

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

Rejane Secretti Cargin

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS A PARTIR DE
MATRIZES ASFÁLTICAS**

Santa Maria, RS
2022

Rejane Secretti Cargin

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS A PARTIR DE MATRIZES ASFÁLTICAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para a obtenção do título de **Doutora em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Cargnin, Rejane
AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS A PARTIR DE MATRIZES
ASFÁLTICAS / Rejane Cargnin.- 2022.
178 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento
Coorientadora: Denise Bohrer do Nascimento
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Asfalto 2. Emissão de fumos de asfalto 3.
Cromatografia 4. HPAs 5. S-O-N-HPAs I. Cícero do
Nascimento, Paulo II. Bohrer do Nascimento, Denise III.
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, REJANE CARGNIN, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Rejane Secretti Cargin

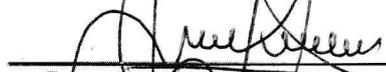
**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS A PARTIR DE MATRIZES ASFÁLTICAS**

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

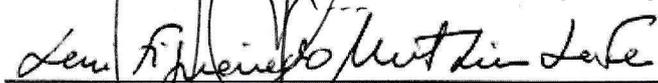
Aprovada em 24 de outubro de 2022:



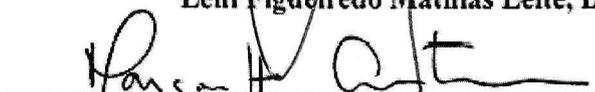
Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)



Leni Figueiredo Mathias Leite, Dr. (COPPE/UFRJ)



Margareth Carvalho Coutinho Cravo, Dr. (CENPES/ PETROBRAS)



Simone NoreMBERG Kunz, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2022

DEDICATÓRIA

Ao meu companheiro de uma década, Ezequiel. Em
memória a nossa pequena Ellie. Aos meus pais
Rogani e Idemar, e ao meu irmão Pietro.

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo e companheiro de uma década, Ezequiel. Obrigada por dividir teus sonhos comigo, obrigada por ser meu maior incentivador nessa caminhada. Tu sem dúvida foste meu chão, a certeza de ter pra quem correr. Obrigada por todas as vezes que me fez enxergar que eu era capaz, e por dividir todas as angústias. Essa conquista é tão tua quanto minha, obrigada!

A pequena Ellie que trouxe leveza pra minha vida, que da maneira mais delicada possível me ensinou sobre o amor. Na mesma intensidade que viestes, também fostes. E que bom que viestes pra mostrar a alegria de viver a vida, aproveitando cada segundo dela, como se não houvesse o amanhã. Pra sempre vou lembrar da melhor companheirinha de escrita da tese.

Aos meus pais Rogani e Idemar, e ao meu irmão Pietro. Obrigada por apoiarem minhas escolhas, por suportarem comigo os longos períodos de ausência. Essa conquista sem dúvida também é de vocês. E aos meus sogros Sandra e Lizeu, e ao meu cunhado Marco, obrigada por terem sido presentes nessa caminhada.

Aos meus amigos do Lachem para a vida, Pati S., Gabi L., Carol, Jé, Pati M, Diana e Loui. Com certeza a nossa amizade foi uma das melhores coisas que aconteceram na pós-graduação. Eu sempre vou levar cada um de vocês em um lugar muito especial no meu coração. A Letícia pela parceria no desenvolvimento da pesquisa, sempre vou lembrar de ti com muito carinho. Aos colegas Fran R. e Willian obrigada pelas discussões nas reuniões semanais. Aos demais colegas do Lachem, Cris, Milena, Gabriel, Mayara e Jhovana obrigada por tornarem o dia a dia mais leve.

Pati S. e Gabi L. obrigada por serem a minha certeza. Certeza de amizade, de apoio, da palavra que conforta, e também da que acalma, que fortalece. Obrigada por não me deixarem me preocupar além do que devia, sem dúvida vocês são anjos disfarçadas de amigas, vocês foram a certeza de ter abrigo durante todo esse período. Obrigada!

Ao Luís Ferraz, que com certeza foi um pai nessa jornada. Obrigada por todos os ensinamentos. Eu sempre vou lembrar de todas as vezes que me acudistes. Obrigada por sempre ter a solução! Também gostaria de agradecer a mãe Sandra, sem dúvida, por muitas vezes você foi o colo que eu precisava, obrigada!

Ao professor Paulo, por todos os ensinamentos. Por ser muito além de um orientador, por ser amigo. Por estar sempre presente e por ser um dos meus maiores incentivadores a cursar

graduação em Engenharia Química, juntamente com o período de doutorado. Sem dúvida se hoje eu estou defendendo a tese de doutorado e fazendo estágio na EQ, devo muito isso a você. Obrigada de coração por todo o apoio nessa trajetória.

Aos amigos que a EQ me deu, Fran D., Gabi R., Daísa e Iuri. Obrigada por terem tornado essa loucura a mais divertida possível. Por terem me acolhido e por terem entendido toda vez que o TCC ficou de lado por causa da tese. Vocês são demais, obrigada! Gostaria de agradecer também aos amigos Andreli e André que pude conhecer durante esse período do desenvolvimento da tese, vocês sem dúvida foram família, obrigada!

A CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado, pelo incentivo a pesquisa científica no Brasil. E aos professores avaliadores desse trabalho, Prof. Leandro, Prof^{as}. Margareth, Leni e Simone agradeço o aceite em participar da avaliação e as contribuições para este trabalho.

RESUMO

AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS A PARTIR DE MATRIZES ASFÁLTICAS

AUTORA: Rejane Secretti Cargin

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

O asfalto é um produto do petróleo, constituído basicamente de hidrocarbonetos, os quais podem conter em sua estrutura heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio. Na aplicação do asfalto em leito rodoviário, este é submetido a aquecimento a fim de reduzir a viscosidade e facilitar o manuseio. Neste processo, os compostos orgânicos voláteis (COVs) da composição do asfalto são emitidos na fase gasosa (fumos de asfalto), expondo os trabalhadores ao risco ocupacional, sendo esta, uma das principais fontes agravantes e prejudiciais à saúde dos trabalhadores. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados sulfurados (SHPAs), oxigenados (OHPAs) e nitrogenados (NHPAs) em fumos de asfalto. Para o estudo das emissões, foram avaliadas amostras de asfalto oriundas de três refinarias do Brasil, além de uma amostra modificada por polímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), nas temperaturas de 130 °C, 160 °C e 200 °C. Para promover a emissão dos compostos presentes nas amostras, foi utilizado um Dispositivo de Extração e Coleta (DEC). Para a análise dos compostos emitidos utilizou-se a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD). Para quantificação dos SHPAs um método cromatográfico para a separação de 28 SHPAs foi desenvolvido e suas características analíticas avaliadas. Assim como, um método para separação de 5 OHPAs e 5 NHPAs por HPLC-DAD. As metodologias desenvolvidas apresentaram boa precisão e exatidão, e os limites de detecção e quantificação foram baixos, considerando a concentração encontrada nas emissões. Utilizando as metodologias analíticas mencionadas, as amostras foram caracterizadas e apresentaram pelo menos 33 dos 54 compostos do escopo desse estudo. A emissão é altamente dependente da temperatura de aquecimento do asfalto. Um aumento da temperatura de aplicação do asfalto acarreta em maior concentração de compostos emitidos. Ainda, compostos de maior massa molecular só foram detectados em temperaturas mais altas da massa asfáltica, enquanto aqueles de menores massas moleculares são facilmente desprendidos da massa de asfalto e liberados no ambiente. Com isso, mais compostos puderam ser detectados a partir de fumos de asfalto gerados a 200 °C e 160 °C em comparação com aqueles gerados a 130 °C. Os resultados obtidos indicam que mesmo em temperaturas abaixo de seus pontos de ebulição os compostos podem ser emitidos. A fonte de asfalto também afeta significativamente os compostos e a quantidade emitida. Há forte predominância dos HPAs nas emissões, seguida dos SHPAs e OHPAs para os Cimentos Asfálticos de Petróleo CAP 1, CAP 2 e CAP 3, não havendo a presença de NHPAs nestas matrizes asfálticas. O CAP 4 apresenta um comportamento um pouco diferente dos demais. Sendo igualmente dominante a emissão dos HPAs, no entanto, em relação a quantificação, para esta amostra os OHPAs predominam em relação aos SHPAs. Ainda, há a contribuição de NHPAs nas emissões desta amostra.

Palavras-chave: Asfalto, emissão, HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs.

ABSTRACT

EVALUATION OF AROMATIC HYDROCARBON EMISSIONS AND THEIR DERIVATIVES FROM ASPHALT CEMENTS

AUTHOR: Rejane Secretti Carginin
ADVISOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Asphalt is a product of petroleum, basically consisting of hydrocarbons, which may contain heteroatoms such as sulfur, oxygen and nitrogen in their structure. In the application of asphalt on a road bed, it is subjected to heating in order to reduce viscosity and facilitate handling. In this process, the volatile organic compounds (VOCs) of the asphalt composition, are emitted in the gaseous phase (asphalt fumes), exposing workers to occupational risk, which is one of the main sources that are aggravating and harmful to workers' health. In this context, the objective of this work is to evaluate the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their sulfur derivatives (PASHs), oxygenated (OPAHs) and nitrogen (NPAHs) in asphalt fumes. For the study of emissions, asphalt samples from three refineries in Brazil were evaluated, in addition to a sample modified by Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) polymer, at temperatures of 130 °C, 160 °C and 200 °C. To promote the emission of compounds present in the samples, an Extraction and Collection Device (ECD) was used. For the analysis of the emitted compounds, the technique of High Performance Liquid Chromatography with diode array detection (HPLC-DAD) was used. To quantify the PASHs, a chromatographic method for the separation of 28 PASHs was developed and their analytical characteristics were evaluated. As well as a method for separating 5 OPAHs and 5 NPAHs by HPLC-DAD. The developed methodologies showed good precision and accuracy, and the detection and quantification limits were low, considering the concentration found in the emissions. Using the aforementioned analytical methodologies, the samples were characterized and presented at least 33 of the 54 compounds within the scope of this study. The emission is highly dependent on the heating temperature of the asphalt. An increase in asphalt application temperature leads to a higher concentration of emitted compounds. Furthermore, compounds of higher molecular weight were only detected at higher temperatures of the asphalt mass, while those with lower molecular weights are easily detached from the asphalt mass and released into the environment. As a result, more compounds could be detected from asphalt fumes generated at 200 °C and 160 °C compared to those generated at 130 °C. The results obtained indicate that even at temperatures below their boiling points the compounds can be emitted. The asphalt source also significantly affects the compounds and the amount emitted. There is a strong predominance of PAHs in emissions followed by PASHs and OPAHs for Petroleum Asphalt Cements CAP 1, CAP 2 and CAP 3, without the presence of NPAHs in these asphalt matrices. The CAP 4 sample behaves a little differently from the others. The emission of PAHs is equally dominant, however, in relation to quantification, for this sample OPAHs predominate in relation to PASHs. Still, there is the contribution of NPAHs in the emissions of this sample.

Keywords: Asphalt, emission, PAHs, PASHs, OPAHs and NPAHs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química dos 16 HPAs prioritários para monitoramento ambiental, listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana.....	20
Figura 2 - Fórmulas estruturais representativas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados, nitrogenados e sulfurados.....	21
Figura 3 - Esquema do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido por Ferraz (2015)	45
Figura 4 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Mo et al. (2019)	46
Figura 5 – Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Lei et al. (2018).....	47
Figura 6 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Nilsson et al. (2018).....	48
Figura 7 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Sharma e Lee (2017).....	48
Figura 8 - Gerador de fumos desenvolvido por Liang et al. (2017)	49
Figura 9 – Etapas experimentais desenvolvidas	56
Figura 10 - Preparo das soluções utilizadas no desenvolvimento da pesquisa.....	60
Figura 11 - Cromatograma da mistura dos SHPA's com a presença do tolueno como interferente.....	72
Figura 12 - Cromatograma da separação das 5 soluções, pelo método de HPLC-DAD para os SHPA's em desenvolvimento.....	73
Figura 13 - Cromatograma RP-HPLC-DAD da separação dos SHPA's em 235 nm	74
Figura 14 - Efeito da temperatura (20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C) na resolução dos picos 24 (4,6-dietildibenzotiofeno), 25 (ciclohexilmetil-2-benzotiofeno), e 26 (2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno).....	76
Figura 15 - Sobreposição dos cromatogramas RP-HPLC-DAD dos padrões de referência de 28 SHPA's e 16 HPAs em 225 nm.....	82
Figura 16 - Cromatograma RP-HPLC-DAD da separação dos OHPAs e NHPAs em 235 nm	86
Figura 17 - Cromatograma demonstrativo da influência da temperatura na separação dos OHPAs e NHPAs (225 nm)	88
Figura 18 - Cromatogramas da separação dos a) HPAs, b) SHPA's, c) OHPAs e NHPAs estudados	95
Figura 19 - Cromatograma dos fumos de asfalto do CAP 3 gerados a 200 °C conforme metodologia para a) HPAs; b) SHPA's e c) OHPAs - NHPAs.....	99
Figura 20 - Fluxograma elencando a técnica de confirmação e a respectiva classe dos compostos	101
Figura 21 - Cromatograma contendo a análise confirmatória por adição de padrão dos compostos a) HPAs, b) SHPA's e c) OHPAs e NHPAs nos fumos do CAP 3 emitidos a 200 °C	108
Figura 22 - Perfil de predominância em relação ao número de anéis dos compostos presentes nas emissões	115
Figura 23 - Concentrações dos compostos emitidos das 4 amostras de asfaltos: a) CAP 1; b) CAP 2; c) CAP 3; d) CAP 4 por HPLC-DAD	125
Figura 24 - Emissão total dos CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4 nas três temperaturas monitoradas	130
Figura 25 - Matriz de Correlações de Pearson para os compostos do CAP 1 com base nas emissões em diferentes temperaturas	134
Figura 26 - Emissão total a 200 °C do CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4	139
Figura 27 - Perfis de emissão dos HPAs e seus derivados em diferentes temperaturas: a) CAP 1; b) CAP 2; c) CAP 3; d) CAP 4	143

Figura 28 - Análise de Pareto (Curva ABC) para os compostos emitidos a) CAP 1, b) CAP 2, c) CAP 3 e d) CAP 4 na temperatura de 200 °C 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs	24
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos SHPAs	27
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos OHPAs	33
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas dos NHPAs	35
Tabela 5 - Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto a sua carcinogenicidade segundo a IARC.....	37
Tabela 6 - Limites de exposição recomendados ou regulamentados para compostos orgânicos voláteis.....	51
Tabela 7 - Padrões analíticos de HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs	57
Tabela 8 – Concentração das soluções estoque a partir dos padrões disponibilizados na forma sólida ou líquida	61
Tabela 9 - Parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos do método desenvolvido por Barichello (2016)	63
Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos para análise dos SHPAs	64
Tabela 11 - Parâmetros cromatográficos para análise dos OHPAs e NHPAs.....	65
Tabela 12 - Principais parâmetros físico-químicos dos CAPs estudados nesse trabalho	67
Tabela 13 - Resoluções dos compostos 24 (4,6-dietildibenzotiofeno), 25 (ciclohexilmetil-2-benzotiofeno), e 26 (2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno).....	76
Tabela 14 - Testes de recuperação do CAP 2 fortificado.....	77
Tabela 15 - Características analíticas do método RP-HPLC-DAD desenvolvido para determinação dos SHPAs.....	79
Tabela 16 - Coeluições totais e parciais dos SHPAs e HPAs.....	83
Tabela 17 - Parâmetros cromatográficos do método desenvolvido por Nascimento et al. (2015a) para análise de OHPAs e NHPAs	84
Tabela 18 - Comprimentos de onda específicos para quantificação dos OHPAs e NHPAs	87
Tabela 19 - Características analíticas do método RP-HPLC-DAD desenvolvido para determinação dos OHPAs e NHPAs	90
Tabela 20 - Caracterização qualitativa dos fumos de asfalto das 4 amostras de asfalto brasileiro na temperatura de 200 °C	97
Tabela 21 - Tempo de retenção (TR), desvio no tempo de retenção (DTR), porcentagem de desvio (%) dos compostos emitidos no estudo para as quatro matrizes asfálticas aquecidos a 200 °C (Unidade: min)	103
Tabela 22 - Similaridade espectral dos compostos das quatro amostras em análise em relação ao composto padrão de referência. Dados referentes a temperatura de 200 °C	106
Tabela 23 - Compostos não confirmados por HPLC-DAD e confirmados por GC-MS ou UHPLC-MS/MS para a emissão na temperatura de 200 °C.....	110
Tabela 24 - Confirmação qualitativa (HPLC-DAD, GC-MS e UHPLC-MS/MS) dos compostos emitidos das 4 amostras de asfalto brasileiro na temperatura de extração de 200 °C	111
Tabela 25 - Relação entre as características físico-químicas dos compostos e a porcentagem de emissão para o CAP 3 na temperatura de 200 °C.....	116
Tabela 26 - Matriz de correlação de Pearson relacionando a emissão dos compostos em relação ao incremento de temperatura (130 °C, 160 °C e 200 °C)	119
Tabela 27 - Quantificação (mg/kg) dos fumos de asfalto emitidos dos CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4 em relação à presença dos HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs em análise neste estudo	121
Tabela 28 - Análise de predominância dos compostos, oriundos das diferentes refinarias em diferentes temperaturas de geração de fumos.....	144

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Toxidade dos SHPAs	39
-------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABHO	Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais
ACGIH	Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>)
ACN	Acetonitrila
AMS	Espectrômetro de massa de aerossol (<i>Aerosol Mass Spectrometer</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATSDR	Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>)
APCI-MS	Espectrometria de massas com ionização química a pressão atmosférica (<i>Atmospheric pressure chemical ionization and Mass Spectrometry detection</i>)
AZAS	Azaarenos
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DAD	Detector de arranjo de diodos (<i>Diode Array Detector</i>)
DCD	Detector de constante dielétrica (<i>Dielectric Constant Detector</i>)
DEC	Dispositivo de Extração e Coleta
DTR	Desvio no tempo de retenção
ELSD	Detector evaporativo com espalhamento de luz (<i>Evaporative Light Scattering Detector</i>)
EPI	Equipamento de proteção individual
EROD	7-etoxirresorufina-0-deetilase
EUA	Estados Unidos da América
FID	Detector de ionização em chama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
GC/MS	Cromatografia a gas acoplada a espectrometria de massas (<i>Gas Chromatography and Mass Spectrometry Detection</i>)
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (<i>Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals</i>)
HMA	Misturas asfálticas quentes (<i>Hot Mix Asphalt</i>)
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de diodos (<i>High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection</i>)
HPLC-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (<i>High Performance Liquid Chromatography and Mass Spectrometry detection</i>)
HS-GC/MS	Cromatografia a gas headspace-espectrometria de massa (<i>Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
IARC	Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IR	Detector de infravermelho (<i>Infrared Detector</i>)
Kow	Coefficiente de partição octanol/água
LC	Cromatografia líquida (<i>Liquid Chromatography</i>)

LOD	Limite de detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MRL	Níveis mínimos de risco (<i>Minimal Risk Levels</i>)
NHPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático Nitrogenado
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
NR	Norma Regulamentadora
OHPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático Oxigenado
OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>)
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Para análise
PEL	Limites de exposição admissíveis (<i>Permissible Exposure Limits</i>)
PID	Detector de fotoionização (<i>Photoionization Detector</i>)
PM	Material Particulado (<i>Particulate Material</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno
REL	Limites de exposição recomendados (<i>Recommended Exposure Limits</i>)
RI	Detector de índice de refração (<i>Refractive Index Detection</i>)
RP-HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (<i>High performance reversed-phase liquid chromatography</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
RT	Tempo de retenção (<i>Retention time</i>)
SBS	Estireno-butadieno-Estireno (<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i>)
STEL	Limites de exposição de curto prazo (<i>Short-Term Exposure Limits</i>)
SHPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático Sulfurado
THF	Tetrahidrofurano
TLVs	Limites de exposição ocupacionais (<i>Threshold Limit Values</i>)
TWA	Média ponderada de tempo (<i>Time Weight Average</i>)
UHPLC-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massas (<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography and Detection by Tandem Mass Spectrometry</i>)
UHPLC-APPI-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Alta eficiência e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography with Atmospheric Pressure Photoionization and Detection by Tandem Mass Spectrometry</i>)
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
UV	Região ultravioleta do espectro eletromagnético
UV-VIS	Região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético
XAD-2	Resina polimérica Amberlite XAD-2
WMA	Misturas asfálticas mornas (<i>Warm Mix Asphalt</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP).....	19
2.2	MOLÉCULAS PRESENTES NOS FUMOS DE ASFALTO.....	20
2.2.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	22
2.2.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos derivados	25
2.2.2.1	<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos sulfurados</i>	25
2.2.2.2	<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados</i>	32
2.2.2.3	<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados</i>	34
2.3	EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS HPAs E DERIVADOS.....	36
2.4	ESTUDO DAS EMISSÕES DO ASFALTO	43
2.4.1	Dispositivos de extração e coleta	44
2.5	LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL A FUMOS DE ASFALTO	49
2.6	ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DOS FUMOS DE ASFALTO	52
2.7	MÉTODOS DE ANÁLISE NA DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1	PADRÕES UTILIZADOS.....	56
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	58
3.3	MATERIAIS	58
3.4	INSTRUMENTAÇÃO.....	58
3.5	PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE.....	59
3.6	METODOLOGIAS ANALITICAS	63
3.6.1	HPLC-DAD para determinação dos HPAs	63
3.6.2	HPLC-DAD para determinação dos SHPAs	64
3.6.3	HPLC-DAD para determinação dos OHPAs e NHPAs	64
3.6.4	Avaliação das características analíticas das metodologias para SHPAs, OHPAs e NHPAs desenvolvidas	65
3.6.5	GC/MS (<i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>) na análise confirmatória dos HPAs	66
3.6.6	UHPLC-APPI-MS/MS (<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography with Atmospheric Pressure Photoionization and Detection by Tandem Mass Spectrometry</i>) na análise confirmatória dos SHPAs	67

3.7	AMOSTRAS DE CAP	67
3.8	ESTUDO DE EMISSÕES DAS AMOSTRAS DE ASFALTO	68
3.9	LIMPEZA DO MATERIAL	68
3.10	GESTÃO DE RESÍDUOS LABORATORIAIS	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS.....	70
4.1.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Sulfurados.....	70
4.1.1.1	<i>Separação cromatográfica</i>	70
4.1.1.2	<i>Seleção do comprimento de onda.....</i>	74
4.1.1.3	<i>Temperatura da coluna.....</i>	75
4.1.1.4	<i>Características analíticas.....</i>	77
4.1.1.5	<i>Avaliação de possíveis coeluições com HPAs</i>	82
4.1.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados e Nitrogenados.....	84
4.1.2.1	<i>Separação cromatográfica</i>	84
4.1.2.2	<i>Seleção do comprimento de onda.....</i>	86
4.1.2.3	<i>Temperatura da coluna.....</i>	88
4.1.2.4	<i>Características analíticas.....</i>	89
4.1.2.5	<i>Quinolina e acridina</i>	91
4.2	GERAÇÃO DE FUMOS DE ASFALTO.....	92
4.2.1	Mecanismos de emissão e seleção de variáveis.....	92
4.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DAS DIFERENTES REFINARIAS DO BRASIL	94
4.3.1	Composição química dos fumos de asfalto	94
4.3.2	Análises confirmatórias dos compostos emitidos.....	100
4.3.2.1	<i>Utilizando HPLC-DAD</i>	101
4.3.2.2	<i>Utilizando Espectrometria de massas</i>	110
4.3.3	Características que influenciam na emissão dos compostos	114
4.3.4	Influência da temperatura na emissão dos compostos	118
4.3.5	Influência do aditivo SBS na massa de asfalto.....	136
4.3.6	Influência da origem do asfalto na emissão dos compostos	138
4.3.7	Análise crítica das emissões	140
5	ALTERNATIVAS PARA MITIGAÇÃO DAS EMISSÕES	149
6	CONCLUSÃO.....	151
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	154
	REFERÊNCIAS	155
	APÊNDICES	169
	APÊNDICE A - ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS.....	169

APÊNDICE B - RELAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E A EMISSÃO	171
APÊNDICE C - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA OS HPAS.....	175
APÊNDICE D - MATRIZ DE CORRELAÇÕES DE PEARSON PARA OS COMPOSTOS DAS AMOSTRAS	176

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um produto do petróleo, de coloração castanho escuro a preto, composto pela fração mais pesada da operação unitária de destilação. O asfalto possui aspecto semissólido a baixas temperaturas, características viscoelásticas a temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas. Este, é utilizado principalmente para pavimentação de estradas (95%), cobertura de telhados, impermeabilização, tintas, entre outras aplicações industriais (5%) (RASOULZADEH et al., 2011; PORTO et al., 2019).

A produção do asfalto envolve a destilação do petróleo obtendo o produto com as propriedades desejadas. Os compostos presentes na composição do asfalto sofrem transformações adicionais no processo de refino produzindo uma variedade de compostos voláteis. Uma fração dos compostos voláteis resultantes da destilação do petróleo é removida na própria refinaria, porém na aplicação *in situ*, o asfalto é submetido a aquecimento para disposição no leito rodoviário, a fim de reduzir a viscosidade e facilitar o manuseio. Neste processo, os compostos orgânicos voláteis (COVs) remanescentes na massa do asfalto são emitidos na fase gasosa (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIN, 2014).

O foco dos estudos das emissões do asfalto, na área analítica, sempre esteve vinculado a presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (KITTO et al., 1996; LAW et al., 2006; MO et al., 2019). Estudos das emissões de seus derivados sulfurados (SHPAs), oxigenados (OHPAs) e nitrogenados (NHPAs) podem fornecer uma gama de informações sobre a composição dos fumos de asfalto, que ainda não foram descobertas ou mesmo complementares às obtidas com o monitoramento dos HPAs. Em termos analíticos, usualmente o processo de coleta destes compostos, assim como as suas análises, é similar aos HPAs, facilitando a inclusão destes compostos nos estudos.

A ausência de caracterização destes analitos em estudos, traz um cenário que em geral desconsidera ou subestima comportamento e efeitos destes compostos na saúde do trabalhador (ANDERSSON; ACHTEN, 2015). Deste modo, este estudo se justifica devido a carência de metodologias que permitam a inclusão de novos compostos na análise das emissões de asfalto. Além disso, em vista de um cenário de pouca informação toxicológica sobre os compostos, o desenvolvimento de metodologias que visem a caracterização destes compostos em fumos de asfalto se justifica por fornecer subsídios para pesquisas relacionadas a toxicidade destes, tendo relação direta à preocupação com a saúde do trabalhador quanto aos efeitos sobre o meio ambiente.

Dentro deste contexto, a presente pesquisa visa o desenvolvimento de métodos cromatográficos para análise de SHPAs, OHPAs e NHPAs em fumos de asfalto de amostras de diferentes refinarias do Brasil, gerados em condições de diferentes temperaturas de aquecimento do asfalto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a contribuição relativa de HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs na composição dos fumos de asfalto.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Desenvolvimento de metodologia empregando HPLC-DAD para a determinação e quantificação de 28 SHPAs, 5 OHPAs e 5 NHPAs em fumos de asfalto;
- b) Coletar fumos de asfalto oriundos de 3 refinarias do Brasil e de uma amostra modificada por polímero SBS, por um Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) nas temperaturas típicas de aplicação do asfalto 130 °C, 160 °C e 200 °C;
- c) Identificar e quantificar simultaneamente 16 HPAs, 28 SHPAs, 5 OHPAs e 5 NHPAs em fumos de asfalto por HPLC-DAD;
- d) Avaliar a influência da temperatura e da origem de asfalto na geração de fumos;
- e) Avaliar a contribuição dos heteroátomos nas emissões.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item, será apresentada a fundamentação teórica e as metodologias analíticas para embasar o entendimento acerca da composição dos fumos de asfalto, seus efeitos toxicológicos, as formas laboratoriais de geração dos fumos, os limites de exposição a estes fumos e as estratégias desenvolvidas para redução dos fumos de asfalto.

2.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

O asfalto é um produto da fração não destilável do petróleo bruto (KRIECH et al., 2011), mas também pode ser encontrado em fontes naturais, provenientes de “lagos” formados a partir de depósito de petróleo (REDELIUS; SOENEN, 2015). Em relação a terminologia para referir-se ao ligante obtido do petróleo, há uma predileção dos europeus por betume, enquanto os americanos e os brasileiros por asfalto para definir o mesmo material. Quando o asfalto se enquadra em uma classificação de propriedades físicas adequadas para um bom desempenho do material na pavimentação, este passa a ser designado Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) (BERNUCCI, 2010).

Os asfaltos têm composições químicas complexas e particulares dependentes da origem da matriz petrolífera, além do processo de refino que foi utilizado no processo de usinagem (PORTO et al., 2019). No Brasil, o asfalto é comumente oriundo da mistura de diversos petróleos, o que dificulta a sua padronização físico-química (BERNUCCI, 2010).

O componente principal é uma mistura de hidrocarbonetos que pode conter em pequena proporção, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O asfalto é constituído de estruturas policíclicas aromáticas e insaturadas, com diferentes números de anéis fundidos, assim constituindo-se de diferentes números de cadeias aromáticas e diferentes padrões de substituição (GASTHAUER; MAZE, 2008; REDELIUS; SOENEN, 2015).

O asfalto é considerado uma dispersão coloidal de partículas de asfaltenos contendo em sua superfície resinas aromáticas, em um meio oleoso denominado maltenos. Os maltenos são hidrocarbonetos de menor massa molecular, possuem aspecto oleoso de baixa viscosidade. Os asfaltenos, por sua vez, são hidrocarbonetos de massa molecular elevada, contendo maior teor de heteroátomos e quando isolados, tem a forma sólida quebradiça, apresentando alta viscosidade (GUARÇONI, 1996).

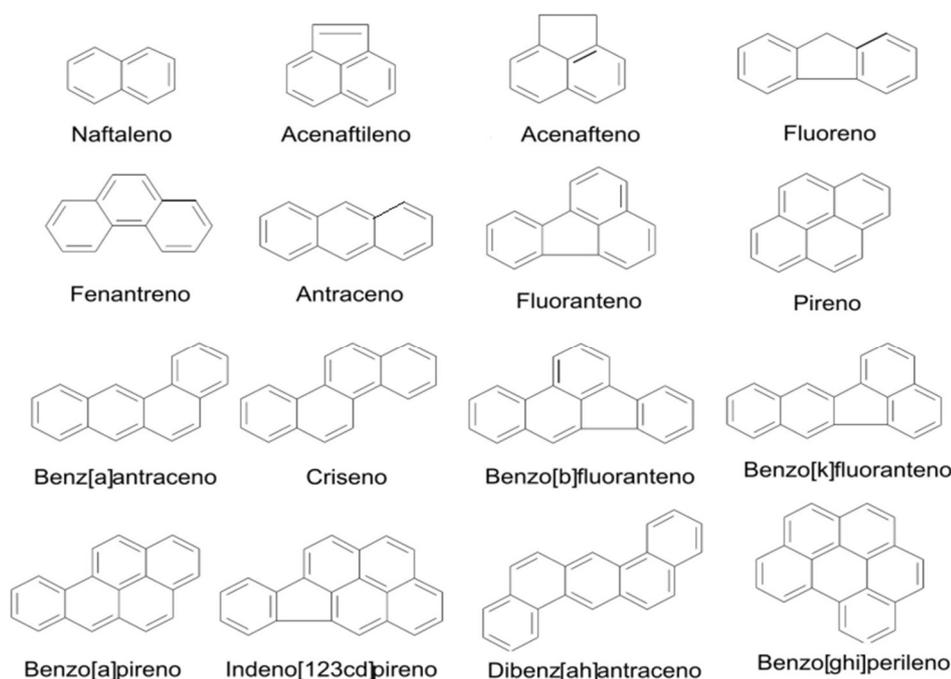
Os CAPs são constituídos basicamente por 90 a 95% de hidrocarbonetos, os outros 5 a 10% são hidrocarbonetos com heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre e metais

como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio. Uma boa aproximação universal da composição do asfalto é que tenha de 80 a 85% de carbono; 10 a 11% de hidrogênio; 0 a 8% enxofre; 0 a 1,0% oxigênio e 0 a 1% de nitrogênio (SPEIGHT, 2016).

