 2004.

KUMAR, A.; GUPTA, H. Activated carbon from sawdust for naphthalene removal from contaminated water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101080, 2020.

LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3. ed. Boston, MA: Springer US, 2006.

LAKOWICZ, J. R. et al. **Plasmon-controlled fluorescence: a new detection technology**. In: Plasmonics in Biology and Medicine III. SPIE, 2006. p. 34–48.

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

LAO, R. C. et al. Application of a gas chromatograph-mass spectrometer-data processor combination to the analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 908–915, 1973.

LEE, B.-K. Sources, Distribution and Toxicity of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter. In: Air Pollution. IntechOpen, 2010. v. 73p. 22–25.

LEE, J.-W. et al. Adsorption of dichloromethane from water onto a hydrophobic polymer resin XAD-1600. **Water Research**, v. 39, n. 4, p. 617–629, 2005.

LI, C. et al. Magnetically separable one dimensional Fe3O4/P(MAA-DVB)/TiO2 nanochains: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3860–3868, 2015.

LI, H.; WANG, L. Highly Selective Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Multifunctional Magnetic–Luminescent Molecularly Imprinted Polymers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 10502–10509, 2013.

LI, J. et al. Recyclable nanoscale zero-valent iron-based magnetic polydopamine coated nanomaterials for the adsorption and removal of phenanthrene and anthracene. Science and Technology of Advanced Materials, v. 18, n. 1, p. 3–16, 2017.

LI, S. et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by nanofiltration membranes: Rejection and fouling mechanisms. **Journal of Membrane Science**, v. 582, p. 264–273, 2019.

LIM, H.-S. et al. Hollow Fe3O4 microspheres as anode materials for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 123–130, 2012.

LIMA, A. L. C.; FARRINGTON, J. W.; REDDY, C. M. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. **Environmental Forensics**, v. 6, n. 2, p. 109–131, 2005.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIŠKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview. Journal of Chromatography A, v. 885, n. 1–2, p. 3–16, 2000.

LIU, J. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at High Mountain Site in North China: Concentration, Source and Health Risk Assessment. Aerosol and Air Quality Research, v. 17, n. 11, p. 2867–2877, 2017.

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.

LIU, Q. et al. The Spherical Cleavage Behavior of Polydivinylbenzene during Suspension Polymerization. **Designed Monomers and Polymers**, v. 13, n. 4, p. 369–375, 2010.

LIU, Q. et al. Graphene and Graphene Oxide Sheets Supported on Silica as Versatile and High-Performance Adsorbents for Solid-Phase Extraction. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 26, p. 6035–6039, 2011.

LONG, C. et al. Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, n. 1–3, p. 150–155, 2009.

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.

MAHGOUB, H. A. Nanoparticles Used for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1–20, 2019.

MALETIĆ, S. P. et al. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons is sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 467–482, 2019.

MANE, S. Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review. Canchemtrans.Net, v. 4, n. 2, p. 210–225, 2016.

MANE, S.; PONRATHNAM, S.; CHAVAN, N. Synthesis and characterization of hypercrosslinked hydroxyl functionalized co-polymer beads. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 46–58, 2014.

MANOUSI, N.; ZACHARIADIS, G. A. Recent Advances in the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Samples. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2182, 2020.

MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V. L. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 846–855, 2001.

MARTINEZ, A. W. et al. Effects of crosslinking on the mechanical properties, drug release and cytocompatibility of protein polymers. Acta Biomaterialia, v. 10, n. 1, p. 26–33, 2014.

MARVIN, C. H. et al. Analysis of high-molecular-mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 863, n. 1, p. 13–24, 1999.

MARZI KHOSROWSHAHI, E.; RAZMI, H. Application of sunflower stalk-carbon nitride nanosheets as a green sorbent in the solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons followed by high-performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 9, p. 2020–2028, 2018.

MASIH, J. et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 190–198, 2010.