2.2 MOLÉCULAS PRESENTES NOS FUMOS DE ASFALTO

As espécies presentes nos fumos de asfalto que contêm apenas carbono e hidrogênio, são denominados como HPAs (WILSON et al., 2016). Na Figura 1 estão expostas as fórmulas estruturais dos 16 HPAs apolares, os quais foram listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) como prioritários para monitoramento ambiental, independente da fonte de emissão, baseado na sua classificação toxicológica (US EPA, 1990).

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



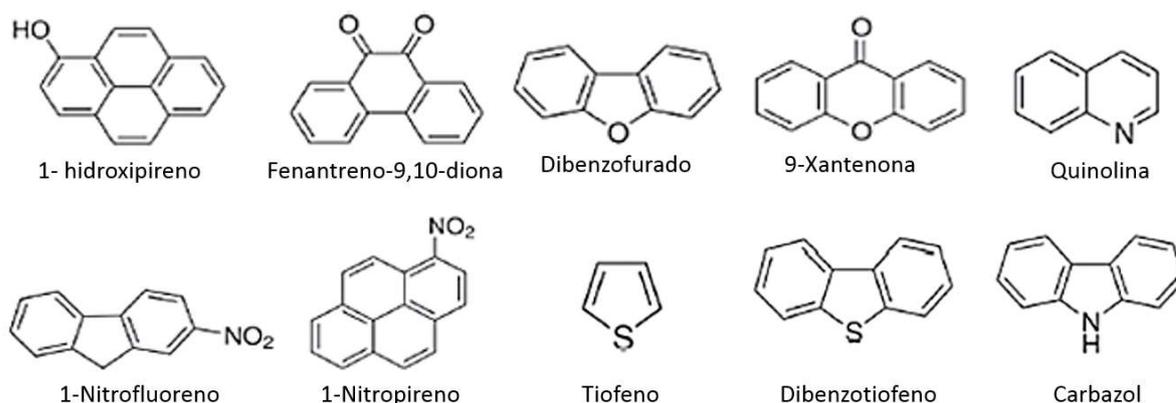
Fonte: Adaptação de Pandey; Kim; Brown (2011).

Devido aos seus altos potenciais carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos comprovados, os HPAs são foco de monitoramento ambiental. No entanto, o enfoque também deve ser direcionado aos demais compostos que estão presentes nos fumos de asfalto. Por

muitas vezes, estes compostos não são relatados e as informações que eles poderiam transmitir são, portanto, negligenciadas, e conseqüentemente acarretam em uma subestimação dos contaminantes emitidos nos fumos de asfalto (ANDERSSON; HEGAZI, 2006).

Dentre os derivados dos HPAs que remetem a necessidade de aprofundamento nos estudos, incluem-se os sulfurados, oxigenados e nitrogenados (ANDERSSON; ACHTEN, 2015; WILSON et al., 2016). Os S-O-N-HPAs provém de fontes similares aos HPAs: petrogênico (material fóssil) ou pirolítico (combustão ou térmica) (ANDERSSON; ACHTEN, 2015). Na Figura 2, constam os compostos representativos dos HPAs polares, presentes no asfalto, os quais incluem os oxigenados (OHPAs) e nitrogenados (NHPAs), e os apolares sulfurados (SHPAs) (IDOWU et al., 2019).

Figura 2 - Fórmulas estruturais representativas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados, nitrogenados e sulfurados



Fonte: Adaptação de Idowu et al. (2019).

Apesar de comprovados os seus efeitos adversos, sua mobilidade e persistência (IDOWU et al., 2019), os derivados dos HPAs poucas vezes são incluídos nos estudos de emissões (MUNDT; HOLLENDER, 2005). Porém, Mo Wise (1999) em seu trabalho, enfatizou a importância da inclusão destes derivados como poluentes prioritários, sendo que a identificação de todas as substâncias tóxicas presentes no ambiente analisado deve ser considerada como um componente da avaliação de risco e perigo em locais contaminados. Brack (2003), também demonstrou em seu trabalho que esses compostos não prioritários, ocorreram em concentrações relevantes em ambientes contaminados e merecem maiores desenvolvimentos de pesquisas.

Segundo Brack (2003), os compostos não classificados como prioritários pela US EPA necessitam ser incluídos nos estudos de avaliação qualitativa e quantitativa, pois o não reconhecimento destas substâncias acaba subestimando a toxicidade real dos fumos de asfalto. O mesmo autor relata que o SHPA 2-(2-naftalenil)benzotiofeno, é descrito como sendo um potente indutor da atividade da 7-etoxirresorufina-0-deetilase (EROD), sendo muito mais preocupante do que o benzo(a)pireno, classificado como prioritário. Quando levada em consideração a estabilidade no ambiente, por exemplo, o SHPA dibenzotiofeno, é um pouco mais estável do que seu precursor fenantreno, classificado como um HPA de monitoramento ambiental prioritário (ANDERSSON; HEGAZI, 2006). Os OHPAs e NHPAs apresentam alta toxicidade e mobilidade ambiental elevada. Ainda, os efeitos genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, destas classes de compostos, superam a toxicidade dos HPAs (IDOWU et al., 2019).

2.2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são caracterizados por conter dois ou mais anéis aromáticos fundidos. São classificados como um grupo de contaminantes orgânicos onipresentes no ambiente (WEI et al 2015). Os HPAs são oriundos de fontes naturais, como emissões de incêndios florestais, diagênese e erupções vulcânicas, no entanto se tem também relevante contribuição de fontes antropogênicas na geração destes compostos (LARCHER et al., 2014). Os HPAs oriundos de fontes antropogênicas são encontrados em subprodutos da combustão incompleta em usinas de gaseificação de carvão e outras atividades industriais, além da combustão incompleta de substâncias orgânicas como tabaco e material vegetal, e em emissões veiculares (BEZZA; CHIRWA, 2017; KIM et al., 2013).

Deste modo, os HPAs podem ser classificados dependendo da sua fonte de origem como pirogênicos, petrogênicos ou biogênicos. Fontes pirogênicas são obtidas a partir da combustão incompleta de matéria orgânica, como hulha e madeira em indústrias que usam combustíveis fósseis, enquanto as fontes petrogênicas incluem o petróleo bruto e seus derivados (OKEDEYI et al., 2013). Além destes, vários processos biológicos desenvolvidos por determinados microorganismos terrestres e aquáticos acarretam na geração de HPAs, enquadrando-se como de origem biogênica (IDOWU et al., 2019).

As propriedades físico-químicas dos HPAs (Tabela 1) variam com a massa molecular e a estrutura destes compostos. Os valores elevados da constante octanol/água (K_{ow}) indicam sua alta lipofilicidade. Onde, a solubilidade em água é aumentada na medida em que se reduz o número de anéis na molécula. Ainda, o aumento do número de anéis, e conseqüentemente a

massa molecular, acarreta na redução da volatilidade desses compostos, apresentando uma menor pressão de vapor quando comparados com os HPAs de baixa massa molecular (EISLER, 1987).

Os elevados pontos de ebulição, pontos de fusão, estabilidade e a baixa solubilidade em água, permitem aos HPAs elevada persistência no meio ambiente (BOJES; POPE, 2007; HALL et al., 2009). Deste modo, o destino dos HPAs no ambiente depende das suas propriedades físico-químicas. Uma vez que a massa molecular do HPA é elevada, há uma tendência deste se associar a partículas, se tornando passível de rápida deposição, próximo das fontes emissoras (WANG et al., 2009). Por outro lado, os HPAs de baixa massa molecular podem ser transportados por longos períodos de tempo, chegando até as áreas mais remotas e dependendo das condições atmosféricas, tendem a permanecerem em suspensão (SROGI, 2007).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs

HPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25°C Kpa
Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈		128,17	218	0,0404	32	3,36	4,89x10 ⁻²
Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈		152,2	280	0,00125	3,93	4,08	1,14 x10 ⁻³
Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀		154,21	279	0,00129	3,4	4,32	1,48 x10 ⁻²
Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀		166,22	295	0,00033	1,9	4,18	1,01 x10 ⁻²
Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀		178,23	340	4,32X10 ⁻⁵	1,0 – 1,3	4,46	3,98 x10 ⁻³
Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀		178,23	340	2,17X10 ⁻⁶	0,05-0,07	4,45	7,3 x10 ⁻²
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀		202,25	375	3,13X10 ⁻⁶	0,26	5,53	6,5 x10 ⁻⁴
Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀		202,25	393	3,44X10 ⁻⁷	0,14	5,30	1,1 x10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂		228,29	438	2,72X10 ⁻⁷	0,01	5,60	1,3 x10 ⁻⁴
Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂		228,29	448	1,56X10 ⁻⁹	0,002	5,60	5,03 x10 ⁻⁵
Benzo(b)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,31	481	2,49X10 ⁻⁸	0,0015	6,60	4,98 x10 ⁻⁴
Benzo(k)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,31	480	7,85X10 ⁻¹⁰	0,00076	6,85	4,4 x10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,31	495	5,49 x10 ⁻⁹	0,0038	7,00	3,4 x10 ⁻⁵ (20 °C)
Dibenzo(a,h)antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄		278,35	524	9,55X10 ⁻¹⁰	0,0005	7,00	7 x10 ⁻⁶
Benzo(ghi)perileno	6	C ₂₂ H ₁₂		276,33	550	8,75X10 ⁻¹⁰	0,00026	8,00	2,7 x10 ⁻⁵ (20 °C)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	C ₂₂ H ₁₂		276,33	536	1,25X10 ⁻¹⁰	0,062	7,70	2,9 x10 ⁻⁵ (20 °C)

Fonte: Achten; Andersson (2015), Chemspider (2022), Walgraeve et al. (2010) e Pubchem (2022).

2.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos derivados

Os SHPAs caracterizam-se por conterem um anel tiofênico ligado a um ou mais anéis aromáticos. Os OHPAs e NHPAs têm a substituição de um átomo de carbono ou de hidrogênio da molécula do HPA por um átomo de oxigênio ou nitrogênio, respectivamente, o que os torna relativamente mais polares.

A variação nas características físico-químicas dos HPAs derivados está relacionada às polaridades do grupo funcional e ao número de anéis da molécula. Geralmente, o ponto de ebulição e o coeficiente de partição octanol/água aumentam com o aumento do número de anéis aromáticos na estrutura do HPA, enquanto a pressão de vapor e a solubilidade aquosa diminuem com o aumento do número de anéis (ACHTEN; ANDERSSON, 2015).

A incorporação de um substituinte na estrutura molecular do HPA impacta no incremento da solubilidade em água e no menor valor de K_{ow} para os derivados polares, quando comparados com os HPAs apolares de mesmo número de anéis. A polaridade dos HPAs derivados confere uma maior mobilidade no meio ambiente, como em solo e sedimento, em comparação com os HPAs. Já os derivados sulfurados são relativamente apolares, implicando destinos ambientais e um impacto similar aos HPAs (IDOWU et al., 2019). Desta forma, neste tópico será abordada as especificidades dos SHPAs, OHPAs e NHPAs.

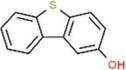
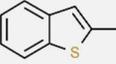
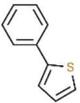
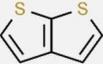
2.2.2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos sulfurados

Dentre os compostos com heteroátomos, os que contêm enxofre, são os mais abundantes no petróleo (PORTO et al, 2019). Devido a presença do átomo de enxofre, os SHPAs apresentam um variado número de estruturas. Além disso, o número de isômeros alquilados de SHPAs no asfalto é extremamente grande (MO; WISE, 1999). O enxofre é encontrado no asfalto principalmente na forma de tiofenos e seus derivados (benzo e dibenzotiofenos), sulfetos e sulfóxidos (PORTO et al, 2019). Os SHPAs podem ser derivados dos HPAs, substituindo um ou mais anéis de benzeno por um anel tiofênico. O benzotiofeno, correspondente do naftaleno, é o SHPA mais simples disponível no ambiente (ANDERSSON, 2001).

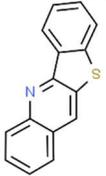
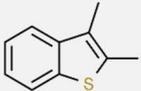
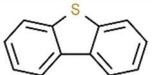
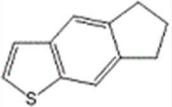
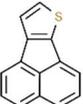
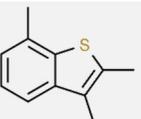
Os SHPAs são relativamente apolares, deste modo as propriedades físico-químicas destes se assemelham as dos HPAs, sugerindo que o impacto ao meio ambiente também seja similar. Esta semelhança aumenta a dificuldade de estudo dessas classes de compostos (ANDERSSON; ACHTEN, 2015; BLEEKER, 2002). Como as propriedades físico-químicas dos HPAs e SHPAs são muito semelhantes, estes compostos estarão invariavelmente sempre juntos no asfalto (ANDERSSON; HEGAZI, 2006). No entanto, a presença do heteroátomo enxofre, eleva a polaridade quando comparados com os seus precursores, o que lhe confere uma maior mobilidade pelo meio ambiente (MEYER; CARTELLIERI; STEINHART, 1999). A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas dos SHPAs em análise neste trabalho.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos SHPAs

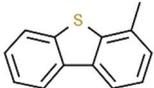
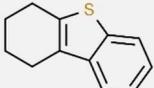
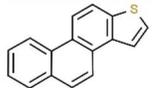
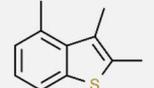
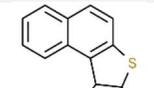
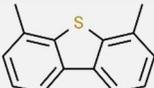
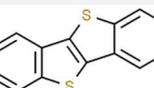
(continua)

SHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25°C (atm m ³ /mol)
2-hidroxiidibenzotiofeno	3	C ₁₂ H ₈ OS		200,26	354,77	2,24X10 ⁻⁶	7,173	3,81	8,229X10 ⁻⁸
Benzotiofeno	2	C ₈ H ₆ S		134,20	221,0	0,099	191,60	3,12	9,124X10 ⁻⁵
3-metilbenzotiofeno	2	C ₉ H ₈ S		148,23	258,13	9,56 X10 ⁻³	73,74	3,54	2,528X10 ⁻⁵
2-metilbenzotiofeno	2	C ₉ H ₈ S		148,23	258,13	9,56X10 ⁻³	52,42	3,71	3,557X10 ⁻⁵
2-feniltiofeno	2	C ₁₀ H ₈ S		160,24	256	0,00282	43,68	3,74	1,361X10 ⁻⁵
Tieno(2,3-b)tiofeno	2	C ₆ H ₄ S ₂		140,23	225,9	0,0142	333,30	2,81	7,860X10 ⁻⁶

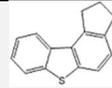
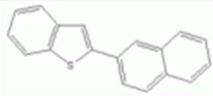
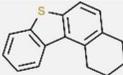
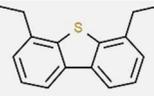
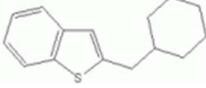
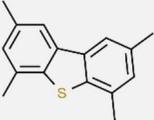
(continuação)

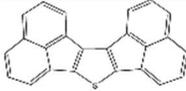
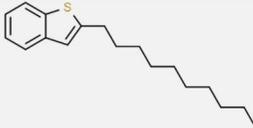
SHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25°C atm m ³ /mol
Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina	4	C ₁₅ H ₉ NS		235,30	396,26	5,26X10 ⁻⁷	0,3571	4,44	4,561X10 ⁻⁷
2,3-dimetilbenzotiofeno	2	C ₁₀ H ₁₀ S		162,25	274,74	3,31X10 ⁻³	21,75	4,08	3,249X10 ⁻⁵
Dibenzotiofeno	3	C ₁₂ H ₈ S		184,26	332,5	1,65X10 ⁻⁴	0,883	4,29	4,530X10 ⁻⁵
6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno	3	C ₁₁ H ₁₀ S		174,26	299,8	*	*	*	*
Acenafto(1,2-b)tiofeno	4	C ₁₄ H ₈ S		208,28	377,58	2,41X10 ⁻⁶	0,2686	4,75	2,459X10 ⁻⁶
2,3,7-trimetilbenzotiofeno	2	C ₁₁ H ₁₂ S		176,28	290,45	1,05X10 ⁻³	6,367	4,63	3,825X10 ⁻⁵

(continuação)

SHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25 °C (atm m ³ /mol)
4-metildibenzotiofeno	3	C ₁₃ H ₁₀ S		198,28	298,0	7X10 ⁻⁵	0,256	4,84	7,134X10 ⁻⁵
1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	3	C ₁₂ H ₁₂ S		188,29	313,05	2,25X10 ⁻⁴	2,949	4,95	1,890X10 ⁻⁵
Fenantro(2,1-b)tiofeno	4	C ₁₆ H ₁₀ S		234,32	404,91	3,49X10 ⁻⁷	0,0604	5,35	1,781X10 ⁻⁶
2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	2	C ₁₂ H ₁₄ S		190,31	305,25	3,48X10 ⁻⁴	1,852	5,18	4,705X10 ⁻⁵
Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	4	C ₁₆ H ₁₀ S		234,32	434,3	1,21X10 ⁻⁷	0,08274	5,19	4,509X10 ⁻⁷
4,6-dimetildibenzotiofeno	3	C ₁₄ H ₁₂ S		212,31	364,9	2,75X10 ⁻⁵	0,07387	5,39	1,040X10 ⁻⁴
Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno	4	C ₁₄ H ₈ S ₂		240,34	410,63	2X10 ⁻⁷	0,08116	5,16	7,793X10 ⁻⁷

(continuação)

SHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25 °C (atm m ³ /mol)
2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	4	C ₁₅ H ₁₂ S		224,32	357,13	8,9X10 ⁻⁶	*	*	*
2-(2'-naftil)benzotiofeno	4	C ₁₈ H ₁₂ S		260,35	445,6	*	*	*	*
1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	4	C ₁₆ H ₁₄ S		238,35	418,7	*	*	*	*
Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno	5	C ₂₀ H ₁₂ S		284,37	523,2	*	*	*	*
4,6-dietildibenzotiofeno	3	C ₁₆ H ₁₆ S		240,36	366,34	5,19X10 ⁻⁶	0,007574	6,37	2,167X10 ⁻⁴
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	3	C ₁₅ H ₁₈ S		230,37		*	*	*	*
2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno	3	C ₁₆ H ₁₆ S		240,36	395,2	*	*	*	*

SHPAs	N° de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	(conclusão)
									Constante de Henry a 25 °C (atm m ³ /mol)
Diacenafotiofeno	7	C ₂₄ H ₁₂ S		332,42	577,9	*	*	*	*
2-Decilbenzotiofeno	2	C ₁₈ H ₂₆ S		274,46	379,15	2,43X10 ⁻⁶	0,002764	7,96	3,175X10 ⁻⁴

Legenda: * valores não encontrados na literatura.

Fonte: Achten; Andersson, (2015), Chemspider (2022), Walgraeve et al. (2010) e Pubchem (2022).

2.2.2.2 *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados*

Os OHPAs podem ser divididos em dois grupos, os oxi-HPAs que contêm um ou mais átomos de oxigênio ligados a um carbono do anel aromático, e são denominados cetonas e quinonas. O outro grupo, são os OHPAs hidroxilados, nos quais um ou mais grupos hidroxila estão ligados ao HPA (WALGRAEVE et al., 2010).

As fontes de emissão dos OHPAs na atmosfera, podem ser tanto por introdução direta quanto por conversão troposférica de HPAs, ou conversão de outras moléculas precursoras. A forma de emissão direta de OHPAs gasosos, é similar as dos seus precursores, podendo ser de forma natural ou antropogênica. As fontes naturais, compreendem as queimadas espontâneas de florestas, o afloramento de petróleo e as erupções vulcânicas. As fontes antropogênicas consistem em processos de combustão incompleta de uma ampla variedade de materiais, como por exemplo, resíduos sólidos urbanos, madeira, gasolina, dentre outros (WALGRAEVE et al., 2010). De acordo com Wei et al. (2015), além da formação direta, os OHPAs podem ser formados a partir de HPAs por meio de reações fotoquímicas e reações com radicais hidroxila, radicais nitratos e ozônio.

Na Tabela 3, constam as propriedades físico-químicas dos OHPAs. Quando comparados com seus HPAs precursores, caracterizam-se por massas moleculares mais altas e menores pressões de vapor. Como a pressão de vapor é um parâmetro crucial que afeta a partição de compostos orgânicos entre a fase vapor e particulada, a baixa pressão de vapor dos OHPAs induz a uma tendência maior em estes compostos se absorverem na matéria particulada. Deste modo, são considerados "produtos sem saída", pois são altamente estáveis no meio ambiente (IDOWU et al., 2019; WALGRAEVE et al., 2010).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos OHPAs

OHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25 °C (Kpa)
2-naftol	2	C ₁₀ H ₈ O		144,17	285	3,20X10 ⁻⁰⁴	755	2,70	1,12X10 ⁻⁰⁶
2-hidroxi fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀ O		182,22	266	2,96X10 ⁻⁰⁶	96	3,22	1,50X10 ⁻⁰⁵
9-Fenantreno carboxaldeído	3	C ₁₅ H ₁₀ O		206,24	405,7	5,74X10 ⁻⁰⁶	2,70	4,10	8,74X10 ⁻⁰³
9,10-antraquinona	3	C ₁₄ H ₈ O ₂		208,21	377	3,83X10 ⁻⁰⁸	1,35	3,39	9,61X10 ⁻⁰⁷
1-hidroxi pireno	4	C ₁₆ H ₁₀ O		218,07	407	2,85X10 ⁻⁰⁸	1,64	4,45	2,43X10 ⁻⁰⁴

Fonte: Adaptação de Achten; Andersson (2015), Chemspider (2022), Walgraeve et al. (2010) e Pubchem (2022).

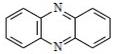
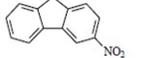
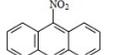
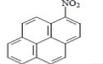
2.2.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados

Os NHPAs podem ser divididos em dois grupos devido a substituição do anel aromático. Nos chamados nitro-HPAs a ligação se dá pela substituição de um átomo de hidrogênio por grupos funcionais nitro ligados ao grupamento aromático. O segundo grupo, são os NHPAs chamados de azaarenos (AZAs), estes contêm um átomo de nitrogênio no lugar de um átomo de carbono no anel aromático (MCGUFFIN; HOWERTON; LI, 2005).

Os NHPAs são formados e liberados ao ambiente principalmente a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa. Também, existem fontes naturais, por exemplo, micotoxinas microbianas e alcalóides produzidos por plantas. Além destas fontes, os NHPAs também podem ser formados de forma direta na atmosfera pela fotólise dos HPAs, ou reações homogêneas/heterogêneas entre HPAs e oxidantes atmosféricos (O_3 , OH^- e NO_x) (ALVES et al., 2017; WEI et al., 2015).

O comportamento hidrofóbico dos NHPAs, acarreta em baixa concentração no meio ambiente. Além disso, estes compostos têm altos potenciais de degradação. Apesar destes compostos apresentarem hidrofobicidade, quando comparado ao HPA precursor, as formas nitrogenadas apresentam maior solubilidade em água. Esta característica acarreta em maior tendência a mobilidade no ambiente, elevando o seu risco potencial a saúde humana (ANBIA; ALVAND, 2012). Os NHPAs são tipicamente caracterizados por valores mais baixos de pressão de vapor quando comparados com os HPAs. Deste modo, estão majoritariamente presentes na fase particulada da atmosfera (IDOWU et al., 2019). A Tabela 4 apresenta algumas características físico-químicas dos NHPAs.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas dos NHPAs

NHPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Massa molecular (g/mol)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Constante de Henry a 25 °C (KPa)
1-nitronaftaleno	2	C ₁₀ H ₇ NO ₂		173,05	304	1,87X10 ⁻¹¹	9,18	3,19	7,20X10 ⁻⁰⁵
Fenazina	3	C ₁₂ H ₈ N ₂		180,21	357	3,26 X10 ⁻⁰⁵	1,23X10 ⁻⁵	2,84	*
2-nitrofluoreno	3	C ₁₃ H ₉ NO ₂		211,12	374,7	7,39X10 ⁻⁰⁵	2.16X10 ⁻⁰¹	3,37	2,70X10 ⁻⁰⁵
9-nitroantraceno	3	C ₁₄ H ₉ NO ₂		223,06	543	1,35X10 ⁻⁰⁶	1.14X10 ⁻⁰¹	4,78	8,30X10 ⁻⁰⁶
1-nitropireno	4	C ₁₆ H ₉ NO ₂		247,06	587	5,52X10 ⁻⁰⁸	1.18X10 ⁻⁰²	5,06	1,34X10 ⁻⁰⁶

Legenda: * valor não encontrado na literatura.

Fonte: Achten; Andersson (2015), Chempider (2022), Walgraeve et al. (2010) e Pubchem (2022).

2.3 EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS HPAs E DERIVADOS

Em 1988, o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) dos EUA recomendou que as emissões de asfalto também fossem consideradas um potencial carcinógeno ocupacional. Também, enfatizou a necessidade de desenvolvimento de estudos para aprimorar as práticas de manejo e controles de engenharia, alterações de processos de produção e aplicação de asfalto, buscando amenizar as emissões dos compostos nocivos à saúde dos trabalhadores (RASOULZADEH et al., 2011).

A exposição humana aos fumos de asfalto não se refere estritamente a compostos individuais, mas a uma mistura destes em situações ocupacionais ou ambientais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1998). A exposição a estes compostos pode ocorrer por inalação, ingestão e por contato dérmico (SUMAN; SINHA; TARAFDAR, 2016). Atividades laborais como as de mecânicos, motoristas, operadores de máquinas, aplicadores de asfalto, estão entre as mais expostas as emissões do asfalto, tanto no processo de aplicação do asfalto como na própria refinaria de petróleo (KIM et al., 2013).

A transferência dérmica dos condensados de fumo é extremamente rápida. Assim, a pele pode ser a principal via de penetração dos COVs oriundos de emissões asfálticas em organismos humanos e em animais (NIOSH, 2000). No que diz respeito à saúde laboral dos trabalhadores constantemente expostos a emissões de COVs, sugere-se o permanente monitoramento dessas fontes de exposição, além de práticas como treinamentos de sensibilização quanto aos efeitos nocivos, mudanças de hábitos e utilização de equipamentos de proteção individuais (EPIs) compatíveis com o risco.

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

Alguns estudos relatam efeitos adversos a saúde humana devido a contaminação por estes compostos. Dentre eles, declínio na função pulmonar (SINGH et al., 2015), infertilidade masculina e perda de funções ovarianas normais (ARBABI et al., 2011). Estas são algumas das anomalias associadas à exposição aos HPAs derivados relatados na literatura. No entanto, embora se tenha alguns estudos sobre as suas toxicidades, ainda

há poucas informações sobre a sua biodisponibilidade e distribuição no ambiente. Portanto, abundância, comportamento temporal, fontes e composição química das emissões em fase particulada ou aerossol, são motivos de preocupação na avaliação do risco para a saúde humana (AMADOR-MUÑOZ et al., 2013).

As partículas que oferecem preocupação para a saúde humana são aquelas conhecidas como partículas inaláveis (com diâmetro inferior a 2,5 μm), as quais há uma tendência maior em conter HPAs e seus derivados (SROGI, 2007). Além disso, em termos de comportamento ambiental, as pequenas dimensões destas partículas mantêm-nas em suspensão. Deste modo, por não sedimentarem aumentam o tempo de residência, aumentando o risco de contato dérmico e inalação (BINET et al., 2002a; LOPES; ANDRADE, 1996). Alguns limites de exposição ocupacional para fumos de asfalto são expressos como partículas totais, no entanto a distribuição de tamanho de partículas indica que 95% a 98% das partículas de asfalto encontra-se entre 1 e 5 μm de diâmetro, ou seja, partículas de pequenas dimensões (NIOSH, 2000).

Embora os efeitos de cada HPA sob a saúde do corpo humano não sejam exatamente iguais, alguns HPAs foram identificados como sendo mais preocupantes com relação à exposição potencial e efeitos adversos para a saúde segundo a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC), e são classificados de acordo com a evidência de carcinogenicidade em humanos e em animais. A Tabela 5 apresenta a classificação dos HPAs, listados pela US EPA como prioritários para monitoramento ambiental, de acordo com a evidência de sua carcinogenicidade.

Tabela 5 - Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto a sua carcinogenicidade segundo a IARC

(continua)	
HPA	Classificação
Naftaleno	2B
Acenaftileno	3
Acenafteno	3
Fluoreno	3
Antraceno	3
Fenantreno	3
Fluoranteno	3

(conclusão)	
HPA	Classificação
Pireno	3
Benzo(a)antraceno	2B
Criseno	2B
Benzo(b)fluoranteno	2B
Benzo(k)fluoranteno	2B
Benzo(a)pireno	1
Dibenzo(a,h)antraceno	2A
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2B
Benzo(ghi)perileno	3

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

Fonte: Adaptação de IARC (2010).

Estudos genotípicos e mutagênicos realizados em condensados de fumos de asfalto indicam efeitos nocivos aos seres humanos dos compostos derivados dos HPAs contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre ou seus precursores substituídos (BINET et al., 2002a). Os derivados dos HPAs são relativamente mais móveis no meio ambiente e por isso representam risco maior para os seres humanos e outros organismos vivos. A genotoxicidade dos HPAs derivados já foi comparada com os HPAs em muitos estudos, em que mostram efeitos genotóxicos comparáveis ou superiores para os HPAs derivados (DASGUPTA et al., 2014; KATHY RASMUSSEN, 1991; SOVADINOVÁ et al., 2006).

Segundo a revisão realizada por Walgraeve et al. (2010), os OHPAs são considerados mutagênicos, citotóxicos, carcinogênicos, e com efeitos de desregulação endócrina e/ou danos oxidativos (ciclos redox). Muitos estudos confirmam a maior toxicidade dos OHPAs, como por exemplo as quinonas em comparação com os HPAs precursores, devido ao estresse oxidativo. Já os NHPAs apresentam mutagenicidade mais elevada que a de seus HPAs precursores. O 1-nitropireno, 1, 8-dinitropireno e o 3-nitrofluoranteno, apresentam mutagenicidade de 2×10^5 vezes maior que os seus HPAs precursores pireno e fluoranteno, respectivamente (IDOWU et al., 2019).

Assim, os HPAs oxigenados e nitrogenados são reconhecidos como mutagênicos de ação direta ou indireta e carcinógenos (IDOWU et al., 2019). Além disso, os OHPAs e NHPAs geram mais efeitos tóxicos e estrogênicos do que seus HPAs precursores e, portanto, podem ter significativa contribuição para a alta toxicidade em concentrações extremamente baixas (ALVES et al., 2017; WEI et al., 2015).

Em relação aos SHPAs, em uma busca na literatura, poucas informações foram encontradas a respeito de sua toxicidade. Ainda, algumas das informações encontradas são apenas comparações entre compostos. O Quadro 1 apresenta as informações obtidas.

Quadro 1 - Toxicidade dos SHPAs

(continua)

SHPA	Toxicidade	Referência
2-hidroxi-dibenzotiofeno	O teste de atividade mutagênica usando o ensaio de mutação CHO/HGPRT para resistência à tioguanina demonstrou a ordem relativa de atividade mutagênica em que 2-hidroxi-dibenzotiofeno $\geq 3 > 1 = 4 >$ dibenzotiofeno. O 2-hidroxi-dibenzotiofeno apresentou $40,8 \pm 5,3$ mutantes/ 10^6 sobreviventes a $10 \mu\text{g/ml}$. Já para o HPA comprovadamente mutagênico benzo(a)pireno foi de aproximadamente 200 mutantes/ 10^6 sobreviventes a $5 \mu\text{g/ml}$.	(KATHY RASMUSSEN, 1991)
Benzotiofeno	Na comparação quanto à toxicidade aguda para D. magna o benzotiofeno foi menos tóxico ($\text{CL}_{50} = 63,7 \text{ mg/L}$) do que seu isômero homocíclico naftaleno ($\text{CL}_{50} = 22,6 \text{ mg/L}$).	(KROPP; FEDORAK, 1998)
	Para testes de toxicidade usando o bioensaio microtox o benzotiofeno é mais tóxico que o fenol.	(SEYMOUR et al., 1997)
	Os testes de Salmonella typhimurium/microsomas de mamíferos indicaram que o benzotiofeno não é mutagênico.	(RAYMOND POON, HUGH DAVIS, GEORGE PARK, PIERRE LECAVALIER, AL YAGMINAS, JAMES ELWIN, 1998; HERMANN, 1981)
	Apresenta fototoxicidade.	(LEE, 2003)
	Apresenta ecotoxicidade.	(PEDDINGHAUS et al., 2012)

(continuação)

SHPA	Toxicidade	Referência
Benzotiofeno	Toxicidade aguda. O bioensaio bacteriano baseado na inibição de atividade da enzima desidrogenase de duas espécies bacterianas diferentes. E.coli e Pseudomonas fluorescens usadas para avaliação de toxicidade demonstrou que o benzotiofeno apresenta toxicidade aguda.	(OBEROI; PHILIP, 2017)
3-metilbenzotiofeno	O trabalho buscou realizar o teste de toxicidade aguda (CL50) para o 3-metilbenzotiofeno, porém os valores de CL50 do composto não puderam ser determinados porque estavam além das solubilidades aquosas desse composto.	(SEYMOUR et al., 1997)
2-metilbenzotiofeno	nc	-
Benzo(4,5)ieno(3,2-b)quinolina	nc	-
3,4-dimetilbenzotiofeno	nc	-
2-nitrodibenzotiofeno	O efeito da mutagenicidade do 2-nitrodibenzotiofeno no fígado de rato foi avaliado em S. typhimurium TA98, TA98/1,8-DNP ₆ e TA98NR sem S9. E este foi considerado mutagênico.	(WATANABE et al., 1997)
2,3-dimetilbenzotiofeno	nc	-
Dibenzotiofeno	Na comparação quanto à toxicidade aguda para D. magna o dibenzotiofeno mostrou-se mais tóxico (concentração letal de 50% (CL50) = 0,466 mg/L) do que o fenantreno (CL50 = 0,843 mg/L) e o antraceno, que não demonstraram toxicidade neste teste.	(KROPP; FEDORAK, 1998)
	Para testes de toxicidade usando o bioensaio microtox o dibenzotiofeno é mais tóxico que o fenol.	(SEYMOUR et al., 1997)
	Estudo realizado com microcrustáceo Daphnia magna determinou potencial tóxico para o dibenzotiofeno.	(ADOLF EISENTRAEGER, CORINNA BRINKMANN, HENNER HOLLERT, ANNE SAGNER, ANDREAS TIEHM, 2008)

(continuação)

SHPA	Toxicidade	Referência
Dibenzotiofeno	Neste estudo, analisou-se a citotoxicidade e a genotoxicidade do dibenzotiofeno na linha celular do fígado humana (HepG2). Quaisquer que sejam as doses de dibenzotiofeno, induziram a formação de adutos de DNA. Dois adutos individuais foram formados. Porém, é um agente genotóxico para humanos apenas para doses elevadas.	(AMAT et al., 2004)
	Produz efeitos mínimos nos embriões de <i>Fundulus heteroclitus</i> e é moderadamente tóxico para <i>Vibrio fischeri</i> .	(ELLEN M. COOPER, HEATHER M. STAPLETON, COLE W. MATSON, RICHARD T. DI GIULIO, 2010)
	O objetivo deste estudo foi avaliar a toxicidade no desenvolvimento larval embrionário da medaka japonesa (<i>Oryzias latipes</i>). Em que o dibenzotiofeno reduziu o sucesso de eclosão da medaka larval do embrião.	(RHODES et al., 2005)
	Neste estudo, embriões de peixe-zebra (<i>Danio rerio</i>) quando expostos ao dibenzotiofeno exibiram curvatura dorsal do tronco e cauda, além de redução significativa do crescimento, particularmente da cabeça. Ainda, apresentaram edema severo de pericárdio e saco vitelino, assim como distúrbio na função cardíaca.	(INCARDONA; COLLIER; SCHOLZ, 2004)
	Caracterizado in vitro como inibidor não competitivos do citocromo P4501A (CYP1A).	(WASSENBERG et al., 2005)
	Atividade mutagênica muito fraca ou sem atividade.	(MCFALL et al., 1984; PELROY et al., 1983)
	Não genotóxico.	(DU et al., 2008)
6,7-dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno	nc	-
Acenafto(1,2-b)tiofeno	nc	-
2,3,7-trimetilbenzotiofeno	nc	-
4-metilbenzotiofeno	nc	-
1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	nc	-
Fenantro(2,1-b)tiofeno	nc	-
2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	nc	-
1,2-dimetildibenzotiofeno	nc	-

(conclusão)

SHPA	Toxicidade	Referência
Benzo(4,5)tieno(2,3-c)nafto(1,2-f)quinolina	nc	-
4,6-dimetildibenzotiofeno	O objetivo deste estudo foi avaliar a toxicidade no desenvolvimento larval embrionário da medaka japonesa (<i>Oryzias latipes</i>). O 4,6-dimetildibenzotiofeno reduziu o sucesso de eclosão da medaka larval do embrião.	(RHODES et al., 2005)
Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno	nc	-
2-(2'-Nafil)benzotiofeno	O 2- (2'-nafil)benzotiofeno foi identificado e confirmado como principal indutor do citocromo P4501A (CYP1A). Além disso, é significativamente mais potente do que o composto de referência, benzo(a)pireno, e está entre os indutores policíclicos mais potentes conhecidos.	(BRACK, 2003)
1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	nc	-
Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno	nc	-
4,6-Dietildibenzotiofeno	nc	-
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	nc	-
2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno	nc	-
Diacenaftotiofeno	nc	-
2-Decilbenzotiofeno	nc	-

Legenda: (nc): não consta na literatura ou não foi encontrado e (-): não há referência.

Fonte: Autora.

Tendo em vista as informações de toxicidade encontradas na literatura, fica evidente a necessidade de incluir os derivados de HPAs no monitoramento de emissão de fumos de asfalto. Deste modo, realizando também o levantamento qualitativo e quantitativo dos derivados de HPAs para estabelecer níveis reais de exposição ocupacional. Além disso, se tem a necessidade de investimentos em estudos de toxicidade para uma gama maior de compostos a fim de compreender os seus efeitos genotóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos e também estudos epidemiológicos destes compostos.

2.4 ESTUDO DAS EMISSÕES DO ASFALTO

O termo "emissão asfáltica" refere-se as substâncias gasosas/particuladas emitidas no local de trabalho durante o manuseio de materiais asfálticos (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIN, 2014). Muitos dos compostos voláteis são removidos durante o processo de industrialização do asfalto, porém determinadas concentrações residuais permanecem, e são emitidos durante o armazenamento, transporte e pavimentação da mistura asfáltica nas rodovias.

Para a pavimentação das estradas o asfalto é aquecido em torno de 130 °C - 160 °C para ser incorporado ao agregado mineral e permitir boa trabalhabilidade durante a mistura, assentamento e compactação do asfalto. Segundo Vieira et al. (2021) a espessura aparente do filme de asfalto para agregados finos varia entre 0,5 µm e 30 µm, portanto o asfalto é uma fração relativamente pequena da mistura total.

Deste modo, nas temperaturas em que o asfalto é aquecido para a aplicação nas rodovias, o incremento da taxa de aquecimento faz com que se diminua a viscosidade, fazendo com que o ligante se comporte como um fluido. Assim, a estabilidade térmica e a coesão do asfalto diminuem drasticamente em alta temperatura. Então, conforme o aumento da temperatura, o movimento molecular browniano se intensifica e a energia cinética molecular aumenta. Assim, os COVs superam a força intermolecular de Van der Waals e são liberados do asfalto quente na forma de aerossóis (WANG et al., 2021). A maioria dos estudos se concentraram na emissão dos HPAs, enquanto pouco se sabe sobre seus derivados SHPA, OHPA e NHPA (WEI et al., 2015).

As avaliações das emissões possuem representatividade tanto quando executados em escala laboratorial ou diretamente em campo (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017). Quanto as formas de amostragem em campo, de acordo com Kriech et al. (2011), normalmente envolve uma bomba de ar de baixa vazão com um filtro de fibra de vidro ou filtro de membrana de politetrafluoretileno (PTFE) para reter o material particulado (MP), seguido de um tubo de adsorvente contendo XAD-2 que retêm os compostos voláteis e semivoláteis. No estudo a campo, fatores externos não provenientes de emissões do asfalto, tais como gases de exaustão das máquinas, vapores de solventes a base de petróleo utilizados na limpeza, consorciados ao clima e direção do vento (BRANDT, 1999), podem ocasionar falsos positivos nos resultados. Assim, equipamentos são desenvolvidos em laboratório para facilitar o estudo das emissões do asfalto.

2.4.1 Dispositivos de extração e coleta

A preocupação em projetar equipamentos que permitam investigar as emissões do asfalto já vem sendo realizado há algumas décadas. De acordo com um levantamento na literatura, um dos primeiros dispositivos foi desenvolvido por Simmers (1964). Neste estudo, os autores utilizavam apenas uma lata de estanho aquecida, cujos vapores formados eram forçados por um ventilador, e canalizados para um compartimento contendo ratos. O objetivo do estudo era analisar alterações na árvore traqueobrônquica e nos pulmões dos ratos. Já naquela época, foi possível observar alterações no organismo dos animais devido ao contato com fumos de asfalto.

Existem inúmeros equipamentos desenvolvidos para a geração de fumos de asfalto, assim como diversas variações de configuração. Dentre essas variações, cita-se o volume do compartimento que condiciona a amostra, o qual varia desde muito pequeno, como 22 mL (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIN, 2014) e 25 mL (TANG; ISACSSON, 2006) a grande, com capacidade de 10 L (BINET et al., 2002b) e 20 L (BONNET et al., 2000).

Outro aspecto relevante dos equipamentos, são as diferenças em relação aos gases utilizados para o arraste dos fumos. Estudos contemplam desde a utilização de ar atmosférico (GASTHAUER; MAZE, 2008; THAYER et al., 1983), nitrogênio (OSTMAN; COLMSJIJ; SJGHOLM, 1987) e argônio (POSSEBON et al., 2018). A agitação também é uma variável, com sistemas que apresentam ferramenta para agitação (GAUDEFROY et al., 2010) ou sistemas em que esta funcionalidade está ausente (OSTMAN; COLMSJIJ; SJGHOLM, 1987). O sistema pode ser aberto (BRANDT; GROOT; TINDLE, 1985; BRANDT; GROOT, 1999) ou fechado (LEI et al., 2018; SHARMA; LEE, 2017). Sistema pode ter fluxo de asfalto (EKSTRÖM et al., 2001; KUREK et al., 1999) ou ser um sistema em batelada (KITTO et al., 1996).

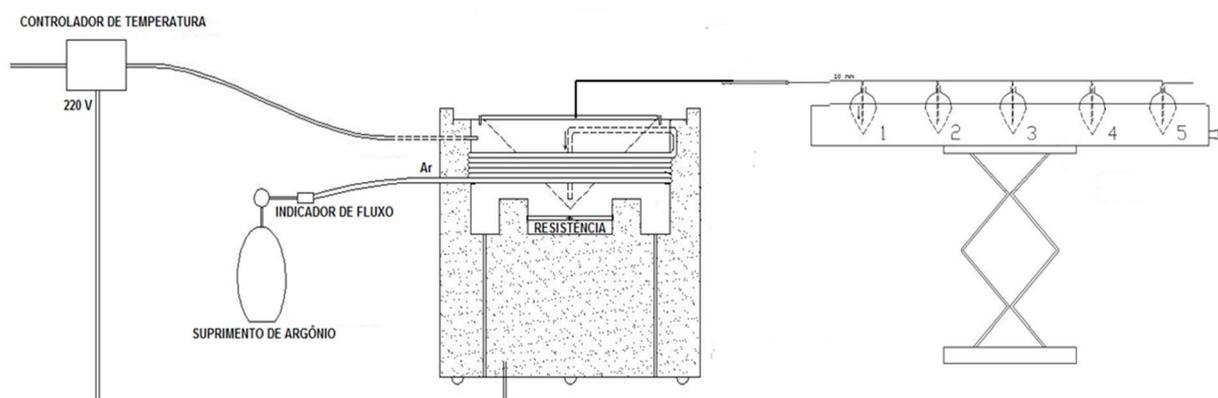
O modo de coleta dos vapores também pode diferir, utilizando-se solventes como acetona/ciclohexano (KRIECH et al., 2007), acetonitrila (CARGNIN et al., 2017), sólidos com capacidade adsorptiva como o adsorvente XAD-2 (HUGENER; EMMENEGGER; MATTREL, 2007; POHLMANN et al., 2006) ou mesmo uma série de *traps* frios (KRIECH; KUREK; WISSEL, 1999; MCCARTHY et al., 1999; SIVAK, A. et al. 1989). Em alguns casos, os vapores podem ser analisados diretamente, quando um detector de

espectrometria de massa é acoplado na linha de saída dos gases (NILSSON et al., 2018), nos demais é preciso um preparo de amostras para posterior análise.

Embora tenha-se muitos estudos de emissão de asfalto, ainda não se tem a consolidação de um equipamento universal, implicando sempre no desenvolvimento de novos equipamentos. Trabalhos recentes, como o desenvolvido por Ferraz (2015), possibilitou aplicações, como nos trabalhos de Cargnin et al., (2017) e Possebon et al. (2018).

O dispositivo desenvolvido por Ferraz (2015) (Figura 3) consiste basicamente em um compartimento aquecido por uma resistência elétrica, onde a amostra é inserida. No fundo deste compartimento, há um tubo de cobre, por onde é inserido gás argônio aquecido (vazão de $0,4 \text{ L min}^{-1}$), de modo a mudar o regime hidráulico interno, cuja finalidade é a homogeneização da amostra e auxílio no carreamento dos compostos para o exterior deste compartimento. Os fumos de asfalto gerados são então conduzidos através de tubulações e são coletados por “traps” (do inglês armadilhas) conectados em série, contendo acetonitrila como solvente absorvedor, que são refrigerados por água/etilenoglicol (1:1) a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3 - Esquema do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido por Ferraz (2015)

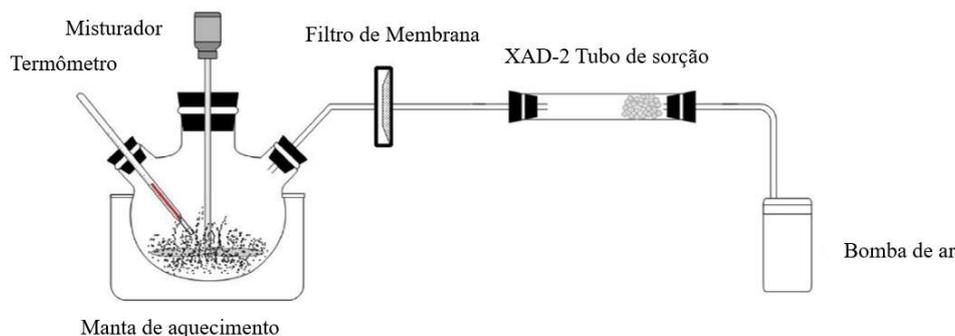


Fonte: Adaptação de Ferraz (2015).

Ainda, em uma busca na literatura percebe-se um crescente interesse pelo desenvolvimento de novos equipamentos que promovam o entendimento das emissões de asfalto. Entre os equipamentos mais recentemente desenvolvidos, pode-se citar o elaborado por Mo et al. (2019) (Figura 4). O sistema consiste em um balão de vidro de fundo redondo contendo a amostra (agitada entre 50 e 60 rpm), que é aquecida por uma

manta de aquecimento. Uma bomba de ar que é conectada ao final da linha leva o fluxo de ar do gerador de fumaça para o coletor operando a uma vazão de $2,5 \text{ L min}^{-1}$. Aerossóis e particulados dos fumos são coletados em um filtro comercial de PTFE de $2,0 \mu\text{m}$ e 37 mm. A fase de vapor é coletada por um tubo comercial contendo 150 mg de XAD-2.

Figura 4 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Mo et al. (2019)

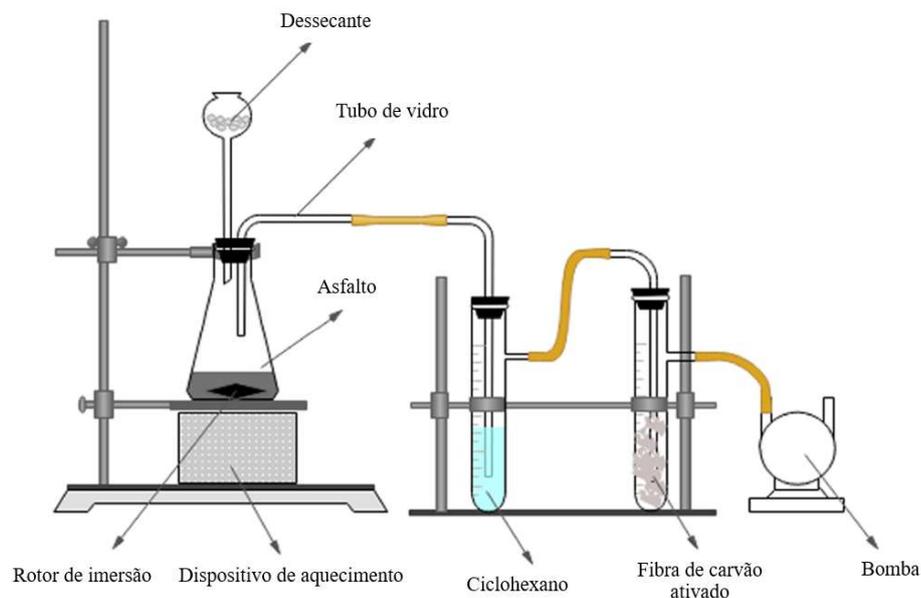


Fonte: Adaptação de Mo et al. (2019).

Autelitano; Bianchi; Giuliani (2017) realizaram análise de HPAs e SHPAs via headspace. O procedimento consiste em adicionar 0,12 g de cada classe de asfalto em frascos de vidro de 10 mL para serem aquecidos a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $130 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min. A velocidade do agitador é ajustada em 250 rpm. Posteriormente, 1 mL de fumos de asfalto é coletado do espaço livre e injetado em um cromatógrafo a gás. Um estudo semelhante foi realizado por Yang et al. (2019) onde fumos de asfalto foram gerados utilizando um sistema de headspace em conjunto com um detector de massa seletivo utilizando injeção a gás. Três temperaturas de incubação ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $160 \text{ }^\circ\text{C}$) foram aplicadas. Uma agitação de 250 rpm é usada durante a incubação para promover a emissão dos compostos.

Lei et al. (2018) desenvolveu um coletor de COVs (Figura 5) que consiste basicamente em um copo cônico com um volume de 250 ml. Uma massa de 50 g é aquecida por 60 minutos, nas temperaturas de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $220 \text{ }^\circ\text{C}$. A amostra é agitada usando um rotor de imersão a uma velocidade de rotação de 700 rpm e os COVs são coletados em 10 mL de ciclohexano.

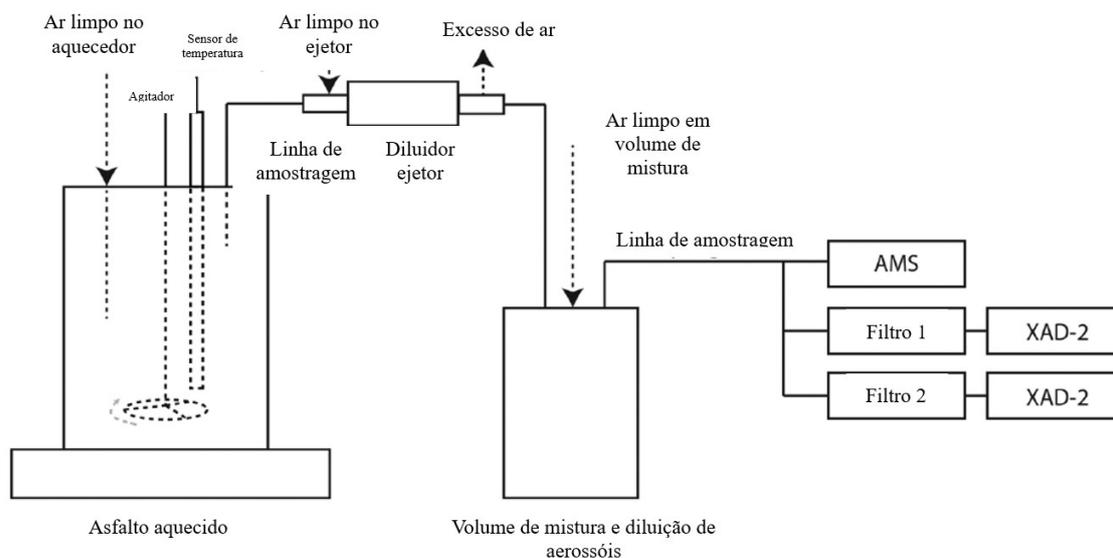
Figura 5 – Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Lei et al. (2018)



Fonte: Adaptação de Lei et al. (2018).

Nilsson et al. (2018) desenvolveu um equipamento (Figura 6) cujo compartimento que acondiciona a amostra tem capacidade de 5 litros. O aquecedor é ajustado para 140 °C ou 160 °C durante as operações de geração de fumos. O equipamento é selado com uma tampa superior na qual há orifícios para um dispositivo de agitação (100 rpm) assim como orifícios de injetores de ar limpo (5 L min^{-1}) no aquecedor e para os tubos de amostragem dos aerossóis formados. Os fumos gerados são analisados por um espectrômetro de massa de aerossol (AMS). Além do instrumento de leitura direta, são utilizados dois conjuntos de linhas de amostragem. Uma linha com um filtro de membrana de PTFE de 37 mm para coletar matéria particulada e outra com tubo adsorvente com XAD-2 para coletar compostos na fase gasosa.

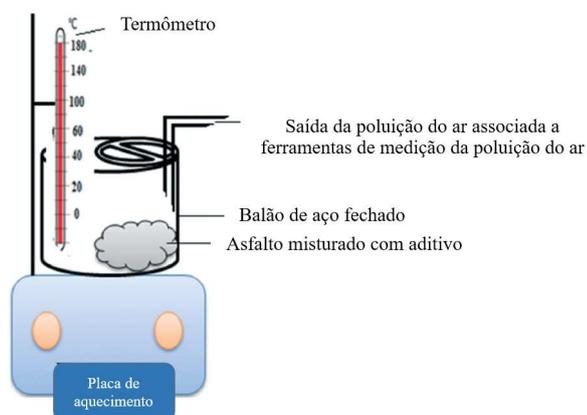
Figura 6 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Nilsson et al. (2018)



Fonte: Adaptação de Nilsson et al. (2018).

Sharma; Lee (2017) projetaram um equipamento (Figura 7) que consiste em um balão de aço fechado, com controlador de temperatura, configurado para ajustar as temperaturas em 120 °C, 140 °C e 180 °C. Os vapores são deslocados por uma pequena bomba em um fluxo de 0,1 L min⁻¹, por 30 min. Os COVs são coletados em um cartucho de adsorção preenchido com adsorvente composto por polímero poroso à base de 2,6-difenilfenol (Tenax-TA). Após a coleta dos COVs, o tubo Tenax é submetido a dessorção por processo térmico, e analisado por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.

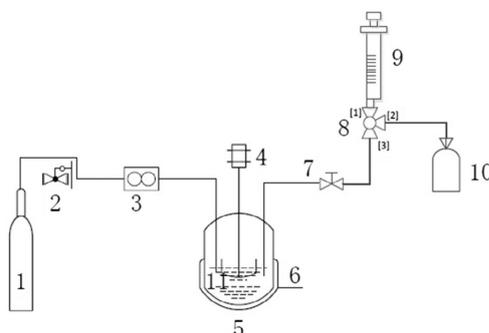
Figura 7 - Gerador de fumos de asfalto desenvolvido por Sharma e Lee (2017)



Fonte: Adaptação de Sharma; Lee (2017).

No equipamento (Figura 8) desenvolvido por Liang et al. (2017), a amostra é acondicionada em um compartimento, aquecido por resistência elétrica. Os fumos são gerados a 180 °C por 3 horas, com agitação constante e só então o ar no dispositivo é aspirado com nitrogênio por 15 min. O processo de captura por uma seringa começa então apenas no final do período de incubação. Em seguida, a seringa é conectada ao saco coletor, para aprisionar os vapores gerados. Posteriormente, os gases e condensados gasosos são caracterizados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.

Figura 8 - Gerador de fumos desenvolvido por Liang et al. (2017)



Legenda: 1- cilindro de nitrogênio; 2- válvula redutora; 3- fluxometro; 4- agitador; 5- gerador de fumos; 6- invólucro elétrico; 7- válvula; 8- válvula de três caminhos; 9- Seringa de vidro; 10- saco coletor de alumínio. Fonte: Liang et al. (2017).

Dentre o apresentado, percebe-se a dificuldade de comparação entre os dispositivos devido a infinidade de equipamentos existentes. Ainda hoje, mesmo com grande interesse nesse campo de pesquisa, não existe um protocolo internacional de amostragem e análise de fumos de asfalto. Evidencia-se a necessidade de padronização de métodos de amostragem para os fumos de asfalto, pois desde 1999, em estudos realizados por Kriech et al. (1999), percebeu-se que a composição do fumo é afetada pelas condições sob as quais a fumaça é gerada e pelo projeto do dispositivo responsável pela geração da fumaça (BURSTYN et al., 2002).

2.5 LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL A FUMOS DE ASFALTO

O grau de restrições à exposição ocupacional a fumos de asfalto difere entre os países. Países desenvolvidos, como os Estados Unidos, têm limites para fumos de asfalto e para compostos orgânicos voláteis específicos, enquanto países em desenvolvimento, estabelecem restrições apenas à concentração total de fumos de asfalto. Deste modo,

maiores informações de limites de exposição são encontradas para os EUA. Isso ocorre porque os países desenvolvidos têm tecnologia e equipamentos de detecção mais avançados do que os países em desenvolvimento.

Nos EUA, o risco a saúde pela exposição à fumos do asfalto foi avaliado por várias agências e institutos governamentais, incluindo a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA), Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH), Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH), a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) e a Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR). Assim, o Comitê Consultivo do Governo Nacional de cada país, estabelece um limite de exposição ocupacional a fumos de asfalto, definindo uma concentração atmosférica a qual os trabalhadores podem ser expostos, sem danos a sua saúde. No entanto, há certa divergência entre os limites estabelecidos mesmo por agências de um mesmo país, como no caso dos EUA.

Além disso, há apenas recomendações de limites de concentração para algumas substâncias, demonstrando uma fragilidade em requisitos legais. Os limites existentes, são geralmente baseados na medição atmosférica de partículas totais, para compostos como benzeno solúvel inalável e concentração total de hidrocarbonetos (RILEY, 2004).

Atualmente, a legislação que trata da exposição ocupacional a produtos químicos no Brasil é a Norma Regulamentadora 15 (NR-15), em que no anexo 13 dessa NR, é fornecido alguns limites de exposição que caracterizam insalubridade para trabalhadores expostos a produtos químicos. Desta forma, o asfalto, assim como os compostos benzo(a)pireno e antraceno, são enquadrados como insalubre em grau máximo, e são apontados como substâncias cancerígenas. Além disso, a Norma Regulamentadora 9 (NR 9), indica que quando não se tem parâmetros nacionais, pode-se utilizar os parâmetros internacionais da ACGIH. Assim, a Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais (ABHO) fornece um livreto da ACGIH contendo os limites de tolerância, em português, sempre que ele for atualizado.

A ACGIH recomenda critérios de exposição para proteger os trabalhadores dos efeitos irritantes das emissões de asfalto. Esta estabelece um limite de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ para fumos de asfalto como aerossol solúvel em benzeno para uma jornada de trabalho convencional de 8 horas e uma semana de trabalho de 40h (ACGIH, 2022; KOENDERS et al., 2000; KRIECH et al., 2011). O NIOSH, estabelece um limite de exposição recomendado de 5 mg m^{-3} de vapores de asfalto por um período máximo de 15 minutos (KRIECH; OSBORN, 2014; SCHREINER, 2011).

Na Tabela 6 estão dispostas algumas informações em relação aos limites de exposição de alguns compostos orgânicos voláteis. Diferentes valores de referência são obrigatórios ou recomendados por diferentes agências dos EUA e são dependentes do tempo de exposição (CHONG et al., 2014).

Tabela 6 - Limites de exposição recomendados ou regulamentados para compostos orgânicos voláteis

	OSHA		NIOSH		ATSDR	
	PEL (construção, 8-h TWA)	REL (10-h TWA)	STEL (15-min TWA)	MRL (aguda, ≤14 dias)	MRL (intermediário, 15–364 dias)	MRL (crônico, ≥365 dias)
COVs ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
Tolueno	200	100	150	1	N.D.	0,08
4-etiltolueno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Xileno	100	100	150	2	0,6	0,05
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D.	25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Etilbenzeno	100	100	125	5	2	0,06
Benzeno	1	0,1	1	0,009	0,006	0,003
1.2-Dibromoetano	20	0,045	0,13	N.D.	N.D.	N.D.

Legenda: (PELs) Limites de exposição admissíveis; (STELs) Limites de exposição de curto prazo; (MRLs) Níveis mínimos de risco; (RELs) Limites de exposição recomendados; (TWA) Média ponderada de tempo; (N.D.) Não derivado.

Fonte: Adaptação de Chong et al. (2014).

Em relação a compostos orgânicos voláteis em locais de trabalho de aplicação do ligante asfáltico em outros países, as diretrizes europeias estabeleceram no ano de 2000, o limite de 110 mg m^{-3} (a 273K e 1 atm) total de COVs para fluxos de asfalto maiores de 2 kg h^{-1} (GASTHAUER; MAZE, 2008). Como as concentrações de HPAs na atmosfera do local de trabalho devem ser tão baixas quanto possível, o limite normativo de exposição profissional norueguês recomendado é de 50 mg m^{-3} considerando um período de exposição de 8 h (BURSTYN et al., 2002). Já a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece um padrão de qualidade do ar de 1 ng m^{-3} para benzo(a)pireno (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017). Já os autores Burstyn et al. (2000) compilaram dados de vários países e estudos e relataram que os trabalhadores de pavimentação de estradas podem ser expostos a $0,1\text{--}2 \text{ mg m}^{-3}$ de fumaça de asfalto, que pode conter $10\text{--}200 \text{ ng m}^{-3}$ de benzo(a)pireno.