MASIH, J. et al. Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. Aerosol and Air Quality Research, v. 12, n. 4, p. 515–525, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5^a ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1993.

MCNAMARA, K. M. et al. Identification of defects and impurities in chemical-vapordeposited diamond through infrared spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 4, p. 2466–2472, 1994.

MEISCHL, F. et al. Comparative study of substituted poly(4-vinylbenzyl chloride/ethylene glycol dimethacrylate) sorbents for enrichment of selected pharmaceuticals and estrogens from aqueous samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, p. 180–186, 2018.

MENDEZ TORRECILLAS, C.; HALBERT, G. W.; LAMPROU, D. A. A novel methodology to study polymodal particle size distributions produced during continuous wet granulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 519, n. 1–2, p. 230–239, 2017.

MILLER, K. P.; RAMOS, K. S. Impact of cellular metabolism on the biological effects of benzo[a]pyrene and related hydrocarbons. **Drug Metabolism Reviews**, v. 33, n. 1, p. 1–35, 2001.

MOJIRI, A. et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. **Science of The Total Environment**, v. 696, p. 133971, 2019.

MOORTHY, B.; CHU, C.; CARLIN, D. J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. **Toxicological Sciences**, v. 145, n. 1, p. 5–15, 2015.

MOSTERT, M. M. R.; AYOKO, G. A.; KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 430–445, 2010.

MOZAFFARI MAJD, M. et al. Theoretical study on the adsorption and relative stability of conformers of l-ascorbic acid on γ -alumina (100) surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 1147, p. 185–191, 2017.

MUJAHID ALI, M. et al. Diethylenetriamine assisted functionalization of boronic acid on poly GMA-MAA-DVB for selective enrichment of glycoproteins and glycopeptides. **Talanta**, v. 219, p. 121178, 2020.

NAING, N. N.; LI, S. F. Y.; LEE, H. K. Evaluation of graphene-based sorbent in the determination of polar environmental contaminants in water by micro-solid phase extractionhigh performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1427, p. 29–36, 2016.

NAVARRO, K. M. et al. Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbon of Wildland Firefighters at Prescribed and Wildland Fires. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 11, p. 6461–6469, 2017.

NCUBE, S. et al. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 99, p. 101–116, 2018.

NETZER, A. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. **Water Research**, v. 18, n. 8, p. 927–933, 1984.

NEVES, M. A. F. S.; DIAS, M. L.; COUTINHO, F. M. B. Copolímeros de estirenodivinilbenzeno para aplicação em cromatografia de exclusão por tamanho. **Polímeros**, v. 7, n. 3, p. 71–77, 1997.

NOVÁKOVÁ, L.; VLČKOVÁ, H. A review of current trends and advances in modern bioanalytical methods: Chromatography and sample preparation. **Analytica Chimica Acta**, v. 656, n. 1–2, p. 8–35, 2009.

NYHUS, A. K.; HAGEN, S.; BERGE, A. Characterization of crosslinked, macroporous, monosized polymer particles. Journal of Applied Polymer Science, v. 76, n. 2, p. 152–169, 2000.

OBER, C. K.; HAIR, M. L. The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of polystyrene. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 25, n. 5, p. 1395–1407, 1987.

OGAN, KENNETH.; KATZ, ELENA.; SLAVIN, WALTER. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by reversed-phase performance liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 1315–1320, 1979.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 6, p. 711–779, 2000a.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 6, p. 711–779, 2000b.

OKPARANMA, R. N.; MOUAZEN, A. M. Determination of Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in Soils: A Review of Spectroscopic and Nonspectroscopic Techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 48, n. 6, p. 458–486, 2013.

OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 2, p. 86–95, 2005.

OWABOR, C. N. et al. Comparative Study of the Adsorption and Desorption Behavior of Single and Multi-Ring Aromatics in Sediment Fractions. Advances in Chemical Engineering and Science, v. 03, n. 01, p. 67–73, 2013.