Mesmo havendo evidências científicas do potencial carcinogênico dos fumos de asfalto em humanos (IARC, 2013), não existem normas que regulamentem a quantidade permitida de exposição de cada HPA e de seus derivados que não afete a saúde dos trabalhadores. Além disso, as regulamentações que existem, indicam uma despadronização dos compostos monitorados e dos limites de exposição ocupacional, nos

diferentes países. Deste modo, há necessidade de estudos para alavancar as buscas por mais dados, de forma a complementar e alcançar uma padronização dos limites de exposição, assim como a inclusão de mais compostos nesta lista de monitoramento. E deste modo, estabelecer limites de exposição para uma gama maior de compostos e de fato controlar os limites de exposição dos compostos presentes em fumos de asfalto a que os trabalhadores estão expostos.

2.6 ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DOS FUMOS DE ASFALTO

Há um interesse constante das indústrias de asfalto, assim como das agências rodoviárias em reduzir a emissão de fumos de asfalto durante a sua produção, transporte e principalmente no momento da aplicação nas rodovias (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017). A IARC, classificou a exposição ocupacional a emissões de asfalto como um perigo 2A (Provável carcinogênico para humanos) ou 2B (Possível carcinogênico para humanos). Deste modo, a busca das indústrias em maneiras de reduzir tanto a inalação quanto a exposição dérmica dos trabalhadores ao asfalto e suas emissões é constante (KRIECH; OSBORN, 2014).

Manter a temperatura de aplicação a mais baixa possível, torna o ambiente de trabalho mais saudável, por este motivo, surgiram os asfaltos de mistura fria (CMA), asfalto de mistura meio morna (HWMA) e asfalto de mistura morna (WMA). A mistura convencional a quente de asfalto (HMA) é tipicamente produzida a temperaturas de 140 °C a 180 °C, já a WMA 100 °C a 140 °C, a HWMA 70 °C a 100 °C e CMA 0 °C a 40°C (SUKHIJA; WAGH; SABOO, 2021). Estas técnicas implicam em um duplo ganho ambiental, pois acarretam em redução das emissões e decréscimo de consumo de energia (CAPITÃO; PICADO-SANTOS; MARTINHO, 2012).

Deste modo, dois tipos de tecnologias eficazes foram propostos para reduzir a emissão de COVs. Uma está justamente ligada a essa redução na temperatura de aplicação da massa asfáltica (CMA, HWMA e WMA), e a outra é a adição de agentes que causam redução das emissões dos compostos presentes no ligante asfáltico. Assim, na tecnologia CMA, HWMA e WMA, o objetivo é chegar a uma significativa redução das temperaturas de produção e aplicação da mistura asfáltica, sem comprometer o seu desempenho ou a qualidade da rodovia (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017). No entanto, como o HMA ainda é amplamente utilizado na maioria das aplicações de asfalto por seu bom desempenho de engenharia, vários agentes de redução de emissões foram desenvolvidos.

Esta segunda tecnologia é focada em reduzir os COVs do asfalto, incorporando a massa de asfalto polímeros ou adsorventes como agentes redutores das emissões.

Nas técnicas CMA, HWMA e WMA, para que se consiga realizar aplicações de asfalto a uma temperatura mais baixa, três técnicas foram desenvolvidas: a adição de produtos químicos, ceras orgânicas e a tecnologia de espumação (CAPITÃO; PICADO-SANTOS; MARTINHO, 2012). Como o aquecimento da massa asfáltica é realizado para que se reduza sua viscosidade, os aditivos químicos e as ceras orgânicas atuam como lubrificantes para reduzir a viscosidade do asfalto e com isso a mistura asfáltica pode ser aplicada a uma temperatura mais baixa. A adição de cera (por exemplo, cera de hidrocarboneto modificada com amídica e cera de hidrocarboneto parafínico), permite a redução da temperatura de aplicação do asfalto de 160 °C (temperatura típica de aplicação) para 130 °C e conseqüentemente uma redução das emissões dos compostos presentes no asfalto. Além disso, os cristais de cera agem como supressores de emissão, pois a cera interage com as moléculas do asfalto, formando estruturas cristalinas e/ou reticuladas. O enlaçamento das moléculas de asfalto com os cristais de cera, as tornam com maior massa molecular, o que faz com que dificulte a liberação dos compostos voláteis (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017). Já na tecnologia de espumação, bolhas são introduzidas no asfalto para que a sua fluidez possa ser melhorada e como resultado, o processo de aplicação pode ser conduzido em temperaturas mais baixas (YANG et al., 2019).

Assim, devido a possibilidade de menor temperatura de aplicação do asfalto, as técnicas de CMA, HWMA e o WMA foram introduzidas na engenharia de pavimentação e seus benefícios de redução de emissão de fumos de asfalto já foram extensivamente comprovados (CAVALLARI et al., 2012; KRIECH; OSBORN, 2014). No entanto, conforme já mencionado, a técnica HMA continua sendo extensivamente utilizada. Então os agentes de redução de emissões são utilizados na expectativa de redução das emissões de fumos de asfalto. Os agentes descritos na literatura são polímeros e adsorventes. A adição de polímero no asfalto faz com que a estrutura interna do asfalto se torne mais compacta. Assim, as moléculas presentes no asfalto, principalmente os componentes leves, são fixados na estrutura da rede do polímero por meio da formação da estrutura reticular, reduzindo assim a emissão de COVs (BOLLIET et al., 2015). Já para os adsorventes, no processo geral de adsorção física a estrutura porosa do adsorvente fixa o componente. Já a adsorção química é formada pelos pares de elétrons compartilhados

entre os COVs do asfalto e o adsorvente, também os retendo em sua estrutura, minimizando assim as emissões (WANG et al., 2021).

Um exemplo de agente de redução é o Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), presente em uma das amostras deste trabalho. No asfalto modificado por este polímero, os compostos do asfalto e o polímero estão interligados por uma ligação física de reticulação. Quando o modificador de polímero SBS é adicionado ao asfalto, uma estrutura de rede é estabelecida por reticulação longitudinal, transversal e estendida entre as moléculas do polímero, e as moléculas presentes no asfalto, que são uniformemente dispersas na estrutura de rede formada pelas moléculas de polímero. Assim, os componentes leves do asfalto são fixados e impedidos de volatilizar, o que faz com que se reduza a emissão de COVs do asfalto (WANG et al., 2021; XIAO et al., 2010).

Além disso, alguns aditivos utilizados conferem ao asfalto modificado uma maior resistência contra deformação do que o asfalto convencional, apresentando uma qualidade aditiva nas propriedades do asfalto (RASOULZADEH et al., 2011). Desta forma, dentre as estratégias para redução dos fumos de asfalto está a incorporação de agentes de redução, mas principalmente a redução da temperatura de fabricação e aplicação do asfalto.

2.7 MÉTODOS DE ANÁLISE NA DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS

Os métodos cromatográficos têm sido extensivamente aplicados a destilados de petróleo na identificação e caracterização de HPAs e seus derivados (BARMAN; CEBOLLA; MEMBRADO, 2000; NASCIMENTO et al., 2015a, 2015b). A cromatografia é um método utilizado para a separação, identificação e quantificação dos compostos químicos em misturas complexas (SKOOG et al., 2015). A técnica cromatográfica baseia-se em um processo físico-químico de separação. Os componentes da mistura são distribuídos por duas fases, a fase estacionária (fixa) e a fase móvel (líquido ou gás), de tal forma que estes componentes são seletivamente retidos pela fase estacionária, o que resulta em migrações em tempos diferentes desses componentes, sendo possível sua identificação e quantificação (COLLINS et al., 2006).

A Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) permite o uso de colunas de fase normal ou reversa, eluição isocrática ou gradiente de solventes, assim como pode ser acoplada a vários sistemas de detecção. Entre os detectores já utilizados para determinação de compostos em amostras petroquímicas, incluem-se detectores

espectroscópicos como fluorescência (NEUMEISTER; OLSEN; DOLLBERG, 2003), voltamétrico/amperométrico (SCHMIDT et al., 2020), arranjo de diodos (DAD) (BRUDI et al., 2020), assim como, infravermelho (IR), Índice de refração (RI), evaporativo com espalhamento de luz (ELSD), constante dielétrica (DCD) (BARMAN; CEBOLLA; MEMBRADO, 2000) e ionização de chama (FID) (WISE et al., 1988). Detectores espectrométricos de massa também foram utilizados (HPLC-MS) (DOMINGOS et al., 2016).

Em relação à detecção por DAD, o interesse em usar essa ferramenta analítica reside em sua universalidade e simplicidade. No entanto, atualmente há escassez na literatura quando comparada a uma cromatografia líquida mais sofisticada. Mas o desenvolvimento e a otimização de procedimentos analíticos que não exigem instrumentos sofisticados e caros continuam sendo de grande interesse para muitos laboratórios analíticos (GARCIA-ALONSO et al., 2019).

Estudos atuais, como o realizado por Thianer et al., (2019) na identificação de HPAs em carvão e coque de gasolina demonstram a relevância e continuo uso da detecção de arranjo de diodos. No estudo realizado por Wilson et al., (2016), os índices de retenção de 70 SHPAs foram estudados nas fases C18 monoméricas e poliméricas, utilizando-se, também para este fim, cromatografia líquida acoplado a um detector UV-vis.

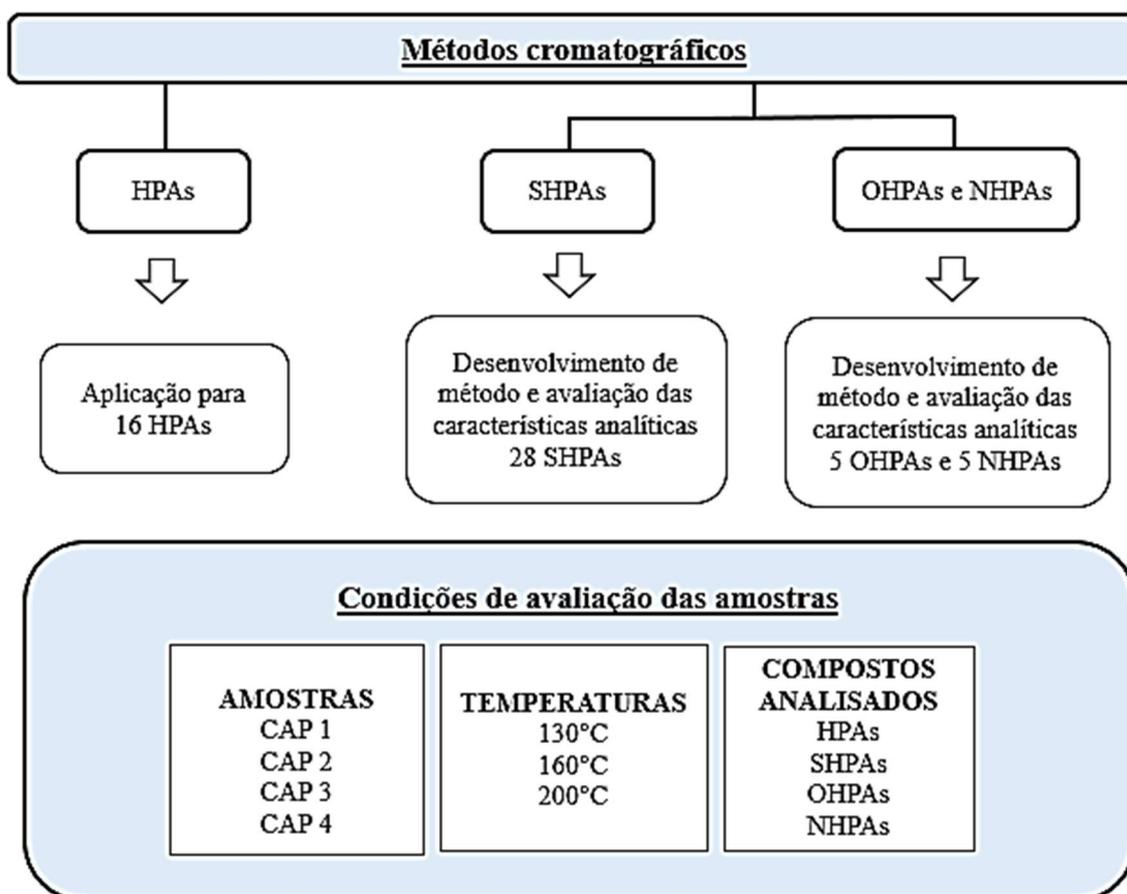
O trabalho desenvolvido por Mundt; Hollender, (2005) para monitorar as águas subterrâneas nos locais contaminados com óleo de alcatrão, utilizou detecção de arranjo de diodos para detecção simultânea de 25 compostos, dentre eles HPAs e N-O-S-HPAs. A HPLC com um detector de arranjo de diodos mostrou-se eficiente e demonstrou a presença de benzotiofeno e dibenzotiofeno, bem como vários HPAs nas amostras estudadas.

Nesse contexto, a HPLC-DAD apresenta potencial para ser uma ferramenta analítica favorável para a determinação de HPAs e seus derivados em matrizes asfálticas. Além disso, algumas vantagens da detecção por DAD podem ser utilizadas, por exemplo quando os compostos estudados não apresentam nenhum sinal pelo espectrômetro de massas com ionização química a pressão atmosférica (APCI-MS), mas absorvem radiação no ultravioleta (GONZALEZ-PINUOLA et al., 2006). Além de que, a HPLC-DAD é uma ferramenta analítica robusta e acessível, com aspectos como reprodutibilidade acentuada e baixo custo de consumo, o que faz com que se conserve o interesse pela técnica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas neste trabalho estão resumidas no esquema mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Etapas experimentais desenvolvidas



Fonte: Autora.

3.1 PADRÕES UTILIZADOS

Os padrões dos HPAs, OHPAs e NHPAs foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA) e os padrões dos SHPAs foram adquiridos do Departamento de Química Inorgânica e Analítica da Universidade de Münster (Münster, Alemanha) ou obtidos da Sigma-Aldrich®, em função da disponibilidade. Na Tabela 7, constam os HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs utilizados neste trabalho.

Tabela 7 - Padrões analíticos de HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs

SHPAs		HPAs	OHPAs	NHPAs
2-OHDBT	BN(1,2-d)T	Naf	2-OHN	Fen
BT	4,6-DiMeDBT	Acy	2-OHFl	1-NN
3-MeBT*	BB(4,5)T(2,3-d)T	Ace	9-10-AQ	2-NFl
2-MeBT	2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T	Fl	1-OHPir	9-NAnt
2-FT*	2(2N)BT	Phe	9-FC	1-NPir
T(2,3-b)T	1,2,3,4-THBN(1,2-d)T	Ant		
B(4,5)T(3,2-b)Q	DiN(2,1-b:1',2'-d)T	Flu		
2,3-DiMeBT	4,6-DiEtBT	Pir		
DBT	CHMe-2-BT	B(a)Ant		
6,7-DH(5H)Ind(5,6-b)T	2,4,6,8-TMeDBT	Chr		
Ac(1,2-b)T	DNT	B(b)Flu		
2,3,7-TriMeBT	2-DeBT	B(k)Flu		
4-MeDBT *		B(a)Pir		
1,2,3,4-THDBT		DB(a,h)Ant		
F(2,1-b)T		B(g,h,i)Per		
2,3,4,7-TMeBT		Ind(1,2,3-cd)Pir		

Legenda: **HPAs** - (Naf): Naftaleno; (Acy): Acenaftileno; (Ace): Acenafteno; (Fl): Fluoreno; (Phe): Fenantreno; (Ant): Antraceno; (Flu): Fluoranteno; (Pir): Pireno; (B(a)Ant): Benzo(a)antraceno; (Chr): Criseno; (B(b)Flu): Benzo(b)fluoranteno; (B(k)Flu): Benzo(k)fluoranteno; (B(a)Pir): Benzo(a)pireno; (DB(a,h)Ant): Dibenzo(a,h)antraceno; (B(g,h,i)Per): Benzo(g,h,i)perileno; (Ind(1,2,3-cd)Pir): Indeno(1,2,3-cd)pireno. **OHPAs** - (2-OHN): 2-naftol; (2-OHFl): 2-hidroxifluoreno; (9-10-AQ): 9-10-antraquinona; (1-OHPir): 1-hidroxipireno; (9-FC): 9-fenantrenocarboxialdeído. **NHPAs** - (Fen): Fenazina; (1-NN): 1-nitronaftaleno; (2-NFl): 2-nitrofluoreno; (9-NAnt): 9-nitroantraceno; (1-NPir): 1-nitropireno. **SHPAs** - (2-OHDBT): 2-hidroxidibenzotiofeno; (BT): Benzotiofeno; (3-MeBT): 3-metilbenzotiofeno; (2-MeBT): 2-metilbenzotiofeno; (2-FT): 2-feniltiofeno; (T(2,3-b)T): Tieno(2,3-b)tiofeno; (B(4,5)T(3,2-b)Q): Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina; (2,3-DiMeBT): 2,3-dimetilbenzotiofeno; (2,3-DiMe-BT): 2,3-dimetilbenzotiofeno; (DBT): Dibenzotiofeno; (6,7-DH(5H)Ind(5,6-d)T): 6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno; (Ac(1,2-b)T): Acenafto(1,2-b)tiofeno; (2,3,7-TriMeBT): 2,3,7-trimetilbenzotiofeno; (4-MeDBT): 4-metildibenzotiofeno; (1,2,3,4-THDBT): 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno; (F(2,1-b)T): Fenantro(2,1-b)tiofeno (2,3,4,7-TMeBT): 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno; (BN(1,2-d)T): Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno; (4,6-DiMeDBT): 4,6-dimetildibenzotiofeno; (BB(4,5)T(2,3-d)T): Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno; (2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T): 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno; (2(2N)BT): 2-(2'-naftil)benzotiofeno; (1,2,3,4-THBN(1,2-d)T): 1,2,3,4-

tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno; (DiN(2,1-b:1',2'-d)T):Dinafto(2,1-b;1',2'-d)tiofeno; (4,6-DiEtBT): 4,6-dietildibenzotiofeno; (CHMe-2-BT): Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno; (2,4,6,8-TMeDBT): 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno; (DNT):Diacenaftotiofeno; (2-DeBT): 2-Decilbenzotiofeno.

(*) obtidos da Sigma-Aldrich®.

Fonte: Autora.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Álcool etílico P.A. (Vetec);
- Acetona P. A. (Vetec);
- Acetonitrila grau HPLC (J. T. Baker);
- Água ultrapura (Sistema Milli-Q);
- Diclorometano grau HPLC (Chromasolv®);
- Etilenoglicol P. A. (Vetec);
- Metanol grau HPLC (J. T. Baker);
- Tetraidrofurado (THF) grau HPLC (Chromasolv®);
- Tolueno P.A. (Vetec).

3.3 MATERIAIS

- Filtro para seringa de PTFE (Politetrafluoretileno) de 0,20 µm (Chromafil Xtra – Macherey-Nagel);
- Seringa de vidro de 5 mL (BD Yale);
- Vidrarias de uso comum em laboratório (béquer, balão volumétrico);
- Pipeta de Pasteur.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

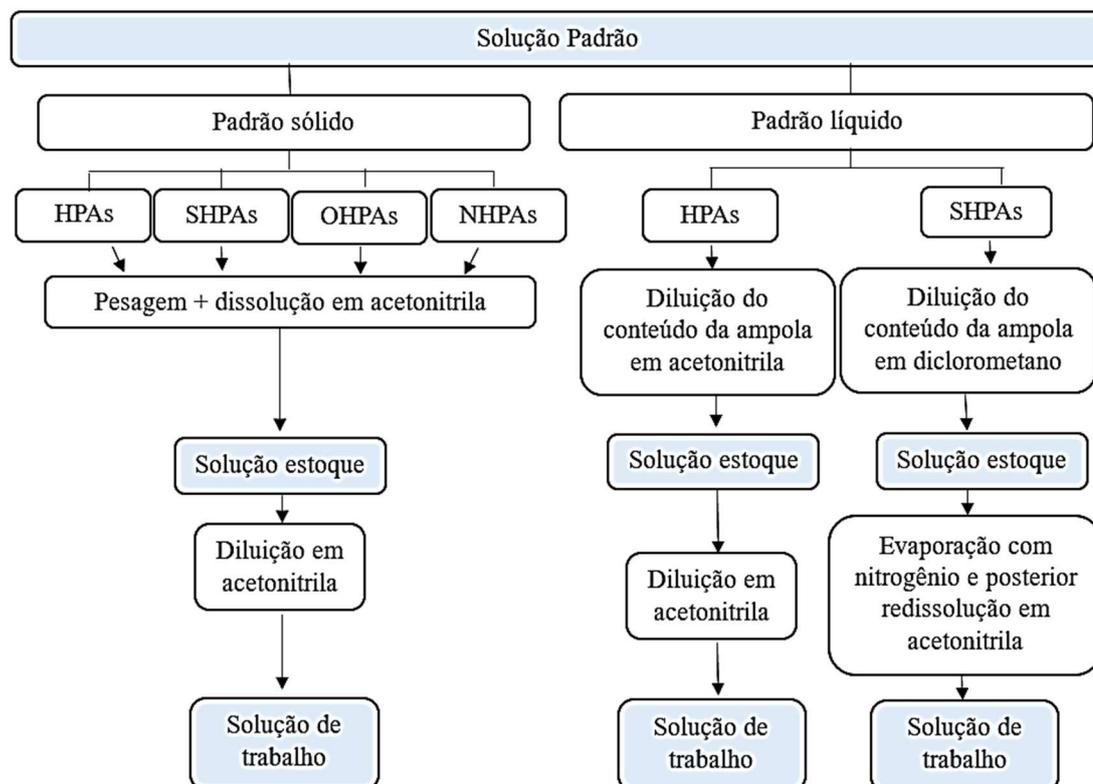
- Balança analítica com quatro casas de precisão (Shimatzu);
- Coluna cromatográfica Pursuit 3 HPA (Agilent Technologies®) com dimensões de 4,6 mm x 100 mm de comprimento, e empacotada com partículas de 3 µm;
- Coluna Poroshell 120 C18 (Agilent Technologies®) com dimensões de 3.0 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 µm;

- Coluna agilent J&W HP-5ms UI (Agilent Technologies®), com dimensões 0.18 mm x 20 mm e empacotada com partículas de 0,18 µm;
- Coluna C18 Poroshell 120 end capped (Agilent Technologies®) com dimensões de 2,1 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 µm.
- Cromatógrafo Agilent Technologies®, modelo 1260 Infinity II, detector de Conjunto de Fotodiodos WR G7115A;
- Cromatógrafo Agilent Technologies®, modelo GC-7890B/MS-5977A, detector espectrômetro de massas;
- Cromatógrafo Agilent Technologies®, modelo 1260 Infinity, detector espectrômetro de massas do tipo triplo quadropolo (Agilent 6430 TripleQuadrupole);
- Dispositivo de extração e coleta (DEC);
- Micropipetadores automáticos de volumes variados (10-100 µL; 100-1000 µL) (Brand);
- Sistema de purificação de água modelo Synergy UV 18,2 MΩ cm (Millipore).

3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE

As soluções estoque dos compostos foram preparadas individualmente, de acordo com a fase na qual a solução padrão foi disponibilizado (sólido ou líquido). Os HPAs e os SHPAs foram disponibilizados tanto na forma sólida quanto como padrão líquido, já os OHPAs e NHPAs foram disponibilizados apenas na forma sólida. A Figura 10, ilustra o procedimento de preparo das soluções.

Figura 10 - Preparo das soluções utilizadas no desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autora.

Para o preparo das soluções estoque dos HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs disponibilizados na forma de padrão sólido, determinada massa do padrão foi pesada e posteriormente dissolvida em acetonitrila, obtendo-se desta forma a concentração da solução estoque. Para o preparo da solução estoque dos HPAs, disponibilizados na forma de padrão líquido e armazenados em ampolas de vidro de 1 mL, procedeu-se a diluição do volume da ampola em determinada quantidade de acetonitrila. Informações mais detalhadas constam na Tabela 8. As soluções de trabalho de cada HPA, OHPA e NHPA ou aquelas contendo uma mistura dos compostos foram preparadas por simples diluição em acetonitrila.

Já as soluções estoque dos SHPAs foram preparadas diluindo adequadamente as soluções padrão (ampola de 1 mL com 100 mg L⁻¹ do padrão em tolueno) em diclorometano. As soluções de trabalho de cada SHPA ou aquelas contendo uma mistura dos compostos foram preparadas por evaporação dos solventes em uma corrente de nitrogênio (ca. 20 mL s⁻¹) por cerca de 30 minutos, após os compostos foram redissolvidos

em acetonitrila para o volume desejado. As informações necessárias para melhor entendimento do preparo das soluções estoque encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentração das soluções estoque a partir dos padrões disponibilizados na forma sólida ou líquida

(continua)

Compostos	Massa pesada (g)	Volume final (mL)	Solução estoque (mg L ⁻¹)
PADRÃO SÓLIDO			
HPAs			
Naf, Ace, Flu e Pir	0,005	10	500
Chr, B(a)pir, D(a,h)Ant e Ind(1,2,3-cd)Pir	0,001	10	100
SHPAs			
3-MeBT, 2-FT e 4-MeDBT	0,001	10	100
OHPAs			
2-OHN, 2-OHFl, 9-10-AQ, 1-OHPir e 9-FC	0,001	10	100
NHPAs			
Fen, 1-NN, 2-NFl, 9-NAnt e 1-NPir	0,001	10	100
Compostos	Ampola (µg mL ⁻¹)	Volume final (mL)	Solução estoque (mg L ⁻¹)
PADRÃO LÍQUIDO			
HPAs			
Acy, Fl e Phe	5000	10	500
Ant e B(g,h,i)per	200	10	20
B(a)Ant	100	5	20
B(b)Flu e B(k)Flu	1000	10	100

(conclusão)

Compostos	Ampola ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Solução estoque (mg L^{-1})
PADRÃO LÍQUIDO			
SHPAs			
2-OHDBT	4,6-DiMeDBT		
BT	BB(4,5)T(2,3-d)T		
2-MeBT	2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T		
T(2,3-b)T	2(2N)BT		
B(4,5)T(3,2-b)Q	1,2,3,4-THBN(1,2-d)T		
2,3-DiMeBT	DiN(2,1-b:1',2'-d)T		
		100	10
			10
DBT	4,6-DiEtBT		
2,3,7-TriMeBT	CHMe-2-BT		
1,2,3,4-THDBT	2,4,6,8-TMeDBT		
F(2,1-b)T	DNT		
2,3,4,7-TMeBT	2-DeBT		
BN(1,2-d)T			

Legenda: **HPAs** - (Naf): Naftaleno; (Acy): Acenaftileno; (Ace): Acenafteno; (Fl): Fluoreno; (Phe): Fenantreno; (Ant): Antraceno; (Flu): Fluoranteno; (Pir): Pireno; (B(a)Ant): Benzo(a)antraceno; (Chr): Criseno; (B(b)Flu): Benzo(b)fluoranteno; (B(k)Flu): Benzo(k)fluoranteno; (B(a)Pir): Benzo(a)pireno; (DB(a,h)Ant): Dibenzo(a,h)antraceno; (B(g,h,i)Per): Benzo(g,h,i)perileno; (Ind(1,2,3-cd)Pir): Indeno(1,2,3-cd)pireno. **OHPAs** - (2-OHN): 2-naftol; (2-OHFl): 2-hidroxifluoreno; (9-10-AQ): 9-10-antraquinona; (1-OHPir): 1-hidroxipireno; (9-FC): 9-fenantrenocarboxialdeído. **NHPAs** - (Fen): Fenazina; (1-NN): 1-nitronaftaleno; (2-NFl): 2-nitrofluoreno; (9-NAnt): 9-nitroantraceno; (1-NPir): 1-nitropireno. **SHPAs** - (2-OHDBT): 2-hidroxidibenzotiofeno; (BT): Benzotiofeno; (3-MeBT): 3-metilbenzotiofeno; (2-MeBT): 2-metilbenzotiofeno; (2-FT): 2-feniltiofeno; (T(2,3-b)T): Tieno(2,3-b)tiofeno; (B(4,5)T(3,2-b)Q): Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina; (2,3-DiMeBT): 2,3-dimetilbenzotiofeno; (2,3-DiMe-BT): 2,3-dimetilbenzotiofeno; (DBT): Dibenzotiofeno; (6,7-DH(5H)Ind(5,6-d)T): 6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno; (Ac(1,2-b)T): Acenafto(1,2-b)tiofeno; (2,3,7-TriMeBT): 2,3,7-trimetilbenzotiofeno; (4-MeDBT): 4-metildibenzotiofeno; (1,2,3,4-THDBT): 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno; (F(2,1-b)T): Fenantro(2,1-b)tiofeno; (2,3,4,7-TMeBT): 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno; (BN(1,2-d)T): Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno; (4,6-DiMeDBT): 4,6-dimetildibenzotiofeno; (BB(4,5)T(2,3-d)T):

Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno; (2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T): 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno; (2(2N)BT): 2-(2'-naftil)benzotiofeno; (1,2,3,4-THBN(1,2-d)T): 1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno; (DiN(2,1-b:1',2'-d)T):Dinafto(2,1-b;1',2'-d)tiofeno; (4,6-DiEtBT): 4,6-dietildibenzotiofeno; (CHMe-2-BT): Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno; (2,4,6,8-TMeDBT): 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno; (DNT):Diacenaftotiofeno; (2-DeBT): 2-Decilbenzotiofeno.

Fonte: Autora.

3.6 METODOLOGIAS ANALITICAS

3.6.1 HPLC-DAD para determinação dos HPAs

Um cromatógrafo Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, detector de Conjunto de Fotodiodos WR G7115A, com injetor automático foi utilizado para as separações. As separações cromatográficas foram conduzidas utilizando-se o método desenvolvido por Barichello (2016). Na Tabela 9, constam os parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos deste método.

Tabela 9 - Parâmetros cromatográficos para análise dos HPAs oriundos do método desenvolvido por Barichello (2016)

Coluna cromatográfica	Coluna Pursuit 3 PAH, 10 cm de comprimento, d.i. de 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 µm
Fase móvel	Água ultrapura (A) - acetonitrila (B)
Gradiente	40-60% B em 0-4 min, 90-10% B em 4-23 min, 93-3% B em 23-24,5 min, 93-100% B em 24,5-29 min, 100-40% B em 29-30 min
Fluxo (gradiente)	1,8 mL/min (0-23min) – 2,2 mL/min (23-29min) - 1,8 mL/min (29-30min)
Temperatura	Ambiente (21 °C ±2 °C)
Comprimento de onda – 225 nm	Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoranteno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno
Comprimento de onda – 254 nm	Fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno
Volume de injeção	20 µL

Fonte: Adaptação de Barichello (2016).

3.6.2 HPLC-DAD para determinação dos SHPAs

Um cromatógrafo Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, detector de Conjunto de Fotodiodos WR G7115A, com injetor automático foi utilizado para as separações. A Tabela 10, apresenta os parâmetros cromatográficos para análise dos SHPAs.

Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos para análise dos SHPAs

Coluna cromatográfica	Coluna Poroshell 120 C18 (Agilent Technologies®) com dimensões de 3.0 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 µm
Fase móvel	Água ultrapura (A) - acetonitrila (B)
Gradiente	30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min.
Fluxo	1,0 mL min ⁻¹
Temperatura	20 °C
Comprimentos de onda monitorados	215, 225, 230, 235 e 260 nm
Volume de injeção	10 µL

Fonte: Autora.

3.6.3 HPLC-DAD para determinação dos OHPAs e NHPAs

Um cromatógrafo Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, detector de Conjunto de Fotodiodos WR G7115A, com injetor automático foi utilizado para as separações. Na Tabela 11, apresenta-se os parâmetros cromatográficos para análise dos OHPAs e NHPAs.

Tabela 11 - Parâmetros cromatográficos para análise dos OHPAs e NHPAs

Coluna cromatográfica	Coluna Poroshell 120 C18 (Agilent Technologies®) com dimensões de 3.0 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 µm
Fase móvel	Água ultrapura (A) – acetonitrila (B)
Gradiente	60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min.
Fluxo	1,2 mL min ⁻¹
Temperatura	20 °C
Comprimentos de onda monitorados	215, 225, 235 e 250 nm
Volume de injeção	10 µL

Fonte: Autora.

3.6.4 Avaliação das características analíticas das metodologias para SHPAs, OHPAs e NHPAs desenvolvidas

As características analíticas dos métodos propostos foram avaliadas segundo protocolo do Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO), publicado como documento de orientação DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2018).

- Faixa de linearidade das funções de calibração;
 - Curvas de calibração geradas pela injeção de triplicatas de soluções de trabalho em seis níveis de concentração.
- Precisão intermediária;
 - Expressa em desvio padrão relativo (RSD), foi avaliada pela injeção de soluções de trabalho em triplicata em três níveis de concentração no mesmo dia.

- Repetibilidade;
 - Expressa em desvio padrão relativo (RSD), foi avaliada pela injeção de soluções de trabalho em triplicata em três níveis de concentração em três dias consecutivos.
- Exatidão;
 - A exatidão dos SHPAs, OHPAs e NHPAs foi determinada pelo método de recuperação do padrão analítico na amostra. Assim, os fumos de asfalto coletados em acetonitrila foram fortificados com os analitos em três níveis de concentração (baixo, médio e alto) e injetados em triplicata.
 - A exatidão do método dos SHPAs, também foi avaliada através da fortificação (adição de concentração conhecida) com padrões de SHPAs antes de aplicar o procedimento de geração de fumos. Neste caso, devido a problemas de solubilidade, o experimento foi realizado em duas etapas. Primeiramente, 0,01 mg de cada SHPA foi adicionado ao DEC para evaporação suave do solvente através de uma vazão de nitrogênio (ca. 20 mL s⁻¹). Posteriormente, a amostra fortificada foi preparada misturando a massa do CAP 2 com o resíduo da evaporação.
- Limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ).
 - Foram calculados como “3σ/S” e “10σ/S”, respectivamente. Em que “σ” é o desvio padrão de dez medições do ruído de fundo e “S” é a inclinação das funções de calibração.

3.6.5 GC/MS (*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*) na análise confirmatória dos HPAs

As análises confirmatórias para os HPAs utilizando GC/MS foram realizadas no laboratório do Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental, localizado em Blumenau – SC. Utilizando cromatógrafo agilent modelo GC-7890B/MS-5977^a. Com a coluna agilent J&W HP-5ms UI, 0.18 mm x 0.20 mm, 0,18 μm. O modo de operação do espectrômetro de massa foi o modo SIM com ionização por elétrons (70eV).

3.6.6 UHPLC-APPI-MS/MS (*Ultra High Performance Liquid Chromatography with Atmospheric Pressure Photoionization and Detection by Tandem Mass Spectrometry*) na análise confirmatória dos SHPAs

As análises confirmatórias para os SHPAs utilizando UHPLC-APPI-MS/MS foram realizadas no laboratório do Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental, localizado em Blumenau – SC. Utilizando um cromatógrafo Agilent modelo 1260 Infinity (Santa Clara, CA, USA). Para a ionização dos compostos foi utilizada uma fonte de fotoionização pressão atmosférica (APPI, PhotoMate, Agilent Technologies®, Santa Clara, CA, USA) utilizando uma lâmpada de criptônio (Kr) e posteriormente analisados por espectrômetro de massas do tipo triplo quadropolo (Agilent 6430 TripleQuadrupole) operando no modo Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM).

3.7 AMOSTRAS DE CAP

As amostras de CAP utilizadas nesse trabalho foram produzidas por três diferentes refinarias do Brasil. Além dessas três amostras, também se estudou uma amostra de asfalto modificada por polímero SBS. As amostras serão referidas ao longo do texto como CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4.

Na Tabela 12, constam algumas informações dos principais parâmetros físico-químicos das amostras utilizadas. Estas informações foram fornecidas através de Laudos Técnicos do fabricante.

Tabela 12 - Principais parâmetros físico-químicos dos CAPs estudados nesse trabalho

Amostras	Ductilidade a 25 °C (cm)	Densidade a 20/4 °C	Penetração (0,1mm)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de amolecimento (°C)	Viscosidade de Brookfield 135GC-SP21 20 RPM
CAP 1	>150	1,010	55	314	49,8	302
CAP 2	>150	nc	61	>300	47,6	336
CAP 3	>147	1,000	57	>236	48,6	300
CAP 4	nc	1,004	58	>236	67	918

nc: Não consta

Fonte: Autora.

3.8 ESTUDO DE EMISSÕES DAS AMOSTRAS DE ASFALTO

Para o estudo das emissões de fumos de asfalto, foi utilizado o dispositivo de extração e coleta (Figura 3) desenvolvido por Ferraz (2015). Para o estudo, utilizou-se massa de 50 g de amostra bruta, que foi submetida ao processo de geração de fumos por um período de 1 hora, em que se analisou três temperaturas de aquecimento (130 °C, 160 °C e 200 °C) do asfalto. A vazão de argônio manteve-se constante em 0,4 L min⁻¹. Os vapores foram coletados em 25 mL do solvente absorvedor acetonitrila. A emissão de cada amostra foi realizada apenas uma vez, pois segundo estudos previamente desenvolvidos (CARGNIN et al., 2021), não se verificou grandes variações em relação aos fumos emitidos entre as replicatas.

3.9 LIMPEZA DO MATERIAL

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

3.10 GESTÃO DE RESÍDUOS LABORATORIAIS

Os resíduos oriundos dos estudos laboratoriais foram armazenados em bombonas plásticas e rotulados com informações do resíduo. Assim, foram armazenados em local apropriado no laboratório e posteriormente encaminhados a destinação final através de coleta por empresa especializada, contratada pela universidade, para realização do tratamento químico dos resíduos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abordagens que forneçam informações sobre os COVs presentes em fumos de asfalto estão sendo cada vez mais demandadas. Os poucos estudos que se concentram na investigação de classes específicas de COVs, analisam apenas os HPAs prioritários listados pela US EPA (RASOULZADEH et al., 2011). No entanto, a grande maioria analisa as emissões em geral, como aldeídos, cetonas, álcoois, éteres, ácidos carboxílicos, etc (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIN, 2014; YANG et al., 2019). Desta forma, selecionou-se 54 compostos para caracterizar as emissões de asfalto. Dentre os quais, manteve-se a classe dos 16 HPAs prioritários. No entanto, incluiu-se neste monitoramento, outras três classes de compostos, sendo 28 SHPAs, 5 OHPAs e 5 NHPAs.

A análise de um grande número de SHPAs foi proposta tendo em vista que estes compostos apresentam características físico-químicas muito semelhantes aos HPAs, o que sugere que também estejam presentes nesta matriz, já que a presença dos HPAs na matriz asfáltica já é extensivamente comprovada (MO et al., 2019; POSSEBON et al., 2018). Com isso, elencou-se nesta pesquisa os derivados sulfurados, oxigenados e nitrogenados dos HPAs, como compostos base para a busca de compreensão das classes que estão presentes nas emissões de asfalto.

O grande desafio da inclusão de novos compostos neste tipo de monitoramento é a necessidade de desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de fornecer respostas confiáveis quali- e quantitativa dos compostos na matriz. A metodologia para análise dos 16 HPAs foi desenvolvida por Barichello et al. (2017). Assim, esta metodologia que emprega HPLC-DAD, foi utilizada para a identificação e quantificação dos HPAs presentes nos fumos de asfalto.

Para o estudo das emissões dos SHPAs, em função da indisponibilidade de metodologia analítica, se fez necessário seu o desenvolvimento. Assim, realizou-se a otimização dos parâmetros cromatográficos para a separação de 28 SHPAs, assim como a avaliação das características analíticas, utilizando detector de arranjo de diodos. Os resultados estão apresentados na seção 4.1.1 desse capítulo.

Para análise dos OHPAs e NHPAs, teve-se como base a metodologia desenvolvida por Nascimento et al. (2015a) utilizando espectrometria de massas. Deste modo, desenvolveu-se uma metodologia por HPLC-DAD para a separação e quantificação destas duas classes de compostos, englobando no estudo das emissões 5 OHPAs e 5 NHPAs. Esses resultados estão apresentados na seção 4.1.2 desse capítulo.

Para geração dos fumos de asfalto das quatro amostras anteriormente referidas, foi utilizado o dispositivo de extração e coleta desenvolvido por Ferraz (2015). Três temperaturas de geração de fumos (130 °C, 160 °C e 200 °C) foram avaliadas com o objetivo de verificar a influência destas na emissão dos compostos presentes na matriz asfáltica.

Por fim, os fumos foram caracterizados pelos três métodos cromatográficos citados anteriormente. Os resultados da identificação e quantificação, bem como a discussão acerca da influência da temperatura, da fonte de asfalto e uma análise crítica das emissões são apresentados nos itens 4.3.1, 4.3.2, 4.3.4, 4.3.6 e 4.3.7, respectivamente.

4.1 DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

4.1.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Sulfurados

4.1.1.1 Separação cromatográfica

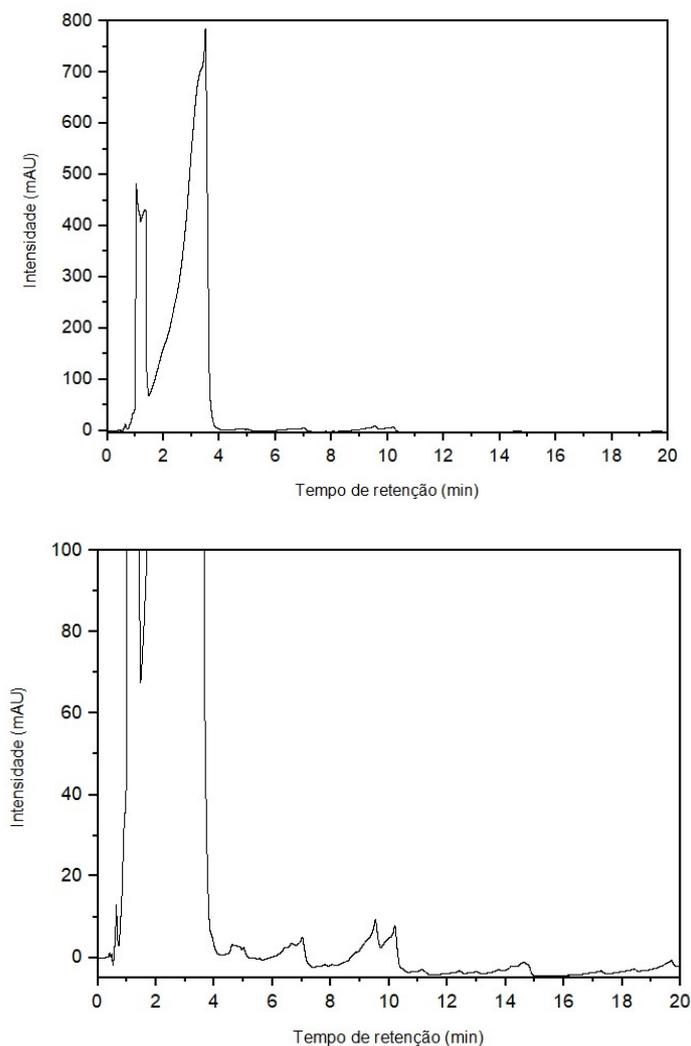
Considerando a natureza apolar dos SHPAs investigados, (ANDERSSON; ACHTEN, 2015; IDOWU et al., 2019) sua separação por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (RP-HPLC) foi avaliada neste estudo. Para isso, as colunas cromatográficas Poroshell 120 C18 e Pursuit 3 PAH foram comparadas preliminarmente utilizando soluções de trabalho de SHPAs. Embora ambas as colunas fornecessem resultados promissores para as separações cromatográficas, a coluna Poroshell 120 C18 foi selecionada por apresentar menores tempos de eluição (cerca de 3 min) em comparação com a coluna Pursuit 3 PAH.

Após a seleção da coluna, combinações de água, acetonitrila, metanol e THF foram investigadas como fases móveis, buscando melhorias na sensibilidade e seletividade para testar a separação dos 28 SHPAs. A separação dos SHPAs por RP-HPLC utilizando a mistura de ACN e água foi bem sucedida, principalmente devido à miscibilidade da ACN com água, sua viscosidade relativamente baixa e transparência óptica na região do UV (SNYDER; KIRKLAND; DOLAN, 2010). De fato, no presente estudo, os melhores perfis de separação foram obtidos quando uma fase móvel de gradientes de água-acetonitrila (item 3.6.2) foi usada. Por outro lado, embora a combinação de água-metanol também tenha sido eficaz na separação dos SHPAs, ela não

forneceu uma diferença significativa na resolução quando comparada a acetonitrila. Além disso, linhas de base ascendentes foram observadas para água-metanol, provavelmente devido ao maior comprimento de onda de corte de absorvância de UV deste solvente (205 nm) quando comparado com água-acetonitrila (190 nm) (WELCH et al., 2009). Essa perturbação da linha de base foi ainda mais pronunciada quando o sistema de gradiente consistiu de água-THF, que possui um corte de UV em 212 nm (SNYDER; KIRKLAND; DOLAN, 2010). Além disso, a separação insuficiente de alguns dos compostos analisados foi observada quando utilizado THF. Portanto, THF e metanol foram descartados e água-acetonitrila foi selecionada como fase móvel.

É importante mencionar que as soluções padrão de SHPAs foram fornecidas em ampolas contendo 100 mg L^{-1} de cada composto dissolvido em tolueno. Portanto, além da influência da composição da fase móvel nos perfis da linha de base, a presença desse solvente nas soluções de trabalho também contribuiu para perturbar a linha de base. Para superar esta dificuldade, o tolueno foi parcialmente substituído quando as soluções estoque foram preparadas, por meio de diluição adequada das soluções padrão dos SHPAs com diclorometano. No entanto, devido à presença de tolueno, um pico cromatográfico foi observado no início de cada cromatograma para os SHPAs injetados individualmente. Esse problema se tornou mais crítico quando uma mistura de todos os SHPAs foi injetada no sistema de HPLC, impedindo a observação dos sinais dos primeiros SHPAs eluídos, além da perturbação total dos demais, tornando-os totalmente alargados e de difícil resolução (Figura 11).

Figura 11 - Cromatograma da mistura dos SHPAs com a presença do tolueno como interferente

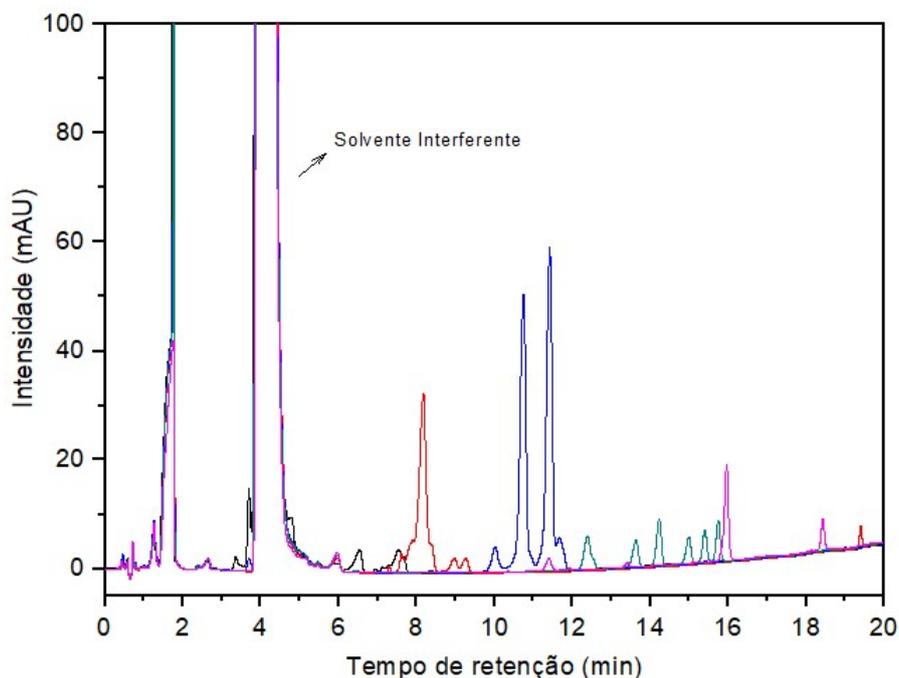


Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O (45:55) a 100% de acetonitrila em 20 min.; seguindo com fluxo de 0,8 mL min⁻¹; Temperatura: 20 °C; volume injetado: 10 µl; detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm).

Fonte: Autora.

Tendo em vista o que foi discutido acima, os padrões de SHPAs foram divididos em 5 soluções, conforme pode ser visualizado na Figura 12. O sinal interferente diminuiu consideravelmente e foi possível continuar o desenvolvimento da metodologia.

Figura 12 - Cromatograma da separação das 5 soluções, pelo método de HPLC-DAD para os SHPAs em desenvolvimento



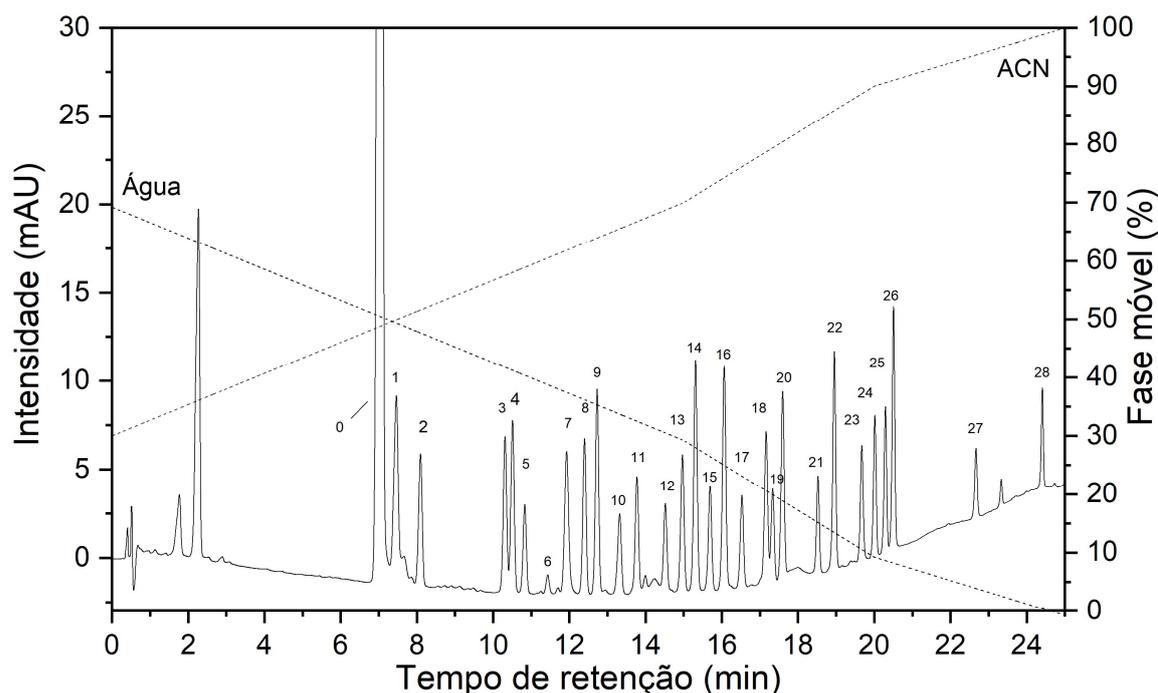
Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O (45:55) a 100% de acetonitrila em 20 min.; seguindo com fluxo de 0,8 mL min⁻¹; Temperatura: 20 °C; volume injetado: 10 µl; detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm).

Fonte: Autora.

Alguns testes da otimização do método foram realizados com estas 5 soluções. No entanto, como isto tornava o processo muito moroso, os solventes tolueno e diclorometano oriundos da solução padrão e da solução estoque foram evaporados sob uma corrente de nitrogênio, para serem substituídos por acetonitrila durante a preparação das soluções de trabalho dos SHPAs. É importante ressaltar que a eliminação completa do tolueno não foi necessária. Uma redução do pico de tolueno em 90% (pico 0 na Figura 13) foi suficiente para evitar a coeluição dos SHPAs 1 e 2 além do desvio da linha de base. As recuperações de SHPAs após essas duas etapas de substituição de solvente situam-se entre 85,4% para Benzotiofeno e 96,5% para 1,2,3,4-Tetra-hidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno.

Deste modo, o cromatograma da separação dos 28 SHPAs obtido após a realização dessas etapas é mostrado na Figura 13, juntamente com o programa de gradiente usado (item 3.6.2).

Figura 13 - Cromatograma RP-HPLC-DAD da separação dos SHPAs em 235 nm



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,0 mL min⁻¹ ; seguindo o programa de gradiente: 30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min; Temperatura: 20°C; volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 235$ nm) (1) 2-hidroxi-dibenzotiofeno (2) Benzotiofeno (3) 3-metilbenzotiofeno (4) 2-metilbenzotiofeno (5) 2-feniltiofeno (6) Tieno(2,3-b)tiofeno (7) Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina (8) 2,3-dimetilbenzotiofeno (9) Dibenzotiofeno (10) 6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno (11) Acenafto(1,2-b)tiofeno (12) 2,3,7-trimetilbenzotiofeno (13) 4-metildibenzotiofeno (14) 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (15) Fenantro(2,1-b)tiofeno (16) 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno (17) Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (18) 4,6-dimetildibenzotiofeno (19) Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno (20) 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno (21) 2-(2'-naftil)benzotiofeno (22) 1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (23) Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno (24) 4,6-dietildibenzotiofeno (25) Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno (26) 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno (27) Diacenaftotiofeno (28) 2-Decilbenzotiofeno.

Fonte: Autora.

4.1.1.2 Seleção do comprimento de onda

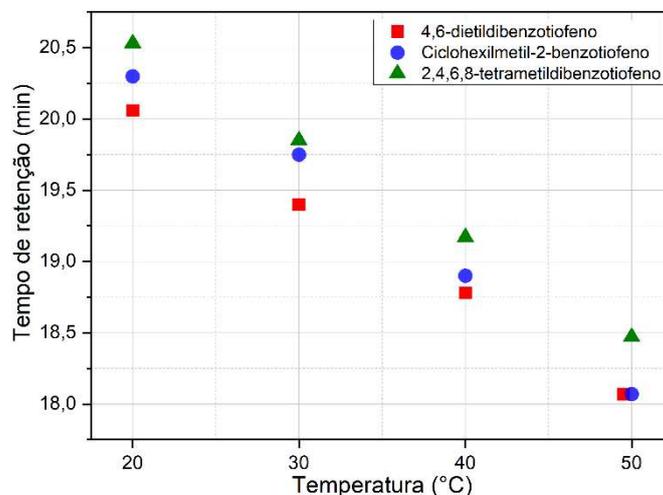
Para melhorar a sensibilidade do método, as soluções de trabalho dos SHPAs foram avaliadas previamente em uma faixa de 200 a 400 nm. Apesar da similaridade observada entre os espectros dos 28 SHPAs, os picos de absorção UV mais intensos foram observados em 215, 225, 230, 235 e 260 nm. Esses comprimentos de onda foram usados simultaneamente para quantificar os SHPAs. As melhores condições de calibração para os SHPAs estudados foram obtidas em 230 nm (9) e 235 nm (11). Para os demais, o melhor comprimento de onda foi distribuído entre 260 nm (4), 215 nm (2) e 225 nm (2). Como as estruturas moleculares da maioria dos compostos estudados eram semelhantes, nenhum padrão aparente para correlacionar as estruturas dos SHPAs com o λ_{max}

estudado foi observado. Portanto, os cinco comprimentos de onda selecionados foram determinados como a melhor escolha para as quantificações. Resultados semelhantes também foram relatados para a determinação de SHPAs utilizando o método HPLC-DAD (GIMENO et al., 2003; MEYER; CARTELLIERI; STEINHART, 1999; MUNDT; HOLLENDER, 2005).

4.1.1.3 Temperatura da coluna

O efeito da temperatura da coluna na separação dos compostos foi avaliado no intervalo de 20 °C - 50 °C. Como esperado, menores tempos de retenção foram obtidos para todos os SHPAs quando a temperatura foi aumentada até 50 °C. Além disso, a temperatura da coluna não apresentou efeito significativo na separação da maioria dos SHPAs estudados. No entanto, o aumento da temperatura resultou em uma resolução ruim para os SHPAs 24, 25 e 26. Quando a temperatura da coluna foi ajustada para 20 °C, todos esses três picos foram completamente separados. A 30 °C, uma grande coeluição foi observada para os compostos 25 e 26. A 40 °C, os picos 25 e 26 foram melhor separados, mas ocorreu uma perda de resolução para os SHPAs 24 e 25. Este problema aumentou quando a temperatura da coluna foi fixada em 50 °C de modo que os compostos 24 e 25 eluíram como um único pico. A Figura 14 mostra esses resultados.

Figura 14 - Efeito da temperatura (20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C) na resolução dos picos 24 (4,6-dietildibenzotiofeno), 25 (ciclohexilmetil-2-benzotiofeno), e 26 (2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno)



Fonte: Autora.

Esses resultados podem ser atribuídos à variação da viscosidade da fase móvel com a temperatura. De fato, o aumento da temperatura de 20 °C para 50 °C causa uma variação de 9 e 26% na viscosidade da acetonitrila (INEOS, 2007) e da água (GHAURI; ANSARI, 2006), respectivamente. Embora a fase móvel consistisse em 90-100% de acetonitrila em 20-25 minutos, a contribuição da água para a execução cromatográfica total também influenciou a separação neste intervalo. Portanto, a melhor resolução para os compostos 24, 25 e 26 foi obtida mantendo a temperatura da coluna em 20 °C (Tabela 13). Como consequência, a corrida cromatográfica aumentou 2,5 minutos, quando comparada à corrida a 50 °C. Além disso, uma melhor resolução de pico entre os compostos 8 e 9 também foi observada a 20 °C.

Tabela 13 - Resoluções dos compostos 24 (4,6-dietildibenzotiofeno), 25 (ciclohexilmetil-2-benzotiofeno), e 26 (2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno)

SHPAs	Resoluções			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
4,6-Dietildibenzotiofeno (24)	1,74	1,87	1,76	1,63
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno (25)	1,24	1,69	0,95	0,87
2,4,6,8-Tetrametildibenzotiofeno (26)	1,09	0,70	1,27	1,35

Fonte: Autora.

4.1.1.4 Características analíticas

Após a otimização dos parâmetros cromatográficos, as características analíticas foram avaliadas. A Tabela 15 apresenta estes resultados. Para a repetibilidade e precisão intermediária do método todos os valores de RSD foram inferiores a 3,0%. A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de recuperação. Para tal, duas metodologias foram adotadas. Sendo a primeira através da fortificação com padrões de SHPAs na amostra antes de aplicar o procedimento de geração de fumos e a segunda a fortificação com padrões de SHPAs no *trap* contendo acetonitrila onde os fumos de asfalto já haviam sido coletados.

Na primeira metodologia, dentre os 28 SHPAs investigados apenas 8 foram efetivamente emitidos a 130 °C, então os cálculos de recuperação foram feitos apenas para este grupo (Tabela 14).

Tabela 14 - Testes de recuperação do CAP 2 fortificado

SHPAs	Recuperação (%)
Benzotiofeno	88,92
3-metilbenzotiofeno	79,76
2- metilbenzotiofeno	74,82
2-feniltiofeno	40,97
2,3-dimetilbenzotiofeno	33,07
2,3,7-trimetilbenzotiofeno	34,67
1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno	11,79
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	14,28

Fonte: Autora.

No entanto, vale ressaltar que as baixas porcentagens de recuperação estão relacionadas a temperatura utilizada para a geração dos fumos. E não, associadas a exatidão da metodologia cromatográfica desenvolvida.

Deste modo, a exatidão também foi avaliada pela segunda metodologia, ou seja, por testes de recuperação para todos os SHPAs adicionando-os ao *trap* contendo os fumos de asfalto coletados em acetonitrila. O método proposto apresentou exatidão satisfatória com recuperações entre 84,9 e 110% para benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno e

dinafto(2,1-b;1,2'-d) tiofeno, respectivamente. O LOD e o LOQ variaram de 0,05 para o 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno a $2,16 \mu\text{g L}^{-1}$ para tieno(2,3-b)tiofeno e de 0,16 para 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno a $6,53 \mu\text{g L}^{-1}$ para o tieno(2,3- b)tiofeno, respectivamente.

Pode-se definir que estes valores de LOD e LOQ estão apropriados para a detecção e quantificação dos compostos presentes nos fumos de asfalto, pois ficaram muito abaixo dos valores encontrados na literatura para a maioria destes compostos.

Tabela 15 - Características analíticas do método RP-HPLC-DAD desenvolvido para determinação dos SHPAs

(continua)

SHPA	λ_{\max}	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	Precisão intermediária (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)	Recuperação (%)	LOD (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)
2-hidroxi dibenzotiofeno	230	0,02 – 1,00	0,9986	2,17	1,58	94,85	0,35	1,06
Benzotiofeno	225	0,01 – 1,00	0,9977	1,51	0,68	98,31	0,13	0,40
3-metil benzotiofeno	230	5,00 – 500*	0,9967	1,91	0,65	103,10	0,33	1,01
2-metil benzotiofeno	230	0,01 – 1,00	0,9969	1,40	0,60	98,15	0,64	1,95
2-feniltiofeno	260	0,04 – 4,00	0,9989	2,02	0,59	96,12	0,59	1,77
Tieno(2,3-b)tiofeno	225	0,05 – 5,00	0,9926	1,90	0,87	105,25	1,16	6,53
Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina	260	0,01 – 1,00	0,9992	2,15	0,97	100,64	0,36	1,08
2,3-dimetil benzotiofeno	230	2,00 – 100*	0,9969	2,03	0,68	92,80	0,17	0,50
Dibenzotiofeno	235	5,00 – 500*	0,9981	1,48	0,29	100,99	0,73	2,22
6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno	235	0,01 – 1,00	0,9975	2,45	0,56	105,41	0,54	1,63
Acenafto(1,2-b)tiofeno	235	0,01 – 0,50	0,9960	2,35	0,57	104,70	0,49	1,49
2,3,7-trimetil benzotiofeno	230	0,01 – 1,00	0,9977	1,37	0,63	99,58	0,24	0,73
4-metildibenzotiofeno	235	4,00 – 200*	0,9989	2,21	0,46	110,01	1,38	4,19

(continuação)

SHPA	λ_{\max}	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	Precisão intermediária (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)	Recuperação (%)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	235	1,00 – 100*	0,9977	1,91	0,65	93,46	0,10	0,30
Fenantro(2,1-b)tiofeno	260	0,01 – 1,00	0,9992	2,02	0,78	94,49	0,99	2,99
2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	230	1,00 – 100*	0,9983	2,17	1,25	102,66	0,05	0,16
Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	260	0,01 – 1,00	0,9991	1,99	0,69	96,54	0,38	1,16
4,6-dimetildibenzotiofeno	235	0,01 – 0,50	0,9984	2,24	0,51	95,88	0,18	0,55
Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno	215	0,02 – 1,00	0,9977	2,01	0,97	84,87	0,67	2,02
2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	235	0,01 – 0,50	0,9957	2,03	0,46	105,09	1,17	3,55
2-(2'-naftil)benzotiofeno	230	0,01 – 1,00	0,9981	1,86	0,73	98,47	0,10	0,29
1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	235	4,00 – 200*	0,9961	3,00	1,70	86,69	0,41	1,24
Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno	215	0,01 – 0,50	0,9960	2,28	0,99	110,24	0,41	1,24
4,6-dietildibenzotiofeno	235	0,01 – 0,50	0,9963	1,86	1,04	106,87	0,89	1,71
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	230	0,01 – 0,50	0,9955	1,82	0,46	103,89	0,15	0,45

(conclusão)

SHPA	λ_{\max}	Faixa linear (mg L⁻¹)	R²	Precisão intermediária (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)	Recuperação (%)	LOD (µg L⁻¹)	LOQ (µg L⁻¹)
2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno	235	4,00 – 200*	0,9972	1,79	0,60	100,47	0,20	0,60
Diacenaftotiofeno	235	0,02 – 1,00	0,9994	1,57	0,75	105,92	1,40	4,25
2-Decilbenzotiofeno	230	0,02 – 1,00	0,9943	2,30	0,50	103,89	1,46	4,43

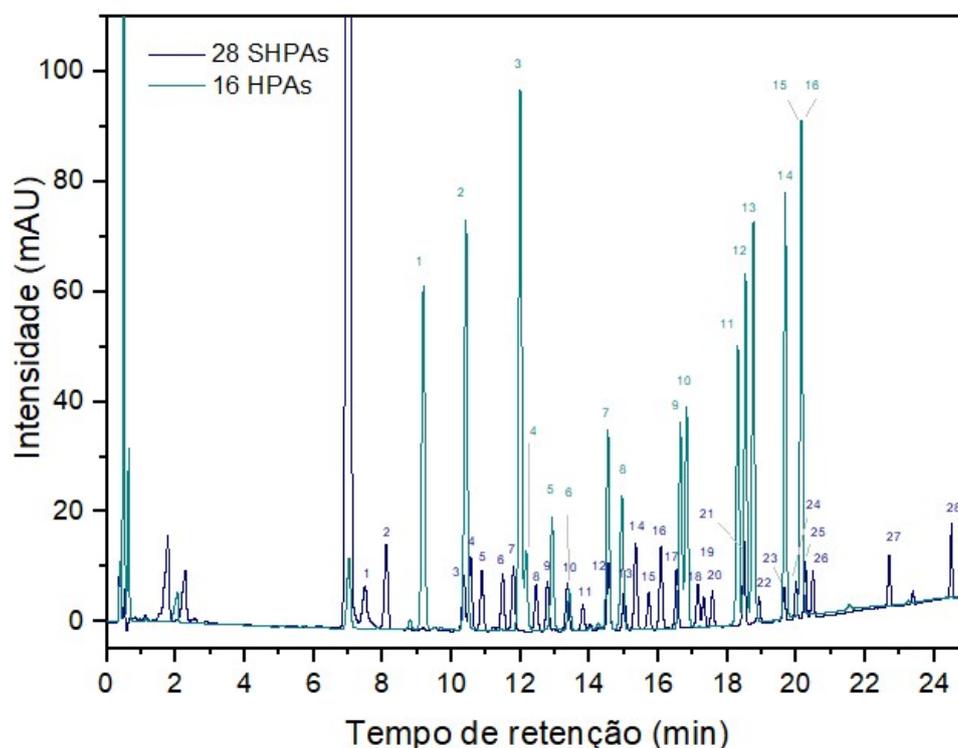
1 (*) Linear Range in µg L⁻¹.