PAIXÃO, M. M.; VIANNA, M. T. G.; MARQUES, M. Graphene and graphene nanocomposites for the removal of aromatic organic compounds from the water: systematic review. **Materials Research Express**, v. 5, n. 1, p. 012002, 2018.

PAN, B. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 19–29, 2009.

PAN, L. Q.; REN, J.; LIU, J. Responses of antioxidant systems and LPO level to benzo(a)pyrene and benzo(k)fluoranthene in the haemolymph of the scallop Chlamys ferrari. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 3, p. 443–451, 2006.

PARIS, A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 96–106, 2018.

PARK, S.-J. et al. Facile synthesis of monodisperse poly(MAA/EGDMA)/Fe3O4 hydrogel microspheres with hollow structures for drug delivery systems: the hollow structure formation mechanism and effects of various metal ions on structural changes. **RSC Advances**, v. 5, n. 13, p. 10081–10088, 2015.

PARVATE, S.; DIXIT, P.; CHATTOPADHYAY, S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 8, p. 1323–1360, 2020.

PATHAK, S. et al. A state-of-the-art review of various adsorption media employed for the removal of toxic Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): An approach towards a cleaner environment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102674, 2022.

PENG, P. L.; LIM, L. H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Sample Preparation and Analysis in Beverages: A Review. Food Analytical Methods, v. 15, n. 4, p. 1042–1061, 2022.

PETRUCZOK, C. D.; YANG, R.; GLEASON, K. K. Controllable Cross-Linking of Vapor-Deposited Polymer Thin Films and Impact on Material Properties. **Macromolecules**, v. 46, n. 5, p. 1832–1840, 2013.

PICCAGLIA NETO, M. et al. Influence of the Fraction of Comonomers and Diluents on the Preparation of Polymeric Microspheres Based on Poly (Methacrylic acid-co-divinylbenzene) Obtained by Precipitation Polymerization. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2018.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. Advances in Colloid and Interface Science, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 73, p. 19–38, 2015.

POGORZELEC, M.; PIEKARSKA, K. Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment. Science of the Total Environment, v. 631–632, p. 1431–1439, 2018.

POIGER, T. et al. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1588–1596, 2017.

POMPEU, D. R. et al. Equilibria, Kinetics, and Mechanisms for the Adsorption of Four Classes of Phenolic Compounds onto Synthetic Resins. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 700–709, 2010.

POOLE, C. F. EXTRACTION | Solid-Phase Extraction. In: Encyclopedia of Separation Science. Elsevier, 2000. p. 1405–1416.

POOLE, C. F. Core concepts and milestones in the development of solid-phase extraction. In: **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p. 1–36.

POSTER, D. L. et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 859–881, 2006.

PRASETYA, N. B. A. et al. Effects of percent weight of divinylbenzene as crosslinking agent on the properties of eugenol–divinylbenzene copolymers. Journal of Physics: Conference Series, v. 1524, n. 1, p. 012089, 2020.

PURCARO, G. et al. Direct-immersion solid-phase microextraction coupled to fast gas chromatography mass spectrometry as a purification step for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in olive oil. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 166–171, 2013.

QIN, N. et al. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water–SPM–sediment system of Lake Chaohu, China. **Science of The Total Environment**, v. 496, p. 414–423, 2014a.

QIN, S.-B. et al. Facile synthesis of polydivinylbenzene coated magnetic polydopamine coupled with pressurized liquid extraction for the extraction and cleanup of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. **Journal of Chromatography A**, v. 1613, p. 460676, 2020.

QIN, S.-Y. et al. Theranostic GO-Based Nanohybrid for Tumor Induced Imaging and Potential Combinational Tumor Therapy. **Small**, v. 10, n. 3, p. 599–608, 2014b.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, 2001.

RASHEED, A. et al. Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–6, 2015.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VANGRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.

RIAHI, K.; CHAABANE, S.; THAYER, B. BEN. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode. Journal of Saudi Chemical Society, v. 21, p. S143–S152, 2017.

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

RIQUEZA, E. C. et al. Microscopic characterization of porosity and chemical modification of acrylonitrile copolymer networks. **Materials Letters**, v. 58, n. 3–4, p. 502–506, 2004.

ROCKNE, K. J. et al. Distributed Sequestration and Release of PAHs in Weathered Sediment: The Role of Sediment Structure and Organic Carbon Properties. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 12, p. 2636–2644, 2002.

RUBIO-CLEMENTE, A.; TORRES-PALMA, R. A.; PEÑUELA, G. A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. **Science of The Total Environment**, v. 478, p. 201–225, 2014.

RUBY, M. V. et al. Oral Bioavailability, Bioaccessibility, and Dermal Absorption of PAHs from Soil—State of the Science. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 2151–2164, 2016.

ŠAFAŘÍKOVÁ, M.; ŠAFAŘÍK, I. Magnetic solid-phase extraction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 194, n. 1–3, p. 108–112, 1999.

SAHU, S. K.; PANDIT, G. G. Estimation of Octanol-Water Partition Coefficients for Polycylic Aromatic Hydrocarbons Using Reverse-Phase HPLC. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, v. 26, n. 1, p. 135–146, 2003.

SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from Bacillus firmus. **Water Research**, v. 37, n. 17, p. 4231–4235, 2003.

SALMORIA, G. V.; MARTINS, W.; FUCIO, D. Tratamento da Superfície de Cateteres de Poliamida 11 por Plasma de Oxigênio. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 565–569, 2013.

SANDHU, A. K.; GU, L. Adsorption/Desorption Characteristics and Separation of Anthocyanins from Muscadine (Vitis rotundifolia) Juice Pomace by Use of Macroporous Adsorbent Resins. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 61, n. 7, p. 1441–1448, 2013.

SANTOS, G. S. DOS et al. Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas lipídicas destinadas à aplicação tópica de dapsona. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1388–1394, 2012.

SANTOS, P. M. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in human biological samples: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 194–209, 2019.

SARRIA-VILLA, R. et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. Science of the Total Environment, v. 540, p. 455–465, 2016.

SEGATELLI, M. G. et al. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 6, p. 325–333, 2010.

SEXTON, K. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Maternal and Umbilical Cord Blood from Pregnant Hispanic Women Living in Brownsville, Texas. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 8, n. 8, p. 3365–3379, 2011.

SHANG, H.; SUN, Z. PAHs (naphthalene) removal from stormwater runoff by organoclay amended pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 170–180, 2019.

SHARMA, B. M. et al. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin. Science of The Total Environment, v. 627, p. 1495–1504, 2018.

SILVA, C. M. F. et al. Removal of naphthalene from aqueous systems by poly(divinylbenzene) and poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) resins. Journal of Environmental Management, v. 157, p. 205–212, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7^a ed. New York: John Wiley and Sons, 2005.

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. **Polymers**, v. 11, n. 3, p. 410, 2019.

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

SMITH, J. N. et al. Natural rates of sediment containment of PAH, PCB and metal inventories in Sydney Harbour, Nova Scotia. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 17, p. 4858–4869, 2009.

SMOL, M.; WŁODARCZYK-MAKUŁA, M.; WŁÓKA, D. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) from Aqueous Solutions on Different Sorbents. Civil And Environmental Engineering Reports, v. 13, n. 2, p. 87–96, 2014.

SOARES, S. A. R. et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry After Pre-Concentration Using Cloud-Point Extraction with Surfactant Derivatization. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, p. 955–962, 2015.

SOLANO, R. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorption from aqueous solution using chitosan beads modified with thiourea, TiO2 and Fe3O4 nanoparticles. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101378, 2021.

SØRENSEN, L.; MEIER, S.; MJØS, S. A. Application of gas chromatography/tandem mass spectrometry to determine a wide range of petrogenic alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in biotic samples. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 30, n. 18, p. 2052–2058, 2016.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities. Reviews of environmental contamination and toxicology. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, p. 49–133, 2015.