2 Fonte: Autora.

4.1.1.5 Avaliação de possíveis coeluições com HPAs

Em geral, o petróleo bruto e seus derivados contêm concentrações mais baixas de SHPAs do que seus precursores HPAs (YANG et al., 2020). Essas duas classes de compostos têm propriedades físico-químicas muito semelhantes, o que pode causar coeluição em alguns picos (ANDERSSON, 2001). Portanto, a influência dos 16 HPAs na separação dos 28 SHPAs foi investigada no presente estudo. A Figura 15 mostra a sobreposição dos cromatogramas para os 28 SHPAs e dos 16 HPAs estudados.

Figura 15 - Sobreposição dos cromatogramas RP-HPLC-DAD dos padrões de referência de 28 SHPAs e 16 HPAs em 225 nm



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,0 mL min⁻¹ ; seguindo o programa de gradiente: 30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min; Temperatura: 20°C; volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm) .

SHPAs: (1) 2-hidroxidibenzotiofeno (2) Benzotiofeno (3) 3-metilbenzotiofeno (4) 2-metilbenzotiofeno (5) 2-feniltiofeno (6) Tieno(2,3-b)tiofeno (7) Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina (8) 2,3-dimetilbenzotiofeno (9) Dibenzotiofeno (10) 6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno (11) Acenafto(1,2-b)tiofeno (12) 2,3,7-trimetilbenzotiofeno (13) 4-metildibenzotiofeno (14) 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (15) Fenantro(2,1-b)tiofeno (16) 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno (17) Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (18) 4,6-dimetildibenzotiofeno (19) Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno (20) 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno (21) 2-(2'-naftil)benzotiofeno (22) 1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (23) Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno (24) 4,6-dietildibenzotiofeno (25) Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno (26) 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno (27) Diacenaftotiofeno (28) 2-Decilbenzotiofeno.

HPAs: (1) Naftaleno (2) Acenaftileno (3) Acenafteno (4) Fluoreno (5) Fenantreno (6) Antraceno (7) Fluoranteno (8) Pireno (9) Benzo(a)antraceno (10) Criseno (11) Benzo(b)fluoranteno (12)

Benzo(k)fluoranteno (13) Benzo(a)pireno (14) Dibenzo(a,h)antraceno (15) Benzo(g,h,i)perileno (16) Indeno(1,2,3-cd)pireno.
 Fonte: Autora.

Não foram observados picos de coeluição em tempos de retenção de 18 SHPAs, o que significa que esses compostos podem ser determinados sem interferência de HPAs. No entanto, o perfil de eluição para 4 HPAs (Tabela 16) sobrepôs-se parcialmente aos compostos de interesse. Este problema de coeluição parcial foi superado medindo a altura ao invés da área do pico. Os picos com coeluição total foram observados para 6 SHPAs (Tabela 16). Neste caso, os coeficientes de extinção (ϵ) medidos ajudaram a avaliar as concentrações combinadas dos SHPA com os HPAs em vez de determinações individuais. De fato, medindo a declividade das funções de calibração de todos os seis SHPAs e HPAs, não foram observadas diferenças significativas. Dessa forma, só foi possível avaliar as concentrações combinadas de SHPAs e HPAs para este grupo de compostos.

Tabela 16 - Coeluições totais e parciais dos SHPAs e HPAs

SHPAs	HPAs
<i>Coeluição total</i>	
3-metilbenzotiofeno	Acenaftileno
6,7-dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno	Antraceno
2,3,7-trimetilbenzotiofeno	Fluoranteno
4-metildibenzotiofeno	Pireno
2-(2'-naftil)benzotiofeno	Benzo(k)fluoranteno
Dinafto(2,1-b:1'2'-d)tiofeno	Dibenzo(a,h)antraceno
<i>Coeluição parcial</i>	
Dibenzotiofeno	Fenantreno
Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno	Criseno
4,6-dietildibenzotiofeno	Benzo(g,h,i)perileno; Indeno(1,2,3-cd)pireno
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	Benzo(g,h,i)perileno; Indeno(1,2,3-cd)pireno

Fonte: Autora.

No caso específico das amostras analisadas no presente estudo, serão apresentados os potenciais interferentes para a quantificação dos compostos no item 4.3.4 da discussão das amostras.

Por fim, os resultados do desenvolvimento, da análise das características analíticas e aplicação da metodologia de HPLC-DAD foram publicados no periódico *Analytical methods*, v.13, pp. 3307 – 3315, 2021. O artigo pode ser visto no Apêndice A.

4.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados e Nitrogenados

4.1.2.1 Separação cromatográfica

O método cromatográfico para os OHPAs e NHPAs baseou-se no trabalho desenvolvido por Nascimento et al. (2015a). Os autores otimizaram e validaram um método para 5 OHPAs e outro para 7 NHPAs. Os parâmetros dos métodos encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros cromatográficos do método desenvolvido por Nascimento et al. (2015a) para análise de OHPAs e NHPAs

(continua)

	OHPAs	NHPAs
Coluna	Zorbax SB-C18 2,1 x 50 mm	Poroshell 120 EC-C18 3,0 x 50 mm
Tamanho de partícula	1,8 μm	2,7 μm
Fase móvel	Água-metanol	Água-metanol
Gradiente	Eluição isocrática 60% de metanol/água	60% metanol/água durante 1 minuto, e em 2 minutos 100% metanol até o final da corrida em 4,5 minutos
Fluxo	0,5 ml min ⁻¹	0,6 mL min ⁻¹
Temperatura da coluna	30 °C	30 °C
Tempo de corrida	3,8 min	4,5 min

(conclusão)

	OHPAs	NHPAs
Compostos	2-naftol, 2-hidroxi fluoreno, 1-hidroxipireno, 9-fenantrenocarboxialdeído e 9-10-antraquinona	1-nitronaftaleno, 1-nitropireno, fenazina, 9-nitroantraceno, 2-nitrofluoreno, acridina e quinolina.
Detecção	Espectrometria de massa	Espectrometria de massa

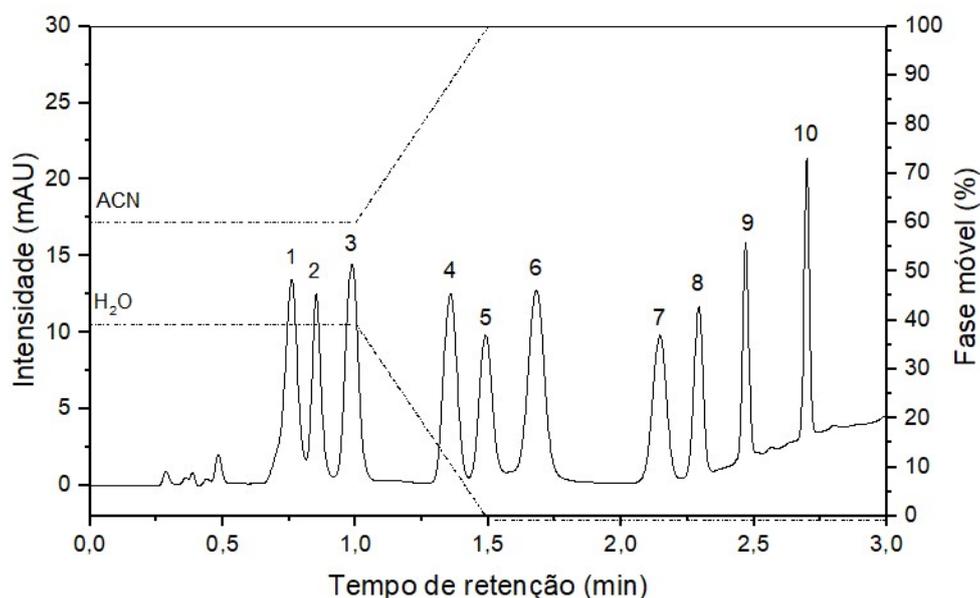
Fonte: Adaptação de Nascimento et al. (2015a).

Neste estudo, optou-se pelo desenvolvimento de um método unindo as duas classes dos compostos. Deste modo foi avaliada para a separação de 5 OHPAs e 7 NHPAs a coluna Poroshell 120 C18 com dimensões de 3.0 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 μm . Após a seleção da coluna, combinações de água e acetonitrila foram investigadas como fase móvel. Apesar de o método utilizado como base para este desenvolvimento utilizar combinação de água-metanol na separação dos OHPAs e NHPAs, optou-se pela acetonitrila, pois linhas de base ascendentes são observadas para água-metanol, como observado na metodologia para separação dos SHPs descrita no item 4.1.1.1. Além disso, a separação dos OHPAs e NHPAs por RP-HPLC utilizando a mistura de acetonitrila e água foi bem-sucedida.

Nesse contexto, um programa de gradiente com água-acetonitrila foi otimizado a fim de promover a separação dos analitos. A melhor condição cromatográfica para a separação dos OHPAs e NHPAs foi alcançada com água (A) e acetonitrila (B) como a fase móvel em uma taxa de fluxo constante ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$) de acordo com o programa de eluição de gradiente descrito no item 3.6.3.

A quinolina e a acridina não foram incluídas no método, pois seus picos cromatográficos eram alargados, apresentando longas caudas. Uma discussão mais detalhada sobre o assunto será apresentada no item 4.1.2.5. Deste modo, o cromatograma da separação dos 5 OHPAs e 5 NHPAs obtido após a realização dessas etapas é mostrado na Figura 16, juntamente com o programa de gradiente utilizado (ver item 3.6.3).

Figura 16 - Cromatograma RP-HPLC-DAD da separação dos OHPAs e NHPAs em 235 nm



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O; Fluxo de 1,2 mL min⁻¹; Gradiente: 60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min ; Temperatura: 20°C; Volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm).

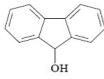
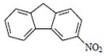
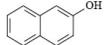
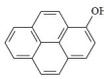
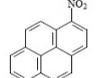
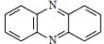
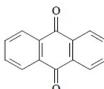
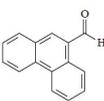
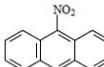
Compostos: (1) 2-naftol; (2) Fenazina; (3) 2-hidroxi fluoreno; (4) 1-nitronaftaleno; (5) 9-10-antraquinona; (6) 1-hidroxipireno; (7) 9-fenantrenocarboxialdeído; (8) 2-nitrofluoreno; (9) 9-nitroantraceno; (10) 1-nitropireno.

Fonte: Autora.

4.1.2.2 Seleção do comprimento de onda

Para seleção do comprimento de onda, as soluções de trabalho dos OHPAs e NHPAs foram avaliadas previamente em uma faixa de 200 a 400 nm. Os picos de absorção UV mais intensos foram observados em 215, 225, 235 e 250 nm. Esses comprimentos de onda foram usados simultaneamente para quantificar os OHPAs e NHPAs. Comprimentos de onda semelhantes também foram relatados para a determinação de NHPAs (TOLEDO; LANÇAS; CARRILHO, 2007) e OHPAs (MARTÍNEZ-PÉREZ-CEJUELA et al., 2020) utilizando HPLC-DAD. A Tabela 18 apresenta os comprimentos de onda específicos para quantificação, assim como a estrutura química de cada composto.

Tabela 18 - Comprimentos de onda específicos para quantificação dos OHPAs e NHPAs

Comprimentos de onda (nm)	Compostos	Estrutura química
215	2-hidroxi fluoreno	
	1-nitronaftaleno	
	2-nitrofluoreno	
225	2-naftol	
235	1-hidroxipireno	
	1-nitropireno	
250	Fenazina	
	9-10-antraquinona	
	9-fenantrenocarboxialdeído	
	9-nitroantraceno	

Fonte: Autora.

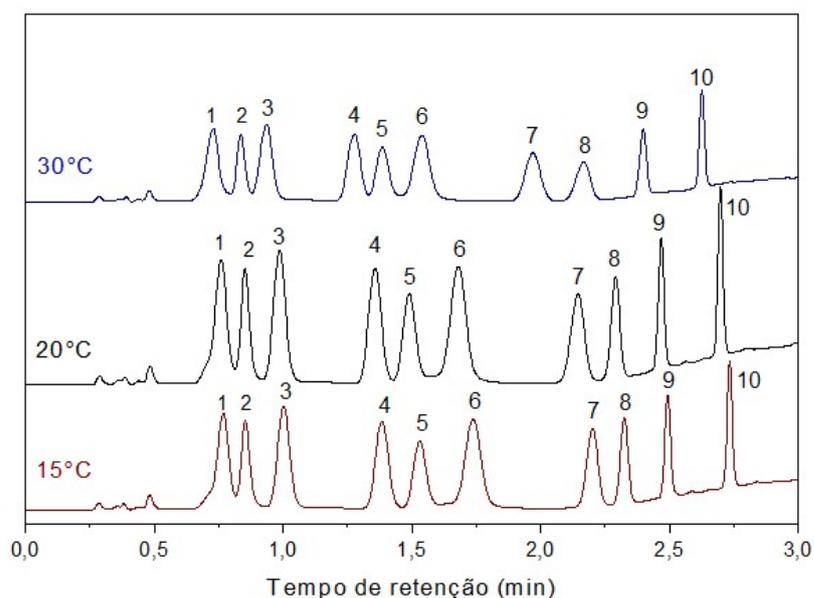
Conforme pode ser observado na Tabela 18, os compostos que absorvem com maior intensidade em 250 nm apresentam em sua estrutura três anéis aromáticos e a localização do substituinte encontra-se no anel aromático central. Em que para a fenazina dois heteroátomos de nitrogênio estão ligados ao anel aromático central, no caso do 9-nitroantraceno há substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo nitro, já para o 9-10-antraquinona os dois oxigênios carbonílicos estão inseridos no anel central da estrutura aromática, e para o 9-fenantrenocarboxialdeído o grupo funcional aldeído está ligado ao anel aromático central. Ainda, os compostos que absorvem com maior intensidade em 235 nm, 1-hidroxipireno e 1-nitropireno, apresentam quatro anéis aromáticos condensados com a localização do substituinte hidroxila e nitro na posição 1,

respectivamente. Já os compostos que absorvem em 215 nm não apresentam similaridades em suas estruturas químicas que justifiquem o mesmo comprimento de onda de máxima absorção. E em 225 nm apenas o composto 2-naftol apresentou maior intensidade de absorção.

4.1.2.3 Temperatura da coluna

O efeito da temperatura da coluna na separação dos compostos foi avaliado no intervalo de 15 °C - 30 °C. Como esperado, menores tempos de retenção foram obtidos quando a temperatura foi aumentada até 30 °C. No entanto, a temperatura da coluna não apresentou grande efeito na separação dos OHPAs e NHPAs estudados, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 - Cromatograma demonstrativo da influência da temperatura na separação dos OHPAs e NHPAs (225 nm)



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O; Fluxo de 1,2 mL min⁻¹; Gradiente: 60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min; Temperatura: 20°C; Volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm).

Compostos: (1) 2-naftol; (2) Fenazina; (3) 2-hidroxi fluoreno; (4) 1-nitronaftaleno; (5) 9-10-antraquinona; (6) 1-hidroxipireno; (7) 9-fenantrenocarboxialdeído; (8) 2-nitrofluoreno; (9) 9-nitroantraceno; (10) 1-nitropireno.

Fonte: Autora.

Através da Figura 17, podemos observar que a resolução de linha de base para os compostos 3, 4, 5, 6, 7 e 8 é pior na temperatura de 30 °C, quando comparada as

temperaturas de 20 °C e 15 °C. Isto porque, em temperaturas mais elevadas, a viscosidade é reduzida e a velocidade de difusão aumenta, fazendo com que a velocidade de transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel seja aumentada. Assim, possivelmente este aumento de temperatura acarretou em uma diminuição de tempo de interação entre a fase estacionária e estes compostos, fazendo com que fossem eluídos mais rapidamente, com conseqüente perda de resolução (LANÇAS, 2012). De fato, há melhora na resolução dos compostos com a redução da temperatura de 30 °C para 20 °C e 15°C. Já pouca diferença de resolução é percebida quando utilizadas as temperaturas de 20 °C ou 15°C. Deste modo, estabeleceu-se a temperatura de 20 °C, por ser uma temperatura mais próxima a temperatura ambiente.

4.1.2.4 Características analíticas

Após a otimização dos parâmetros cromatográficos, as características analíticas (Tabela 19) foram avaliadas em termos da faixa de linearidade das curvas de calibração, precisão inter e intradiária (precisão intermediária e repetibilidade, respectivamente), exatidão, LOD e LOQ (ver metodologia no item 3.6.4).

Para a repetibilidade e precisão intermediária do método todos os valores de RSD foram inferiores a 4,0%. O método proposto apresentou exatidão satisfatória com recuperações entre 96,53 e 108,51% para o 9-fenantrenocarboxialdeído e 1-nitronaftaleno, respectivamente. O LOD e o LOQ variaram de 0,27 para o 9-nitroantraceno a 1,9 µg L⁻¹ para 9-fenantrenocarboxialdeído e de 0,81 para 9-nitroantraceno a 5,77 µg L⁻¹ para o 9-fenantrenocarboxialdeído, respectivamente. Pode-se definir que estes valores de LOD e LOQ estão apropriados para a detecção e quantificação dos compostos presentes nos fumos de asfalto, pois ficaram muito abaixo dos valores encontrados na literatura para a maioria destes compostos.

Tabela 19 - Características analíticas do método RP-HPLC-DAD desenvolvido para determinação dos OHPAs e NHPAs

NOHPA	λ_{\max}	Faixa linear (mg L⁻¹)	R²	Precisão intermediária (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)	Recuperação (%)	LOD (µg L⁻¹)	LOQ (µg L⁻¹)
2-naftol	225	0,02 – 1,00	0,9975	0,37	0,09	102,58	1,20	3,64
Fenazina	250	0,01– 0,50	0,9988	0,73	0,27	100,80	0,33	1,01
2-hidroxi fluoreno	215	0,06 – 3,00	0,9973	0,90	0,39	97,88	1,67	5,07
1-nitronaftaleno	215	0,02 – 1,00	0,9972	2,13	0,76	108,51	0,54	1,64
9-10-antraquinona	250	0,05 – 2,00	0,9988	0,39	0,14	102,01	0,62	1,89
1-hidroxipireno	235	0,10 – 4,00	0,9965	3,03	1,39	99,93	1,26	3,80
9-fenantrenocarboxialdeído	250	0,06 – 3,00	0,9997	0,86	0,13	96,53	1,90	5,77
2-nitrofluoreno	215	0,10 – 4,00	0,9991	0,43	0,13	102,32	1,90	5,77
9-nitroantraceno	250	0,01 – 0,50	0,9993	0,56	0,53	98,74	0,27	0,81
1-nitropireno	235	0,02 – 1,00	0,9996	0,45	0,43	99,05	1,30	3,95

Fonte: Autora.

4.1.2.5 *Quinolina e acridina*

Conforme exposto anteriormente os sinais cromatográficos da quinolina e da acridina apresentaram largas caudas de eluição. Deste modo, devido ao alargamento de seus picos, optou-se por não incluir estes dois compostos no método cromatográfico. O fato é que o desenvolvimento deste método foi realizado sem o controle do pH da fase móvel e como estes compostos são considerados fracamente básicos, a sua ionização pode causar redução ou aumento local do pH da fase móvel. Portanto, como o grau de ionização de uma base fraca é dependente da concentração, e a concentração do analito varia ao longo da banda cromatográfica, essas variações locais podem provocar deformações no perfil cromatográfico do pico. Essas deformações são devidas a uma maior ou menor interação do analito com a fase estacionária, pois se a molécula não estiver ionizada ela ficará mais retida na fase estacionária apolar, porém se estiver ionizada sua retenção é reduzida. Essa variação do grau de ionização do analito ao longo da banda cromatográfica é o que geralmente resulta em picos que apresentam caudas (SNYDER; KIRKLAND; DOLAN, 2010).

Assim, como a quinolina elui nos primeiros minutos (0,7 a 1,2 min), o fato de seu pico ser extremamente alargado faz com que os 3 primeiros compostos (2-naftol, a fenazina e o 2-hidroxi fluoreno) presentes na metodologia proposta sejam afetados por sua presença. Assim, caso a quinolina esteja presente na amostra analisada, há a preocupação de coeluição com os 3 compostos citados. No entanto, a quinolina não absorve em 250 nm. Assim, não há interferência da quinolina em relação a fenazina que é quantificada neste comprimento de onda. Já para o 2-naftol e para o 2-hidroxi fluoreno, que são quantificados em 225 e 215nm, respectivamente, a quinolina se torna um interferente para a quantificação destes compostos. Uma maneira de contornar esse problema é repetir a calibração destes compostos, utilizando a derivada primeira. Em que para ambos os casos, quando realizada a derivada primeira, na interseção em que há a coeluição dos compostos com a quinolina, a área correspondente ao pico da quinolina zera. Desta forma, elimina-se a interferência causada por este composto.

Já o pico alargado da acridina elui entre os tempos 1,25 a 1,8 minutos, interferindo nos compostos 1-nitronaftaleno, 9-10-antraquinona e 1-hidroxi pireno. No entanto, a acridina não apresenta absorção nos comprimentos de onda de quantificação do 1-nitronaftaleno (215 nm) e do 1-hidroxi pireno (235 nm). Deste modo, não aparece como um potencial interferente para estes compostos. Já em 250 nm ela interfere com a 9-10-

antraquinona. Contudo, esta interferência também pode ser resolvida realizando uma nova calibração para a 9-10-antraquinona através da derivada primeira, pois a contribuição interferente da acridina zera quando se realiza a derivada primeira.

4.2 GERAÇÃO DE FUMOS DE ASFALTO

4.2.1 Mecanismos de emissão e seleção de variáveis

A geração de fumos de asfalto quando realizada por equipamentos está vinculada principalmente a fatores como vazão de gás de arraste, agitação da amostra, tempo da geração dos fumos e temperatura aplicada à massa de asfalto. O mecanismo que norteia a emissão dos compostos é a convecção mássica, mecanismo no qual a transferência de massa ocorre pelo transporte de pacotes de matéria por perturbações na mistura em que os compostos estão contidos. Quando ocorre o aquecimento da massa de asfalto, os compostos são volatilizados e, concomitantemente ao borbulhamento do gás, há a formação de aerossóis na interface líquido-vapor devido a esta agitação (CREMASCO, 2002). Assim, gotas de aerossol formadas, que contêm os COVs, deixam a solução e entram na corrente de argônio onde são transportadas através de arraste para o *trap* contendo o solvente coletor (MCCARTHY et al., 1999). Deste modo, os COVs são extraídos também devido ao arraste que a vazão de argônio exerce sob a solução.

Da mesma forma, a vazão de argônio está ligada a velocidade com que o composto volátil é esgotado da matriz, sendo este esgotamento, diretamente proporcional ao aumento da velocidade de agitação do sistema (CREMASCO, 2002). No trabalho desenvolvido por Sharma e Lee (2017) os vapores são deslocados por uma pequena bomba em uma vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$, já no trabalho de Mo et al. (2019) a bomba era operada a uma vazão de $2,5 \text{ L min}^{-1}$. Neste estudo, a vazão responsável pela agitação e carreamento dos compostos foi estabelecida em $0,4 \text{ L min}^{-1}$ com base em experimentos preliminares (CARGNIN, 2017). Esta vazão foi selecionada para o estabelecimento de mínima projeção de amostra, também com o intuito do borbulhamento nos *traps* não ser excessivo de forma a projetar o solvente absorvedor em direção ao bocal do *trap*.

Além disso, segundo Gaudefroy et al. (2010), a quantidade disponível de COV submetido a um processo de extração, a uma dada temperatura, é esgotada com o tempo. E as primeiras horas de extração são as mais significativas no processo de emissão, onde a maior quantidade de COVs é esgotada na primeira hora, tanto para compostos de baixas,

como de altas massas moleculares (KITTO et al., 1997; HUGENER; EMMENEGGER; MATTREL, 2010). No entanto, existe uma gama de tempos de geração de fumos descritos em trabalhos na literatura. Autelitano, Bianchi, Giuliani (2017) utilizam 15 minutos para coleta dos vapores, já no estudo de Sharma e Lee (2017) 30 minutos. Assim como, gerações de 3 e 4 horas como nos trabalhos de Liang et al. (2017) e Possebon et al. (2018), respectivamente. No presente estudo, optou-se, com base em experimentos prévios (FERRAZ, 2015), pelo tempo de 1 hora para a geração de fumos, assim como no trabalho desenvolvido por Lei et al. (2018).

A massa de asfalto utilizada para a geração de fumos também é importante. Ao aumentar o conteúdo de asfalto, a camada de asfalto no sistema de geração torna-se mais espessa. Isso restringe a difusão dos compostos pela massa de asfalto e, como resultado, a quantidade de compostos emitidos diminui (GAUDEFROY et al., 2010). Deste modo, uma massa de 50 g de asfalto foi utilizada para a geração de fumos. A mesma quantidade foi utilizada por Lei et al. (2018).

As temperaturas normalmente utilizadas na indústria de pavimentação variam de 130 °C a 200 °C. No entanto, os estudos de monitoramento das emissões de fumos de asfalto variam muito em relação as temperaturas selecionadas (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017; LANGE; STROUP-GARDINER, 2007). Sendo 160 °C considerada uma temperatura operacional padrão para trabalhos de asfalto (NILSSON et al., 2018). Para nossa investigação foram selecionadas as temperaturas de 130 °C, 160 °C e 200 °C.

O modo de coleta dos vapores também difere entre os estudos. Utiliza-se por vezes sólidos com capacidade adsortiva como XAD-2 (HUGENER; EMMENEGGER; MATTREL, 2007; POHLMANN et al., 2006), bem como solventes como ciclohexano (LEI et al., 2018), acetona/ciclohexano (KRIECH et al., 2007), acetonitrila (POSSEBON et al., 2018). Neste estudo, utilizou-se acetonitrila como solvente para coleta dos compostos emitidos, devido à solubilidade dos compostos neste solvente orgânico, além de o solvente não apresentar absorvância na faixa de comprimento de onda de detecção e quantificação dos compostos (200 a 400 nm). Uma quantidade de 5 *traps* dispostos em sequência, com 25 mL de acetonitrila cada, foram utilizados para a coleta dos compostos voláteis. A quantidade de *traps* e volume de solvente absorvedor utilizados foram determinadas de modo que os compostos extraídos não fossem perdidos para a atmosfera e que todo conteúdo de fumos ficasse retido. Isto pôde ser confirmado não se encontrando compostos no último *trap*.

Ainda, a eficiência de coleta dos COVs depende da temperatura e da solubilidade do analito no solvente absorvedor. Com o resfriamento do solvente aumenta-se a eficiência de coleta dos compostos (FERRAZ, 2015), assim um banho de 1:1 água-etilenoglicol foi utilizado para imersão dos *traps* contendo o solvente coletor. A temperatura do banho de resfriamento onde os *traps* estavam contidos durante o período de coleta dos fumos, variou entre -20 °C a 4 °C. Sem a utilização do banho de resfriamento os compostos orgânicos seriam perdidos, devido à sua volatilidade (DAIMON; PAWLISZYN, 1996; HÜSERS; KLEIBÖHMER, 1995).

4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DAS DIFERENTES REFINARIAS DO BRASIL

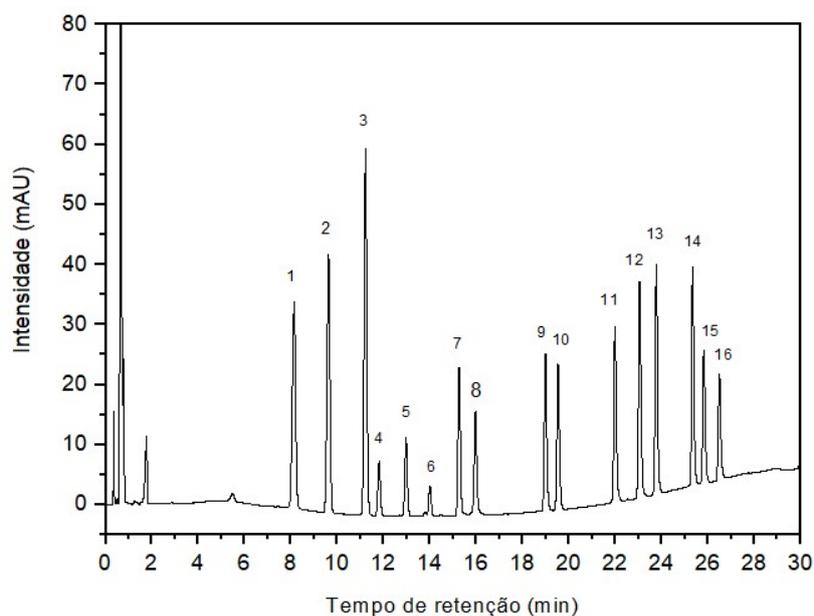
4.3.1 Composição química dos fumos de asfalto

A fumaça do asfalto é uma mistura complexa de compostos orgânicos. Assim, os estudos existentes variam muito em relação aos componentes químicos investigados. O objetivo da análise química neste estudo não é identificar todas as espécies químicas, mas detectar e quantificar classes específicas de compostos.