SU, R. et al. Development of high internal phase emulsion polymeric monoliths for highly efficient enrichment of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from large-volume water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1405, p. 23–31, 2015.

SUN, D. et al. Recent Advances in Molecular-Imprinting-Based Solid-Phase Extraction of Antibiotics Residues Coupled With Chromatographic Analysis. Frontiers in Environmental Chemistry, v. 2, 2021a.

SUN, K. et al. A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics. **Science of The Total Environment**, v. 773, p. 145403, 2021b.

SUN, R. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and marine organisms: Implications of anthropogenic effects on the coastal environment. Science of The Total Environment, v. 640–641, p. 264–272, 2018a.

SUN, X. et al. Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples by Annular Platform-Supported Ionic Liquid-Based Headspace Liquid-Phase Microextraction. Journal of Analytical Methods in Chemistry, v. 2018, 2018b.

SUN, Y. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphene oxides and reduced graphene oxides. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 8, n. 11, p. 2755–2761, 2013.

SURAPONG, N.; BURAKHAM, R. Magnetic Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Enrichment of Glyphosate, Glufosinate, and Aminomethylphosphonic Acid Prior to High-Performance Liquid Chromatography. **ACS Omega**, v. 6, n. 41, p. 27007–27016, 2021.

TANG, J. et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 355–363, 2015.

TEIXEIRA, V. G. et al. Determination of accessible chloromethyl groups in chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 951–956, 2005.

THIÄNER, J. B.; ACHTEN, C. Liquid chromatography–atmospheric pressure laser ionization– mass spectrometry (LC-APLI-MS) analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with 6–8 rings in the environment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 7, p. 1737–1747, 2017.

THOMPSON, K.-L.; PICARD, C. R.; CHAN, H. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally harvested bivalves in northern British Columbia, Canada. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, n. 1–2, p. 390–399, 2017.

TITATO, G. M.; LANCAS, F. M. Optimization and Validation of HPLC-UV-DAD and HPLC-APCI-MS Methodologies for the Determination of Selected PAHs in Water Samples. Journal of Chromatographic Science, v. 44, n. 1, p. 35–40, 2006.

TOLEDO, M.; LANÇAS, F. M.; CARRILHO, E. Solid-phase extraction of nitro-PAH from aquatic samples and its separation by reverse-phase capillary liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 1004–1010, 2007.

TOMOVSKA, R.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. Reactions in Heterogeneous Media. In: **Monitoring Polymerization Reactions**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2014. p. 59–77.

TOPUZ, F.; UYAR, T. Cyclodextrin-functionalized mesostructured silica nanoparticles for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 233–241, 2017.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

URANO, K.; TACHIKAWA, H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1897–1899, 1991.

VALERA-TARIFA, N. M. et al. Development and validation of a GC-MS/MS method for priority polycyclic aromatic hydrocarbons quantification in different types of water samples. **Separation Science Plus**, v. 1, n. 8, p. 539–548, 2018.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 6, p. 731–738, 2011.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Fluorescence microscopy. **Molecular Fluorescence**, Second Edi. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p. 327-348, 2012.

VAN DELFT, J. H. M. et al. Time Series Analysis of Benzo[A]Pyrene-Induced Transcriptome Changes Suggests That a Network of Transcription Factors Regulates the Effects on Functional Gene Sets. **Toxicological Sciences**, v. 117, n. 2, p. 381–392, 2010.

VAZQUEZ, I. et al. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption. Journal of Hazardous Materials, v. 147, n. 1–2, p. 395–400, 2007.

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, n. 2, p. 466–473, 2011a.

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, n. 2, p. 466–473, 2011b.

VILLANOVA, J. C. O. et al. Síntese e caracterização de beads acrílicos preparados por polimerização em suspensão visando aplicação como excipiente farmacêutico para compressão direta. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 124–131, 2012.

VOROTYNTSEV, A. V. et al. Supported ionic liquid-like phases based on CMS/DVB with different NR3 cations as catalysts for the chlorosilanes disproportionation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, n. 3, p. 102–113, 2018a.

VOROTYNTSEV, A. V. et al. Supported ionic liquid-like phases based on CMS/DVB with different NR3 cations as catalysts for the chlorosilanes disproportionation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 102–113, 2018b.

WAHEED, A. et al. Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112360, 2021.

WANG, H. et al. Preparation of one-dimensional Fe3O4@P(MAA-DVB)–Pd(0) magnetic nanochains and application for rapid degradation of organic dyes. **RSC Advances**, v. 6, n. 100, p. 97882–97889, 2016a.

WANG, J. et al. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 173, p. 331–338, 2019.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. Journal of Hazardous Materials, v. 390, p. 122156, 2020a.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020b.

WANG, L. et al. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020a.

WANG, L.-C.; CAO, Y.-H. Adsorption behavior of phenanthrene on CTAB-modified polystyrene microspheres. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 553, p. 689–694, 2018.

WANG, S. et al. Selective determination of potassium ions by SPR based molecularly imprinted sensor. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 585, n. 1, p. 012173, 2020b.

WANG, X. et al. A novel polar-modified post-cross-linked resin and its enhanced adsorption to salicylic acid: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies. Journal of Colloid and Interface Science, v. 470, p. 1–9, 2016b.

WANG, Z. et al. Human Metabolic Responses to Chronic Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure by a Metabolomic Approach. **Journal of Proteome Research**, v. 14, n. 6, p. 2583–2593, 2015.

WEI, Z. Q. et al. Monodisperse plum-like sulfonated PGMA-DVB microspheres as a new ion exchange resin. Journal of Applied Polymer Science, v. 134, n. 26, 2017.

WENZL, T. et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 716–725, 2006.

WIBERLEY, S. E.; BUNCE, S. C.; BAUER, W. H. Carbon-Hydrogen Stretching Frequencies. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 217–221, 1960.

WIERUCKA, M.; BIZIUK, M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 50–58, 2014.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, 2011.

WOŁOWICZ, A.; HUBICKI, Z. Effect of matrix and structure types of ion exchangers on palladium(II) sorption from acidic medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 660–670, 2010.

WOŁOWICZ, A.; HUBICKI, Z. Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium(II) ions from acidic solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 206–215, 2011.

WOLSKA, L. et al. Sources and Fate of PAHs and PCBs in the Marine Environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 42, n. 11, p. 1172–1189, 2012.

WORCH, E. Adsorption technology in water treatment. In: Adsorption Technology in Water Treatment. de Gruyter, 2021.

WU, A. et al. Application of solid-phase extraction based on magnetic nanoparticle adsorbents for the analysis of selected persistent organic pollutants in environmental water: A review of recent advances. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 44–112, 2021.

WU, F. et al. Exploring the relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons and sedimentary organic carbon in three Chinese lakes. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, n. 5, p. 774–783, 2012.

WU, Z. et al. Competitive adsorption of naphthalene and phenanthrene on walnut shell based activated carbon and the verification via theoretical calculation. **RSC Advances**, v. 10, n. 18, p. 10703–10714, 2020.

XI, Z.; CHEN, B. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 4, p. 737–748, 2014a.

XI, Z.; CHEN, B. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 4, p. 737–748, 2014b.

XIA, Y. et al. Urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to idiopathic male infertility. **Human Reproduction**, v. 24, n. 5, p. 1067–1074, 2009.

XIAOWU; SHAO, Y. Study of Kinetics Mechanism of PAHs Photodegradation in Solution. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 17, p. 348–351, 2017.

XING, Y. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry using macroporous resin solid-phase extraction. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 11, p. 2453–2460, 2018.

XU, J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1408–1414, 2007.