Deste modo, com o desenvolvimento das metodologias analíticas deste trabalho, um total de 54 compostos puderam ser analisados nas emissões de quatro amostras de asfalto. Os compostos analisados dividem-se em quatro classes, sendo 16 HPAs, 28 SHPAs, 5 OHPAs e 5 NHPAs. Em que os 5 OHPAs e os 5 NHPAs são investigados em uma mesma eluição cromatográfica. A eluição cromatográfica por HPLC-DAD de todos estes compostos é mostrada na Figura 18, que indica que as espécies podem ser bem separadas por picos correspondentes ao seu tempo de retenção. Totalizando-se então a possibilidade de análise de 54 compostos na fumaça de asfalto.

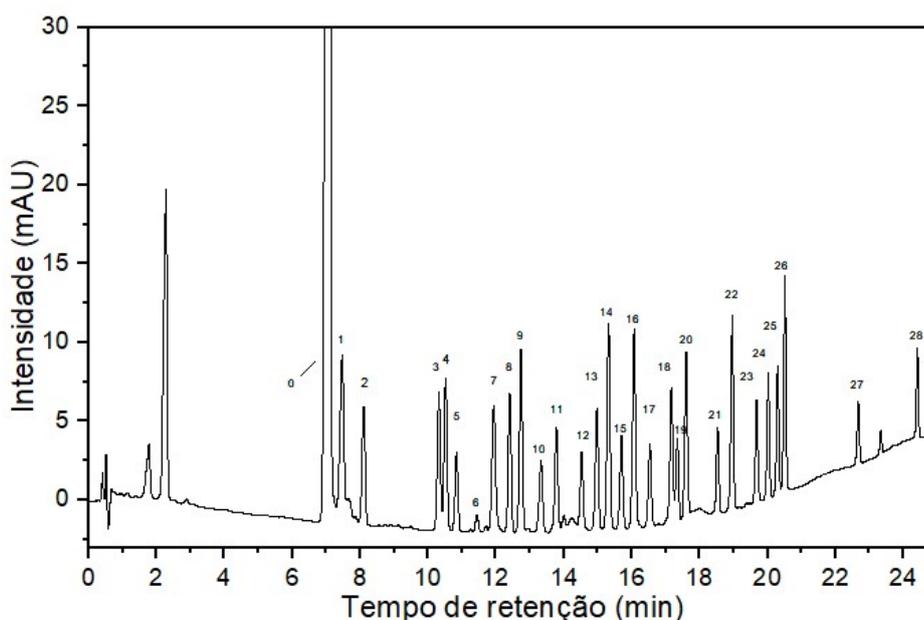
Figura 18 - Cromatogramas da separação dos a) HPAs, b) SHPAs, c) OHPAs e NHPAs estudados

a) HPAs



Legenda: Coluna 3PAH; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,8 – 2,2 mL min⁻¹; seguindo o programa de gradiente: 40-60% B em 0-4 min, 90-10% B em 4-23 min, 93-3% B em 23-24,5 min, 93-100% B em 24,5-29 min, 100-40% B em 29-30 min Temperatura: 21°C; volume injetado: 20 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) (λ = 225 nm). (1) Naftaleno (2) Acenaftileno (3) Acenafteno (4) Fluoreno (5) Fenantreno (6) Antraceno (7) Fluoranteno (8) Pireno (9) Benzo(a)antraceno (10) Criseno (11) Benzo(b)fluoranteno (12) Benzo(k)fluoranteno (13) Benzo(a)pireno (14) Dibenzo(a,h)antraceno (15) Benzo(g,h,i)perileno (16) Indeno(1,2,3-cd)pireno.

b) SHPAs

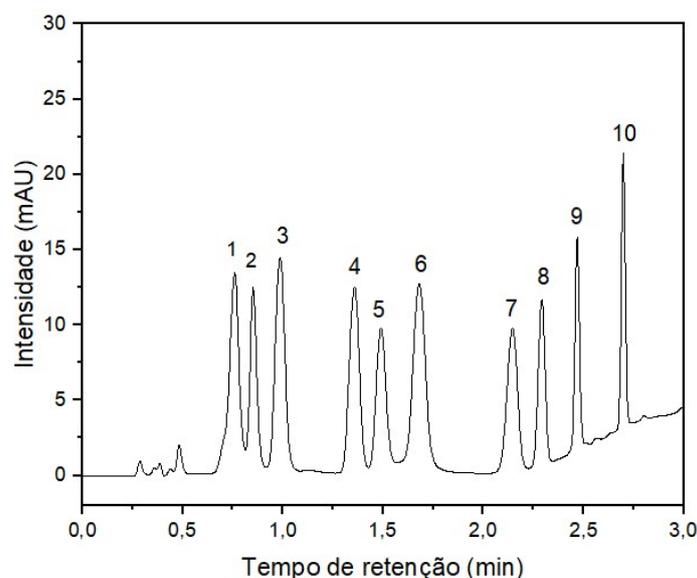


Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,0 mL min⁻¹; seguindo o programa de gradiente: 30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min; Temperatura: 20°C; volume

injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 235$ nm) (1) 2-hidroxidibenzotiofeno (2) Benzotiofeno (3) 3-metilbenzotiofeno (4) 2-metilbenzotiofeno (5) 2-feniltiofeno (6) Tieno(2,3-b)tiofeno (7) Benzo(4,5)tieno(3,2-b)quinolina (8) 2,3-dimetilbenzotiofeno (9) Dibenzotiofeno (10) 6,7-Dihidro-5H-indeno(5,6-b)tiofeno (11) Acenafto(1,2-b)tiofeno (12) 2,3,7-trimetilbenzotiofeno (13) 4-metildibenzotiofeno (14) 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (15) Fenantro(2,1-b)tiofeno (16) 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno (17) Benzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (18) 4,6-dimetildibenzotiofeno (19) Benzo(b)benzo(4,5)tieno(2,3-d)tiofeno (20) 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno (21) 2-(2'-naftil)benzotiofeno (22) 1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)nafto(1,2-d)tiofeno (23) Dinafto(2,1-b; 1',2'-d)tiofeno (24) 4,6-dietildibenzotiofeno (25) Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno (26) 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno (27) Diacenaftotiofeno (28) 2-Decilbenzotiofeno.

Fonte: Autora.

c) OHPAs e NHPAs



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O; Fluxo de 1,2 mL min⁻¹; Seguindo o programa gradiente: 60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min; Temperatura: 20°C; Volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm).

Compostos: (1) 2-naftol; (2) Fenazina; (3) 2-hidroxi fluoreno; (4) 1-nitronaftaleno; (5) 9-10-antraquinona; (6) 1-hidroxipireno; (7) 9-fenantrenocarboxialdeído; (8) 2-nitrofluoreno; (9) 9-nitroantraceno; (10) 1-nitropireno.

Fonte: Autora.

Assim, utilizando as metodologias analíticas mencionadas, as amostras de asfalto brasileiro foram caracterizadas e apresentaram pelo menos 33 dos 54 compostos do escopo desse estudo, conforme resultados qualitativos apresentados na Tabela 20. Salienta-se que os dados fornecidos nesta seção se referem a temperatura de emissão de 200 °C.

Tabela 20 - Caracterização qualitativa dos fumos de asfalto das 4 amostras de asfalto brasileiro na temperatura de 200 °C

(continua)

Classe	Compostos	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Naftaleno	✓	✓	✓	✓
	Acenaftileno	✓	✓	✓	✓
	Acenafteno	✓	✓	✓	✓
	Fluoreno	✓	✓	✓	✓
	Fenantreno	✓	✓	✓	✓
	Antraceno	✓	x	x	x
	Fluoranteno	✓	✓	✓	✓
	Pireno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(a)antraceno	✓	✓	✓	✓
	Criseno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(b)fluoranteno	✓	x	x	x
	Benzo(k)fluoranteno	✓	✓	x	✓
	Benzo(a)pireno	✓	✓	✓	✓
	Dibenzo(a,h)antraceno	✓	x	✓	✓
	Benzo(g,h,i)perileno	✓	x	x	x
Indeno(1,2,3-cd)pireno	✓	x	x	x	
SHPA's	Benzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	3-metilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	2-metilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	2,3-dimetilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	Dibenzotiofeno	✓	x	✓	x
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	x	✓	✓	✓
	4-metildibenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	x	x	✓	✓
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	✓	x	x	✓
	4,6-dimetildibenzotiofeno	x	✓	✓	✓

		(conclusão)			
Classe	Compostos	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
SHPAs	2,3-dihidro-1H-benzo(b) indeno(4,5-d)tiofeno	✓	x	x	x
	4,6-dietildibenzotiofeno	x	x	✓	✓
	2-naftol	✓	✓	✓	✓
OHPAs	2-hidroxi fluoreno	✓	✓	✓	x
	9-10-antraquinona	x	✓	✓	✓
	9-fenantrenocarboxialdeído	✓	✓	x	x
NHPA	2-nitrofluoreno	x	x	x	✓

Legenda: (x): Composto não confirmado; (✓) Composto confirmado.

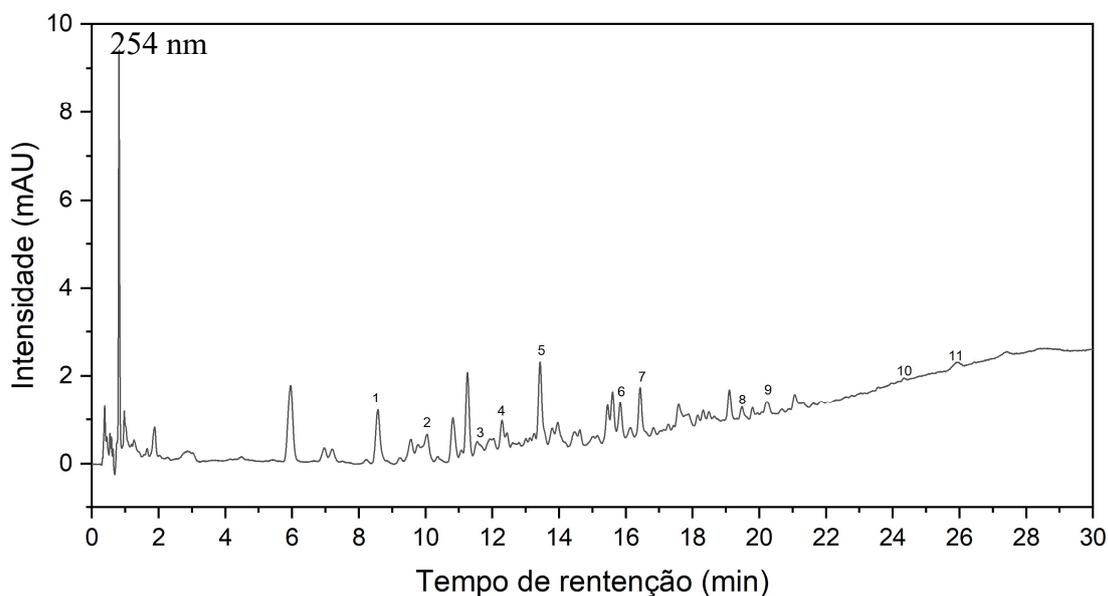
Fonte: Autora.

Considerando uma análise geral entre as amostras, dos 16 HPAs investigados, todos foram detectados nas amostras de fumaça de asfalto. Dos 5 OHPAs e 5 NHPAs examinados, foram encontrados 5 compostos, os quais 4 são OHPAs e 1 NHPA. Já dos 28 SHPAs estudados, 12 foram encontrados nos fumos de asfalto das amostras em análise.

Para fins de ilustração das amostras investigadas, o cromatograma dos fumos de asfalto do CAP 3 gerados a 200 °C utilizando as três metodologias de separação (HPAs, SHPAs e OHPAs - NHPAs) é mostrado na Figura 19.

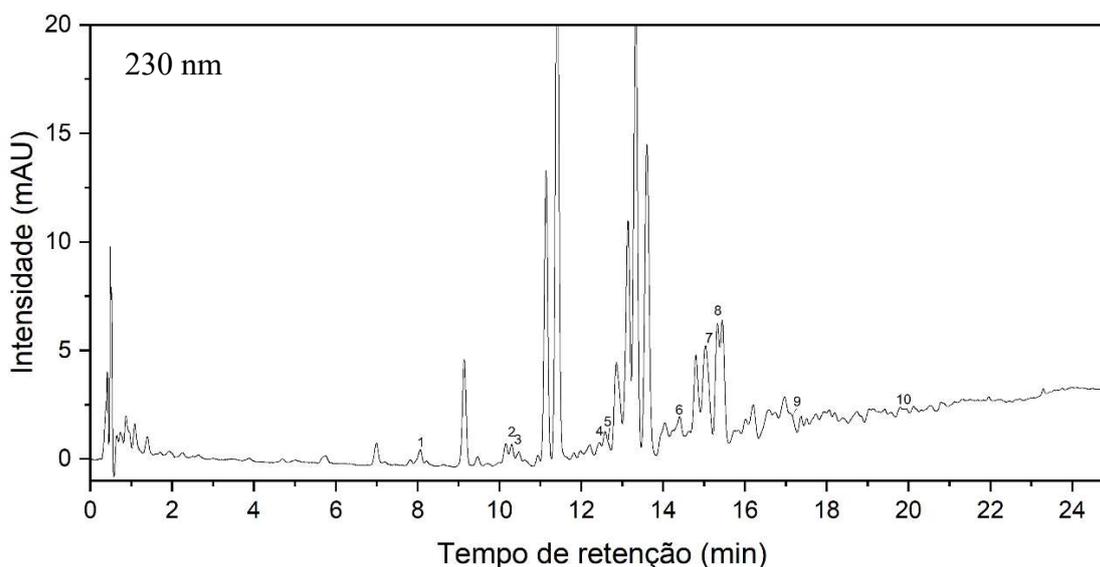
Figura 19 - Cromatograma dos fumos de asfalto do CAP 3 gerados a 200 °C conforme metodologia para a) HPAs; b) SHPAs e c) OHPAs - NHPAs

a)

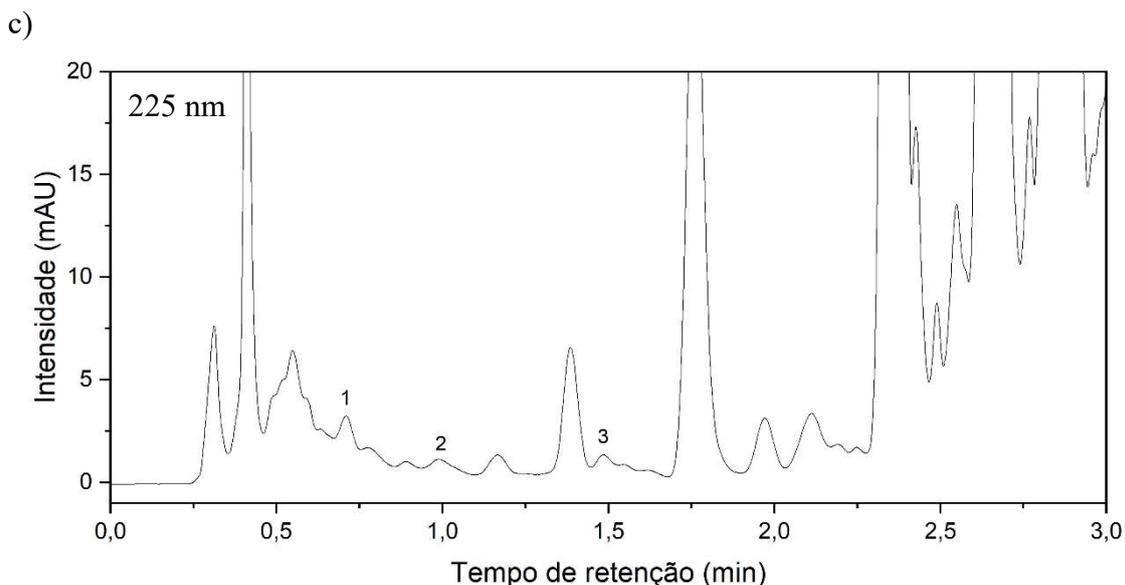


Legenda: Coluna 3PAH; Fase móvel: ACN-H₂O; Fluxo de 1,8 – 2,2 mL min⁻¹; seguindo o programa de gradiente: 40-60% B em 0-4 min, 90-10% B em 4-23 min, 93-3% B em 23-24,5 min, 93-100% B em 24,5-29 min, 100-40% B em 29-30 min Temperatura: 21°C; volume injetado: 20 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 254$ nm). (1) Naftaleno (2) Acenaftileno (3) Acenafteno (4) Fluoreno (5) Fenantreno (6) Fluoranteno (7) Pireno (8) Benzo(a)antraceno (9) Criseno (10) Benzo(a)pireno (11) Dibenzo(a,h)antraceno. Fonte: Autora.

b)



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN-H₂O; Fluxo de 1,0 mL min⁻¹; seguindo o programa de gradiente: 30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min; Temperatura: 20°C; volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 230$ nm). (1) Benzotiofeno (2) 3-metilbenzotiofeno (3) 2-metilbenzotiofeno (4) 2,3-dimetilbenzotiofeno (5) Dibenzotiofeno (6) 2,3,7-trimetilbenzotiofeno (7) 4-metildibenzotiofeno (8) 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (9) 4,6-dimetildibenzotiofeno (10) 4,6-dietildibenzotiofeno. Fonte: Autora.

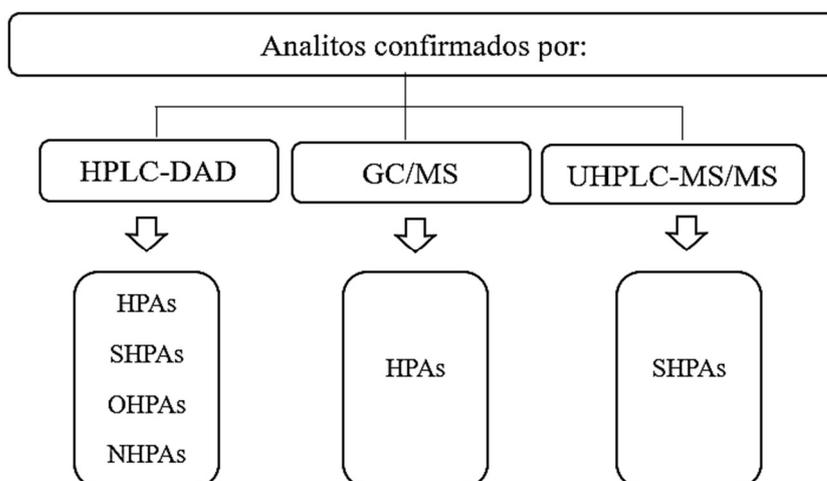


Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O; Fluxo de 1,2 mL min⁻¹; Seguindo o programa gradiente: 60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min; Temperatura: 20°C; Volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm). Compostos: (1) 2-naftol; (2) 2-hidroxifluoreno; (3) 9-10-antraquinona;

4.3.2 Análises confirmatórias dos compostos emitidos

Para inferir sobre a presença dos compostos nos fumos de asfalto, utilizou-se alguns benefícios de análise qualitativa que o detector DAD possibilita. Ainda, as técnicas analíticas de GC-MS e UHPLC-MS/MS também foram utilizadas como modos de confirmação qualitativa. Para melhor entendimento estão elencadas no fluxograma da Figura 20, a técnica analítica utilizada e os respectivos analitos confirmados pela técnica. As diferentes técnicas de espectrometria de massas utilizada se devem a disponibilidade de metodologias analíticas para a classe de compostos a serem avaliadas.

Figura 20 - Fluxograma elencando a técnica de confirmação e a respectiva classe dos compostos



Fonte: Autora.

4.3.2.1 Utilizando HPLC-DAD

A confirmação dos compostos presentes nos fumos de asfalto por HPLC-DAD foi analisada com três estratégias:

- I) Comparando os tempos de retenção do possível composto com o tempo de retenção do padrão;
- II) Comparação dos espectros do composto na amostra com o espectro padrão através do valor de similaridade espectral;
- III) Método de adição de padrão.

Estratégia I: Para confirmação de um composto particular na amostra, é recomendado que o tempo de retenção deve estar dentro de $\pm 0,1$ min do tempo de retenção do composto correspondente no cromatograma da mistura dos padrões (MO, 2019; SHANG; KIM; HABERL, 2014). Além disso, também se seguiu a diretriz europeia (2002/657/EC), já utilizada em estudo de validação de procedimento analítico para determinação de HPAs em fumaças aromatizantes por HPLC-DAD (BRASSEUR et al., 2007). Esta diretriz informa que a confirmação é definida como $\pm 2,5\%$ do tempo de retenção do composto correspondente na mistura de padrões (Comissão Europeia, 2002). A Tabela 21 lista o composto detectado, os tempos de retenção dos compostos e os desvios

entre os tempos de retenção de cada composto na amostra e na mistura de padrões, assim como a variação em porcentagem.

(continuação)

Classe	Composto	Padrão	CAP 1			CAP 2			CAP 3			CAP 4		
		TR	TR	DTR	%									
HPA	Indeno(1,2,3-cd)pireno	27,335	27,342	0,007	0,026	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Benzotiofeno	8,097	8,100	0,003	0,037	8,108	0,011	0,136	8,132	0,035	0,432	8,143	0,046	0,568
SHPAs	3-metilbenzotiofeno	10,315	10,338	0,023	0,223	10,352	0,037	0,359	10,322	0,007	0,068	10,277	-0,038	-0,368
	2-metilbenzotiofeno	10,510	10,507	-0,003	-0,029	10,530	0,020	0,190	10,548	0,038	0,362	10,560	0,050	0,476
	2,3-dimetilbenzotiofeno	12,400	12,488	0,088	0,710	12,502	0,102	0,823	12,500	0,100	0,806	12,510	0,110	0,887
	Dibenzotiofeno	12,735	12,768	0,033	0,259	-	-	-	12,755	0,020	0,157	-	-	-
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	14,533	-	-	-	14,483	-0,050	-0,344	14,492	-0,041	-0,282	14,513	-0,020	-0,138
	4-metildibenzotiofeno	14,992	15,105	0,113	0,754	15,1	0,108	0,720	15,097	0,105	0,700	15,032	0,040	0,267
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	15,335	-	-	-	-	-	-	15,420	0,085	0,554	15,440	0,105	0,685
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	16,083	16,083	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	16,132	0,049	0,305

(conclusão)

Classe	Composto	Padrão	CAP 1			CAP 2			CAP 3			CAP 4		
		TR	TR	DTR	%	TR	DTR	%	TR	DTR	%	TR	DTR	%
SHPAs	4,6-dimetildibenzotiofeno	17,175	-	-	-	17,152	-0,023	-0,134	17,245	0,070	0,408	17,070	-0,105	-0,611
	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	17,597	17,585	-0,012	-0,068	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4,6-dietildibenzotiofeno	19,978	-	-	-	-	-	-	20,007	0,029	0,145	20,001	0,023	0,115
OHPAs	2-naftol	0,750	0,769	0,019	2,533	0,765	0,015	2,000	0,769	0,019	2,533	0,767	0,017	2,267
	2-hidroxi fluoreno	0,972	0,970	-0,002	-0,206	0,995	0,023	2,366	0,996	0,024	2,469	-	-	-
	9-10-antraquinona	1,467	-	-	-	1,480	0,013	0,886	1,475	0,008	0,545	1,475	0,008	0,545
	9-fenantrenocarboxialdeído	2,112	2,120	0,008	0,379	2,112	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-
NHPA	2-nitrofluoreno	2,270	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,248	-0,022	-0,969

Legenda: TR – Tempo de retenção; DTR - Desvio no tempo de retenção entre o analito presente no fumo de asfalto e o tempo deste na mistura padrão dos compostos; % - Porcentagem de desvio do tempo de retenção do analito nos fumos de asfalto ao correspondente na mistura padrão.

Fonte: Autora.

Conforme apresentação dos dados na Tabela 21, os desvios no tempo de retenção são muito menores do que $\pm 0,1$ min e ficam abaixo de 2,5% de variação, proporcionando confiança na confirmação dos compostos presentes nos fumos de asfalto das quatro amostras quanto aos seus tempos de retenção. Vale ressaltar que alguns compostos ficaram ligeiramente acima dos parâmetros estabelecidos, conforme dados destacados em negrito na Tabela 21. No entanto, como ficaram na faixa limite para apenas um dos parâmetros testados, a presença destes compostos foi considerada nas amostras.

Estratégia II: A similaridade dos espectros foi atribuída pelo software Agilent OpenLab CDS EZChrom. Foram confirmados os compostos com valores de similaridade espectral maior que 0,7, podendo-se inferir que o pico cromatográfico do composto na amostra apresenta 70% de semelhança tanto de espectro quanto no tempo de retenção quando comparado ao pico cromatográfico e espectro do composto padrão de referência. A Tabela 22 apresenta os índices de similaridade dos compostos detectados nos fumos das 4 amostras gerados a 200 °C.

Tabela 22 - Similaridade espectral dos compostos das quatro amostras em análise em relação ao composto padrão de referência. Dados referentes a temperatura de 200 °C

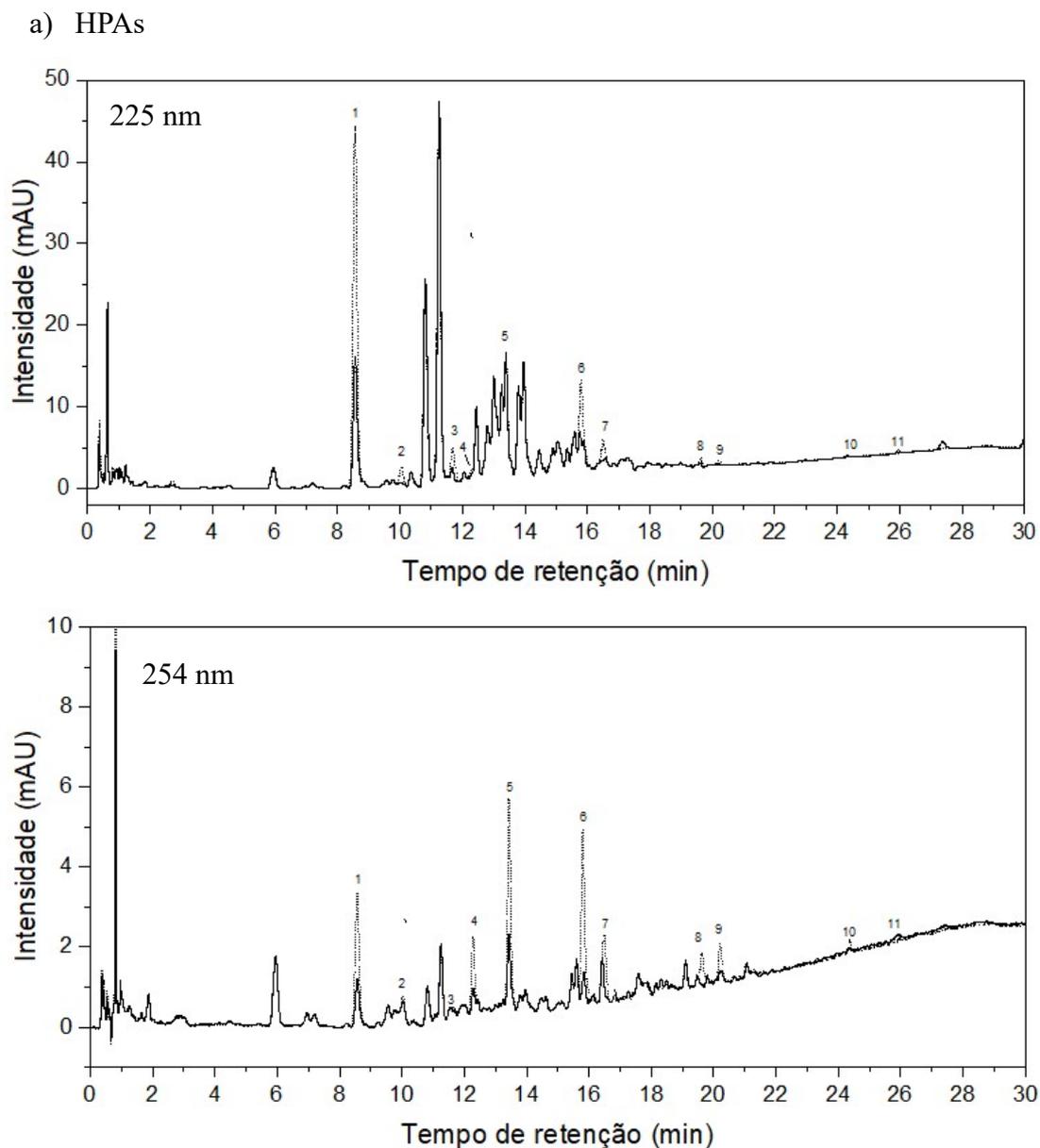
		(continua)			
Classe	Composto	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Naftaleno	99,70%	93,60%	99,70%	98,30%
	Acenaftileno	77,85%	71,23%	80,80%	71,90%
	Acenafteno	82,38%	80,67%	82,68%	81,72%
	Fluoreno	93,10%	89,50%	87,60%	86,60%
	Fenantreno	70,58%	79,35%	79,73%	70,00%
	Antraceno	83,00%	-	-	-
	Fluoranteno	87,10%	76,20%	80,30%	79,40%
	Pireno	83,24%	71,43%	73,09%	74,24%
	Benzo(a)antraceno	92,27%	90,23%	97,13%	95,20%
	Criseno	97,56%	94,91%	94,58%	94,13%
	Benzo(b)fluoranteno	89,10%	-	-	-
	Benzo(k)fluoranteno	98,77%	72,20%	-	73,70%
	Benzo(a)pireno	79,70%	74,30%	93,00%	73,80%
Dibenzo(a,h)antraceno	97,85%	-	94,18%	98,00%	

		(conclusão)			
Classe	Composto	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Benzo(g,h,i)perileno	95,67%	-	-	-
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	92,30%	-	-	-
SHPAs	Benzotiofeno	97,70%	85,80%	78,50%	78,20%
	3-metilbenzotiofeno	81,30%	87,80%	79,50%	70,40%
	2-metilbenzotiofeno	96,10%	87,20%	75,40%	70,07%
	2,3-dimetilbenzotiofeno	79,72%	84,70%	84,69%	84,45%
	Dibenzotiofeno	76,00%	-	70,70%	-
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	-	83,90%	83,10%	83,30%
	4-metildibenzotiofeno	70,00%	80,40%	77,31%	76,00%
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	-	-	87,00%	87,00%
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	94,70%	-	-	83,40%
	4,6-dimetildibenzotiofeno	-	79,30%	86,33%	86,70%
	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	87,30%	-	-	-
	4,6-dietildibenzotiofeno	-	-	93,60%	91,17%
OHPAs	2-naftol	76,90%	87,30%	84,40%	82,80%
	2-hidroxi fluoreno	89,20%	85,40%	86,60%	-
	9-10-antraquinona	-	76,40%	80,40%	85,30%
	9-fenantrenocarboxialdeído	77,40%	78,60%	-	-
NHPA	2-nitrofluoreno	-	-	-	74,00%

Fonte: Autora.

Estratégia III: Ainda, como forma de confirmação dos compostos detectados nas amostras, foi realizada a confirmação através do método de adição de padrão para cada amostra, em que uma concentração conhecida do composto foi adicionada na amostra. Embora se tenha feito a adição de padrão para todas amostras, a Figura 21, traz como exemplificação a confirmação dos compostos detectados no CAP 3, por adição de padrão, através das três metodologias cromatográficas a) HPAs, b) SHPAs e c) OHPAs e NHPAs.