XUE, W.; WARSHAWSKY, D. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 206, n. 1, p. 73–93, 2005.

YAHAYA, N. et al. Rapid Dispersive Micro-Solid Phase Extraction Using Mesoporous Carbon COU-2 in the Analysis of Cloxacillin in Water. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 8, n. 4, p. 240–246, 2013.

YAN, J. et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 557, n. 1, p. 99–108, 2004.

YANG, J. et al. Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai. **Applied Geochemistry**, v. 106, p. 17–25, 2019.

YANG, L. et al. Association of polycyclic aromatic hydrocarbons metabolites and risk of diabetes in coke oven workers. **Environmental Pollution**, v. 223, p. 305–310, 2017.

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

YANG, W. C. et al. Adsorption and desorption dynamics of amino acids in a nonionic polymeric sorbent XAD-16 column. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 5, p. 922–929, 2003.

YANG, Z. et al. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension. **Environmental Pollution**, v. 155, n. 2, p. 366–374, 2008.

YORSENG, K. et al. Influence of Accelerated Weathering on the Mechanical, Fracture Morphology, Thermal Stability, Contact Angle, and Water Absorption Properties of Natural Fiber Fabric-Based Epoxy Hybrid Composites. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2254, 2020.

YU, J. et al. Porphyrin-based magnetic nanocomposites for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1540, p. 1–10, 2018.

ZAMBIANCHI, M. et al. Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 130–140, 2017.

ZANGO, Z. U. et al. Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH2-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Science**, v. 220, p. 115608, 2020a.

ZANGO, Z. U. et al. Removal of Pyrene from Aqueous Solution Using Fe-based Metal-organic Frameworks. **IOP Conference Series**: Earth and Environmental Science, v. 549, n. 1, p. 012061, 2020b.

ZANGO, Z. U. et al. An Overview and Evaluation of Highly Porous Adsorbent Materials for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenols Removal from Wastewater. **Water**, v. 12, n. 10, p. 2921, 2020c.

ZHAI, Z. C. et al. Adsorption of phenylhydrazine derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents. **Reactive and Functional Polymers**, v. 57, n. 2–3, p. 93–102, 2003.

ZHANG, D. et al. Application of Klebsiella oxytoca Biomass in the Biosorptive Treatment of PAH-Bearing Wastewater: Effect of PAH Hydrophobicity and Implications for Prediction. **Water**, v. 10, n. 6, p. 675, 2018.

ZHANG, J. et al. Sorptive removal of phenanthrene from water by magnetic carbon nanomaterials. Journal of Molecular Liquids, v. 293, p. 111540, 2019.

ZHANG, X. et al. Facile synthesis of hypercrosslinked resins via chloromethylation and continuous condensation of simple aryl molecules. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 735–738, 2011.

ZHANG, Y. et al. Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water using solid-phase extraction followed by ultra-performance convergence chromatography with photodiode array detection. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 5, p. 993–999, 2016.

ZHAO, J. et al. Existence, removal and transformation of parent and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in two biological wastewater treatment processes. **Chemosphere**, v. 224, p. 527–537, 2019.

ZHAO, X. et al. Long-range atmospheric transport and the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Changbai Mountain. **Chemosphere**, v. 119, p. 289–294, 2015.

ZHENG, H. et al. Biomass burning contributed most to the human cancer risk exposed to the soil-bound PAHs from Chengdu Economic Region, western China. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 159, p. 63–70, 2018.

ZHOU, Q. et al. Preparation and characterization of magnetic nanomaterial and its application for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 323–331, 2019.

ZHU, Z. et al. The contamination, formation, determination and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products. **Food Control**, v. 141, p. 109194, 2022.

ZHUANG, S. et al. Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121596, 2020.

ZIPPI, E. M.; KABALKA, G. W. Synthesis, characterization and pyrolysis of poly(styrene/divinylbenzene) derivatives. **Carbon**, v. 34, n. 12, p. 1539–1542, 1996.







Fonte: O autor, 2022.