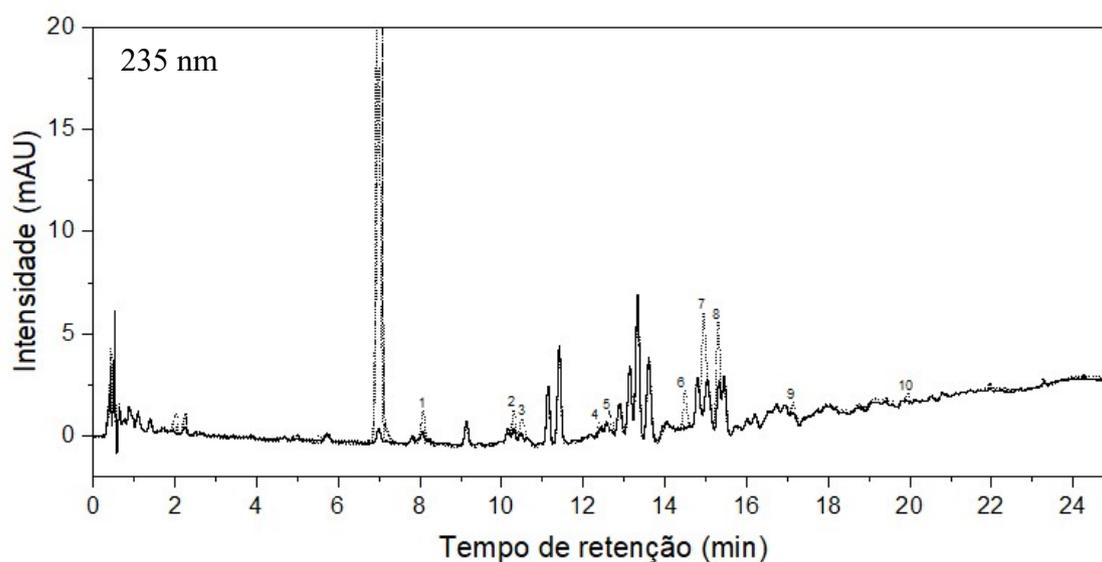
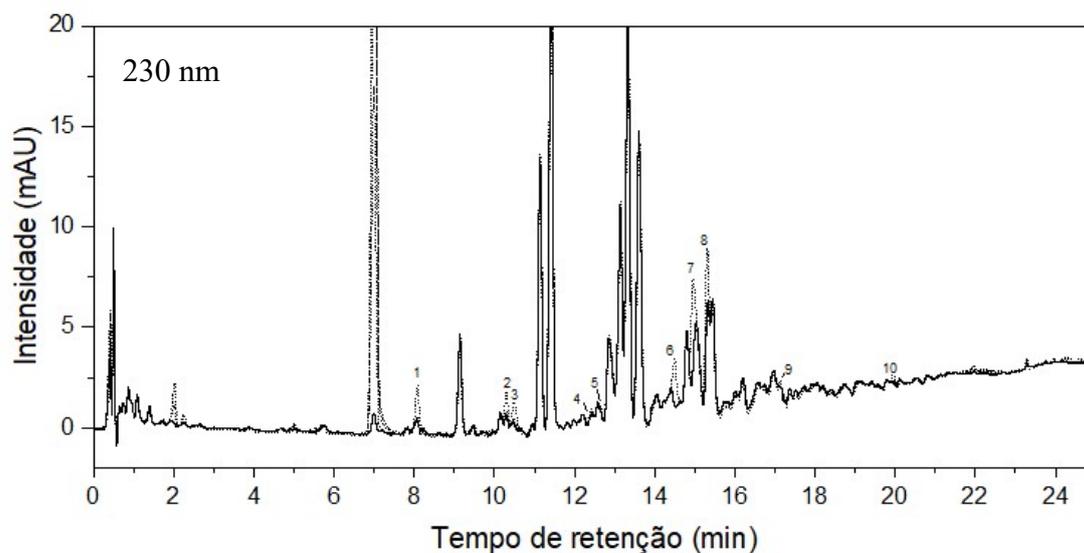
Figura 21 - Cromatograma contendo a análise confirmatória por adição de padrão dos compostos a) HPAs, b) SHPAs e c) OHPAs e NHPAs nos fumos do CAP 3 emitidos a 200 °C



Legenda: Coluna 3PAH; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,8 – 2,2 mL min⁻¹; seguindo o programa de gradiente: 40-60% B em 0-4 min, 90-10% B em 4-23 min, 93-3% B em 23-24,5 min, 93-100% B em 24,5-29 min, 100-40% B em 29-30 min Temperatura: 21°C; volume injetado: 20 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ e 254 nm). (1) Naftaleno (2) Acenaftileno (3) Acenafteno (4) Fluoreno (5) Fenantreno (6) Fluoranteno (7) Pireno (8) Benzo(a)antraceno (9) Criseno (10) Benzo(a)pireno (11) Dibenzo(a,h)antraceno.

Fonte: Autora.

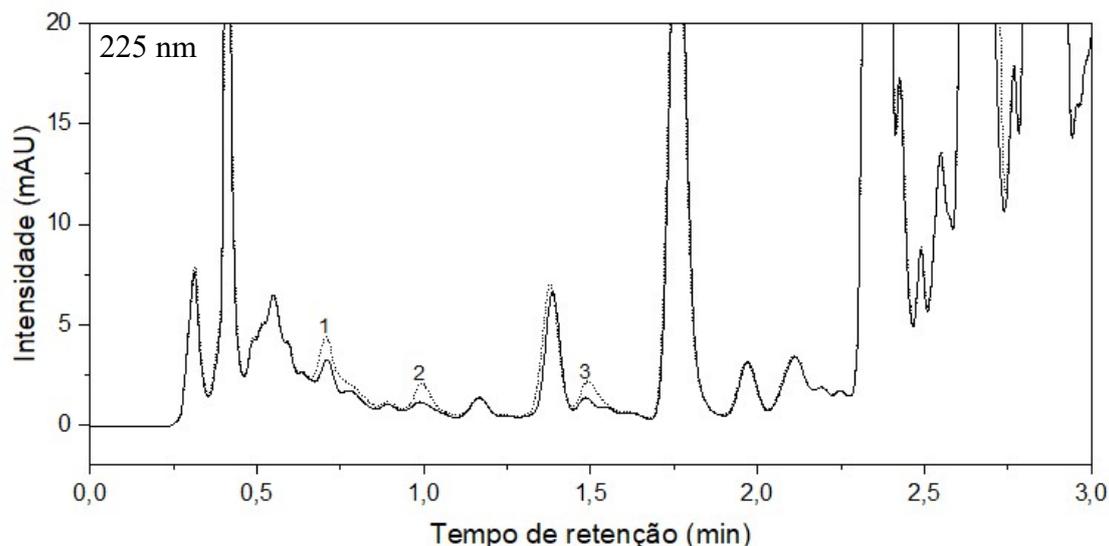
b) SHPAs



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN-H₂O ; Fluxo de 1,0 mL min⁻¹ ; seguindo o programa de gradiente: 30-70% B em 0-15 min, 70-90% B em 15-20 min, 90-100% B em 20-25 min; Temperatura: 20°C; volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 230$ e 235 nm) (1) Benzotiofeno (2) 3-metilbenzotiofeno (3) 2-metilbenzotiofeno (4) 2,3-dimetilbenzotiofeno (5) Dibenzotiofeno (6) 2,3,7-trimetilbenzotiofeno (7) 4-metildibenzotiofeno (8) 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (9) 4,6-dimetildibenzotiofeno (10) 4,6-dietildibenzotiofeno.

Fonte: Autora.

c) OHPAs e NHPAs



Legenda: Coluna C18; Fase móvel: ACN:H₂O; Fluxo de 1,2 mL min⁻¹; Seguindo o programa gradiente: 60-40% B por 1 min, 60-100% B em 1-1,5 min, 100% B até 3 min; Temperatura: 20°C; Volume injetado: 10 µl; Detecção por arranjo de diodos (DAD) ($\lambda = 225$ nm). Compostos: (1) 2-naftol; (2) 2-hidroxi fluoreno; (3) 9-10-antraquinona;

4.3.2.2 Utilizando Espectrometria de massas

Todos os HPAs e SHPAs identificados através das três estratégias de confirmação por HPLC-DAD elencados neste trabalho, também foram confirmados por espectrometria de massas. No entanto, alguns compostos não identificados por HPLC-DAD foram confirmados por espectrometria de massas. Para melhor entendimento, construiu-se a Tabela 23 em que consta os compostos não confirmados por HPLC-DAD, porém confirmados por GC-MS ou UHPLC-MS/MS para a emissão na temperatura de 200 °C.

Tabela 23 - Compostos não confirmados por HPLC-DAD e confirmados por GC-MS ou UHPLC-MS/MS para a emissão na temperatura de 200 °C

(continua)

Amostra	GC-MS (HPAs)	UHPLC-MS/MS (SHPAs)
CAP 1	-	2,3,7- trimetilbenzotiofeno
CAP 2	Benzo(b)fluoranteno e dibenzo(a,h)antraceno	Dibenzotiofeno

Amostra	(conclusão)	
	GC-MS (HPAs)	UHPLC-MS/MS (SHPAs)
CAP 3	Antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g, h, i)perileno e Indeno(1, 2, 3 – cd)perileno	-
CAP 4	Antraceno, benzo(b)fluoranteno e Indeno(1, 2, 3 – cd)perileno	Dibenzotiofeno

Fonte: Autora.

Vale ressaltar que para o composto 4,6-dietildibenzotiofeno, não foi possível confirmação pela técnica de UHPLC-MS/MS, pois este não estava presente no método utilizado para confirmação. E para os OHPAs e NHPAs não foi possível a utilização de metodologias analíticas alternativas para suas confirmações.

Assim para melhor compreensão, será retomada a Tabela 20, agora considerando-se também os compostos confirmados por espectrometria de massas (Tabela 24), para que se tenha um panorama geral das emissões das amostras estudadas.

Tabela 24 - Confirmação qualitativa (HPLC-DAD, GC-MS e UHPLC-MS/MS) dos compostos emitidos das 4 amostras de asfalto brasileiro na temperatura de extração de 200 °C

Classe	Compostos	(continua)			
		CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Naftaleno	✓	✓	✓	✓
	Acenaftileno	✓	✓	✓	✓
	Acenafteno	✓	✓	✓	✓
	Fluoreno	✓	✓	✓	✓
	Fenantreno	✓	✓	✓	✓
	Antraceno	✓	x	✓	✓
	Fluoranteno	✓	✓	✓	✓
	Pireno	✓	✓	✓	✓

(continuação)

Classe	Compostos	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Benzo(a)antraceno	✓	✓	✓	✓
	Criseno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(b)fluoranteno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(k)fluoranteno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(a)pireno	✓	✓	✓	✓
	Dibenzo(a,h)antraceno	✓	✓	✓	✓
	Benzo(g,h,i)perileno	✓	x	✓	x
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	✓	x	✓	✓
SHPAs	Benzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	3-metilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	2-metilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	2,3-dimetilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	Dibenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	4-metildibenzotiofeno	✓	✓	✓	✓
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	x	x	✓	✓
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	✓	x	x	✓
	4,6-dimetildibenzotiofeno	x	✓	✓	✓
	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	✓	x	x	x
	4,6-dietildibenzotiofeno	x	x	✓	✓
OHPAs	2-naftol	✓	✓	✓	✓
	2-hidroxi fluoreno	✓	✓	✓	x
	9-10-antraquinona	x	✓	✓	✓
	9-fenantrenocarboxialdeído	✓	✓	x	x

(conclusão)

Classe	Compostos	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
NHPA	2-nitrofluoreno	x	x	x	✓

Legenda: (x): Composto não confirmado; (✓) Composto confirmado por HPLC-DAD e por GC-MS (✓) Composto confirmado por HPLC-DAD e por UHPLC-MS/MS; (✓) Composto confirmado apenas por GC-MS; (✓) Composto confirmado apenas por UHPLC-MS/MS; (✓) Composto confirmado apenas por HPLC-DAD, pois não foi possível a realização de outra análise confirmatória.

Fonte: Autora.

Assim, através da análise confirmatória por espectrometria de massas, pode-se concluir que de fato alguns HPAs e SHPAs não estão presentes nos fumos de asfalto de algumas amostras. Para CAP 1: 1,2,3,4-tetrahirodibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Para CAP 2: os compostos antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1, 2, 3-cd)perileno 1,2,3,4-tetrahirodibenzotiofeno, 2,3,4,7 – tetrametilbenzotiofeno e 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno. Para CAP 3: 2,3,4,7 – tetrametilbenzotiofeno e 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno. Para CAP 4: o benzo(g,h,i)perileno e 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno de fato não estão presentes nos fumos emitidos.

Apesar de até o presente momento todas as confirmações estarem relacionadas a temperatura de 200 °C. Vale ressaltar que todas as confirmações relacionadas ao HPLC-DAD também foram efetuadas para as demais temperaturas. Em relação a espectrometria de massas, também se realizou análise confirmatória para os HPAs gerados nas temperaturas de 160 °C e 130 °C. Em que se obteve tanto para 160 °C quanto para 130 °C os mesmos resultados qualitativos que para a temperatura de 200 °C. Já para os SHPAs a análise confirmatória por UHPLC-MS/MS foi efetuada apenas para a temperatura de emissão de 200 °C. E para os OHPAs e NHPAs não foi possível a realização de análise por espectrometria de massas.

A confirmação de um número maior de compostos através da espectrometria de massas pode estar relacionada ao fato de que utilizando DAD se observa uma linha de base com mais sinais do que quando utilizada detecção por espectrometria de massas.

Deste modo, a concentração emitida pode ser tão baixa, de modo que os sinais observados acabam sendo muito pequenos, o que os torna de difícil percepção, então eles parecem inexistentes quando analisados por DAD. Embora a identificação por MS nos permita afirmar que eles estão presentes nos fumos.

De fato, com as análises realizadas pelas técnicas de espectrometria de massas há confirmação de um número maior de compostos, o que demonstra que os fumos gerados pelas amostras em análise contêm compostos não observados utilizando HPLC-DAD. Sugerindo assim, maior periculosidade potencial dos fumos de asfalto contidos nestas amostras, conforme expôs-se na pesquisa sobre a toxicidade destes compostos no item 2.3 do referencial teórico, assim como na Tabela 5 referente aos HPAs e no Quadro 1 relacionado aos SHPAs.

4.3.3 Características que influenciam na emissão dos compostos

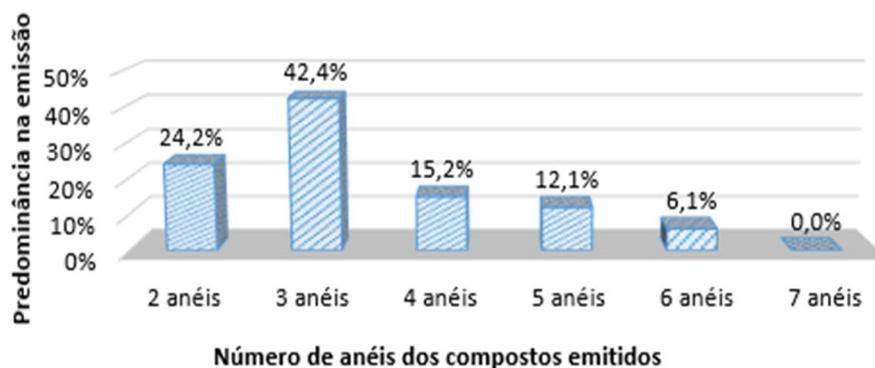
De maneira geral, a massa molecular dos compostos, bem como o número de anéis em suas estruturas, tem relação inversa com a pressão de vapor destes compostos, que em última análise é o fator determinante na emissão dos compostos da massa de asfalto. Analisando-se as características físico-químicas dos compostos emitidos, as massas moleculares variaram no intervalo de $128,06 \text{ g mol}^{-1}$ para naftaleno (baixa massa molecular) até $278,35 \text{ g mol}^{-1}$ para o dibenzo(a,h)antraceno (alta massa molecular).

Compostos de baixa massa molecular são mais voláteis. E de fato, dentre os compostos investigados neste estudo, o naftaleno, composto de menor massa molecular, que apresenta pressão de vapor de 0,0404 torr (ABBAS et al., 2018), foi um dos mais abundantes entre os compostos emitidos. Em contraste, os compostos com elevada massa molecular, são menos voláteis (baixa pressão de vapor). No caso do presente estudo, os compostos de 5 ou mais anéis, foram encontrados em menor quantidade nas emissões de fumos de asfalto. De fato, compostos como benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno corresponderam às menores concentrações medidas neste trabalho.

Ainda, tem-se os compostos com pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) que são abundantemente encontrados em fumos de asfalto (LOPES; ANDRADE, 1996; POSSEBON et al., 2018; SROGI, 2007; WANG et al., 2009). Realmente, a predominância dos compostos emitidos neste estudo encontra-se situada nesta faixa de número de anéis. No trabalho desenvolvido por Xiu et al. (2020) em que mediram as

emissões de COVs, HPAs e material particulado de misturas de asfalto contendo e não contendo borracha fragmentada em condições quentes e mornas, os HPAs de 3 e 4 anéis também foram os mais abundantes, representando aproximadamente 98% do somatório de 12 HPAs avaliados. O perfil de predominância em relação ao número de anéis dos compostos presentes nos fumos de nosso estudo está mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Perfil de predominância em relação ao número de anéis dos compostos presentes nas emissões



Fonte: Autora.

Os compostos detectados neste monitoramento contêm de 2 a 6 anéis nas suas estruturas com claro predomínio dos compostos de 3 anéis. Nenhum composto de 7 anéis foi encontrado nas emissões de fumos de asfalto. Além disso, o coeficiente de correlação de Pearson para a série de dados de número de anéis e predominância dos compostos nos fumos, indica um comportamento linear com declividade negativa para a totalidade dos compostos emitidos. Hugener; Emmenegger; Mattrel (2007) analisaram as emissões a 160 °C de pavimento asfáltico reciclado (RAP) contendo alcatrão, verificaram também um perfil de emissão semelhante ao encontrado neste trabalho, onde a contribuição predominante (cerca de 55%) dos compostos também foi para compostos com 3 anéis, seguida de 34% de 2 anéis e 10% para 4 anéis. Já os compostos de 5 e 6 anéis contribuíram com baixo percentual de emissão, cerca de 0,4 e 0,1% respectivamente. Na pesquisa desenvolvida por Kitto et al. (1997), através de experimentos de laboratório, estimativas de emissões de asfalto foram obtidas, em que os compostos com menor número de anéis também foram liberados em maior concentração do asfalto.

Nas Tabela 1, Tabela 2, Tabela 3 e Tabela 4 para HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs, respectivamente (item 2.2), constam algumas características físico-químicas dos compostos analisados neste trabalho. A partir destas informações, realizou-se uma análise para verificar a relação entre as características físico-químicas dos compostos e a

porcentagem de emissão nas amostras. Como exemplificação, a Tabela 25 apresenta esta relação para o CAP 3 considerando as emissões a 200 °C. Esta análise para as demais amostras está apresentada no Anexo B.

Tabela 25 - Relação entre as características físico-químicas dos compostos e a porcentagem de emissão para o CAP 3 na temperatura de 200 °C

(continua)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
HPA	Naftaleno	2	128,17	218	4,04E-02	34,75%
HPA	Fluoranteno	4	202,25	375	3,13E-06	13,49%
HPA	Pireno	4	202,25	393	3,44E-07	8,25%
HPA	Fenantreno	3	178,23	340	4,32E-05	7,21%
HPA	Acenafteno	3	154,21	279	1,29E-03	4,59%
HPA	Fluoreno	3	166,22	295	3,30E-04	3,94%
SHPA	4-metildibenzotiofeno	3	198,28	298	7,00E-05	3,94%
SHPA	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	2	176,28	290	1,05E-03	3,67%
HPA	Criseno	4	228,29	448	1,56E-09	3,50%
HPA	Acenaftileno	3	152,2	280	1,25E-03	3,29%
OHPA	2-hidroxifluoreno	3	182,22	266	2,96E-06	3,22%
SHPA	2-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	2,36%
SHPA	Benzotiofeno	2	134,2	221	9,90E-02	2,33%
SHPA	3-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	1,54%
SHPA	4,6-dimetildibenzotiofeno	3	212,31	365	2,75E-05	1,17%
OHPA	9-10-antraquinona	3	208,21	377	3,83E-08	0,68%
SHPA	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	3	188,29	313	2,25E-04	0,66%
SHPA	4,6-dietildibenzotiofeno	3	240,36	366	5,19E-06	0,45%
SHPA	Dibenzotiofeno	3	184,26	333	1,65E-04	0,42%
OHPA	2-naftol	2	144,17	285	3,20E-04	0,33%
SHPA	2,3-dimetilbenzotiofeno	2	162,25	275	3,31E-03	0,22%
HPA	Antraceno	3	178,23	340	2,17E-06	0,00%
HPA	Benzo(a)antraceno	4	228,29	438	2,72E-07	0,00%
HPA	Benzo(b)fluoranteno	5	252,31	481	2,49E-08	0,00%
HPA	Benzo(k)fluoranteno	5	252,31	480	7,85E-10	0,00%
HPA	Benzo(a)pireno	5	252,31	495	5,49E-09	0,00%
HPA	Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	524	9,55E-10	0,00%
HPA	Benzo(g,h,i)perileno	6	276,33	550	8,75E-10	0,00%
HPA	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,33	536	1,25E-10	0,00%
SHPA	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	2	190,31	305	3,48E-04	0,00%
SHPA	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	4	224,32	357	8,90E-06	0,00%

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	(conclusão)
						% emissão
OHPA	9-fenantrenocarboxialdeído	3	206,24	406	5,74E-06	0,00%
NHPA	2-nitrofluoreno	3	211,22	375	7,39E-05	0,00%

Fonte: Autora.

A variabilidade das características físico-químicas dos compostos faz com que eles se distribuam em diferentes proporções na emissão. Assim, nas emissões predominam compostos de menor massa molecular e maior pressão de vapor (com indicação na coloração verde), seguidos dos de massa molecular e pressão de vapor intermediário (coloração laranja), enquanto os compostos de maior massa molecular e menor pressão de vapor (coloração vermelha) ou não foram emitidos, ou foram em menores proporções.

Através de uma análise da Tabela 25, verifica-se que os HPAs fluoranteno e pireno, classificados com características físico-químicas intermediárias para emissão, na verdade encontram-se dentre os três compostos com maior contribuição para as emissões. Acredita-se que este resultado se deva essencialmente a maior concentração deste composto na matriz. Estudos de Yassaa et al. (2001) que analisaram a composição do material particulado atmosférico coletado em Bab-Ezzouar (Argel) também observaram a forte influência das emissões da usina de asfalto, onde os HPAs mais abundantes também foram o fluoranteno e o pireno, englobando 25% do total da emissão. Ainda, Brudi et al. (2020) e Cargnin et al. (2017) expuseram que estes compostos seguem o comportamento esperado por suas características físico-químicas para as emissões, quando estudados apenas como soluções padrão. Assim, pode-se inferir que a maior emissão destes compostos, se deva então à sua maior quantidade na amostra em relação aos demais compostos.

Dentre as características físico-químicas, vale chamar a atenção aos pontos de ebulição dos compostos. Em que nenhuma das temperaturas de aquecimento do asfalto utilizadas neste trabalho (130 °C, 160 °C e 200 °C) atinge os pontos de ebulição dos compostos. Assim, este resultado indica que mesmo em temperaturas bem abaixo dos pontos de ebulição os compostos podem ser facilmente emitidos para a atmosfera.

4.3.4 Influência da temperatura na emissão dos compostos

As temperaturas normalmente utilizadas na indústria de pavimentação de asfalto variam de 130 °C a 200 °C (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017; LANGE; STROUP-GARDINER, 2007). Deste modo, durante a construção de estradas, os trabalhadores são expostos a fumos de asfalto oriundo desta faixa de aquecimento. Conseqüentemente, é importante conhecer os perfis de emissão asfáltica em diferentes temperaturas. Neste trabalho, para representar os compostos emitidos durante todo o processo de pavimentação, três temperaturas, 130 °C, 160 °C e 200 °C, foram escolhidas para obter perfis quantitativos de compostos emitidos de quatro amostras de asfalto, utilizando o DEC para geração dos fumos, seguido da análise dos fumos de asfalto por HPLC-DAD.

As temperaturas de 130 °C e 160 °C são típicas daquelas usadas para a produção e colocação de asfalto de mistura quente convencional. Temperaturas de 170 °C e 190 °C já estão associadas ligantes altamente modificados com polímero cuja temperatura é informada pelo fabricante (LANGE; STROUP-GARDINER, 2007). Já 200 °C representa uma situação de limite superior encontrada na planta como resultado de superaquecimento do aglutinante de asfalto (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017). Durante a mistura do asfalto aos agregados, devido à influência do teor de umidade, a temperatura pode atingir até 200 °C – 220 °C. Mas de fato, durante seu armazenamento e transporte, a temperatura da mistura asfáltica se encontra na faixa de 160 °C - 180 °C (LEI et al., 2018). Desta forma, essas temperaturas típicas foram levadas em consideração na escolha das temperaturas para caracterização da emissão dos fumos de asfalto.

A temperatura é um importante fator para as emissões de asfalto, pois quando o asfalto é aquecido, a coesão e a estabilidade térmica das moléculas no asfalto são reduzidas e o intenso movimento Browniano e a grande energia cinética molecular nas altas temperaturas, tem como consequência a emissão de fumos de asfalto (BORINELLI et al., 2020; XUYA et al., 2011; YANG et al., 2019). Com isso, a variável temperatura tem correlação linear positiva na quantidade de fumos de asfalto desprendida da amostra. Na Tabela 26, apresenta-se a matriz de correlação referente a emissão dos compostos, para as temperaturas avaliadas neste trabalho (130 °C, 160 °C e 200 °C). Para avaliação desta tabela, considera-se como resultado de forte linearidade positiva aquelas destacadas

em verde, com coeficiente superior a 0,8, e destacadas em amarelo, as moderadas positivas, variando de 0,5 a 0,8.

Tabela 26 - Matriz de correlação de Pearson relacionando a emissão dos compostos em relação ao incremento de temperatura (130 °C, 160 °C e 200 °C)

(continua)

Classe	Compostos analisados	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Naftaleno	0,957	1,000	0,945	0,997
	Acenaftileno	0,963	0,956	0,985	0,962
	Acenafteno	0,975	0,988	0,972	1,000
	Fluoreno	0,998	1,000	0,994	0,993
	Fenantreno	0,952	0,993	0,936	0,957
	Antraceno	0,956	-	-	-
	Fluoranteno	0,981	0,914	0,878	0,918
	Pireno	0,956	0,987	0,998	0,925
	Benzo(a)antraceno	0,935	-	-	0,904
	Criseno	0,954	0,904	0,982	0,904
	Benzo(b)fluoranteno	0,904	-	-	-
	Benzo(k)fluoranteno	0,904	-	-	-
	Benzo(a)pireno	0,904	-	-	-
	Dibenzo(a,h)antraceno	-	-	-	-
	Benzo(g,h,i)perileno	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,904	-	-	-	
SHPAs	Benzotiofeno	0,995	0,980	0,999	0,979
	3-metilbenzotiofeno	1,000	0,932	0,834	0,983
	2-metilbenzotiofeno	0,979	0,968	0,954	0,999
	2,3-dimetilbenzotiofeno	0,968	0,977	0,892	0,965
	Dibenzotiofeno	0,991	-	0,682	-
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	-	0,998	0,918	0,940
	4-metildibenzotiofeno	0,857	0,868	0,896	0,925
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	-	-	0,893	0,919
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	0,981	-	-	0,913
	4,6-dimetildibenzotiofeno	-	0,965	0,899	0,921

(conclusão)					
Classe	Compostos analisados	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
SHPAs	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	0,972	-	-	-
	4,6-dietildibenzotiofeno	-	-	0,904	0,938
OHPAs	2-naftol	0,863	0,915	0,882	0,904
	2-hidroxifluoreno	0,988	0,798	0,999	-
	9-10-antraquinona	-	0,997	0,809	0,743
	9-fenantrenocarboxialdeído	0,995	0,950	-	-
NHPA	2-nitrofluoreno	-	-	-	0,929

Fonte: Autora.

Através da Tabela 26, para a maior parte dos compostos, verifica-se uma forte relação linear positiva para o aumento da concentração emitida dos compostos, com o aumento da temperatura, ou seja, um aumento da temperatura de aplicação do asfalto acarreta uma maior concentração de compostos emitidos. Apenas para os compostos dibenzotiofeno no CAP 3 e 9-10-antraquinona no CAP 4, o aumento de temperatura não acarreta emissões de forma ascendente em toda a faixa de temperatura avaliada. Para estes compostos o aumento de temperatura não aumenta o potencial de emissão entre 160 °C e 200 °C, sim apenas entre 130 °C e 160 °C, o que faz com que a correlação seja moderada positiva. Este fato pode estar relacionado ao esgotamento do analito na matriz e cabe salientar que outros pesquisadores como Gaudefroy et al. (2010), discutiram em seu estudo que a quantidade disponível de COV na massa de asfalto, é esgotada com o tempo. Conforme podemos observar na Tabela 27, os compostos referidos nas respectivas amostras mencionadas, apresentam uma concentração ligeiramente maior de emissão na temperatura de 160 °C do que a 200 °C. Porém, essa diferença pode estar relacionada a replicata da amostra no momento da amostragem, já que os resultados ficaram próximos.

A Tabela 27 exhibe as concentrações de emissão para os quatro tipos de asfalto nas temperaturas de 130 °C, 160 °C e 200 °C englobando as 4 classes de compostos monitorados. Diferenças quantitativas e qualitativas foram observadas entre as temperaturas de geração de fumos.

Tabela 27 - Quantificação (mg/kg) dos fumos de asfalto emitidos dos CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4 em relação à presença dos HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs em análise neste estudo

(continua)

Classe	Composto	Teor quantificado (mg/kg) de fumos de asfalto											
		CAP 1			CAP 2			CAP 3			CAP 4		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		130	160	200	130	160	200	130	160	200	130	160	200
HPAs	Naftaleno	4,972	7,991	9,363	0,173	0,227	0,297	0,433	0,855	1,017	0,978	1,854	2,727
	Acenaftileno ^a	0,388	0,483	0,924	0,056	0,063	0,105	0,033	0,070	0,096	0,035	0,042	0,076
	Acenafteno	1,019	1,376	2,594	0,059	0,106	0,142	0,043	0,101	0,134	0,102	0,237	0,413
	Fluoreno	0,524	0,964	1,711	0,052	0,085	0,134	0,025	0,055	0,115	0,058	0,124	0,265
	Fenantreno	0,400	0,810	3,287	0,011	0,016	0,027	0,012	0,030	0,211	0,038	0,094	0,395
	Antraceno	0,020	0,071	0,344	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Fluoranteno ^b	1,713	4,935	14,540	0,052	0,173	0,203	0,004	0,349	0,395	0,190	0,242	1,572
	Pireno ^c	0,431	1,422	6,933	0,019	0,023	0,033	0,018	0,100	0,241	0,117	0,142	0,544
	Benzo(a)antraceno	0,024	0,200	2,026	nd	nd	<LQ	nd	nd	<LQ	nd	<LQ	0,003
	Criseno	0,103	0,257	1,150	nd	nd	0,013	nd	0,027	0,102	nd	nd	0,033
	Benzo(b)fluoranteno	nd	<LQ	0,043	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Benzo(k)fluoranteno	nd	<LQ	0,058	nd	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ
Benzo(a)pireno	nd	<LQ	0,019	nd	nd	<LQ	nd	nd	<LQ	nd	<LQ	<LQ	

(conclusão)

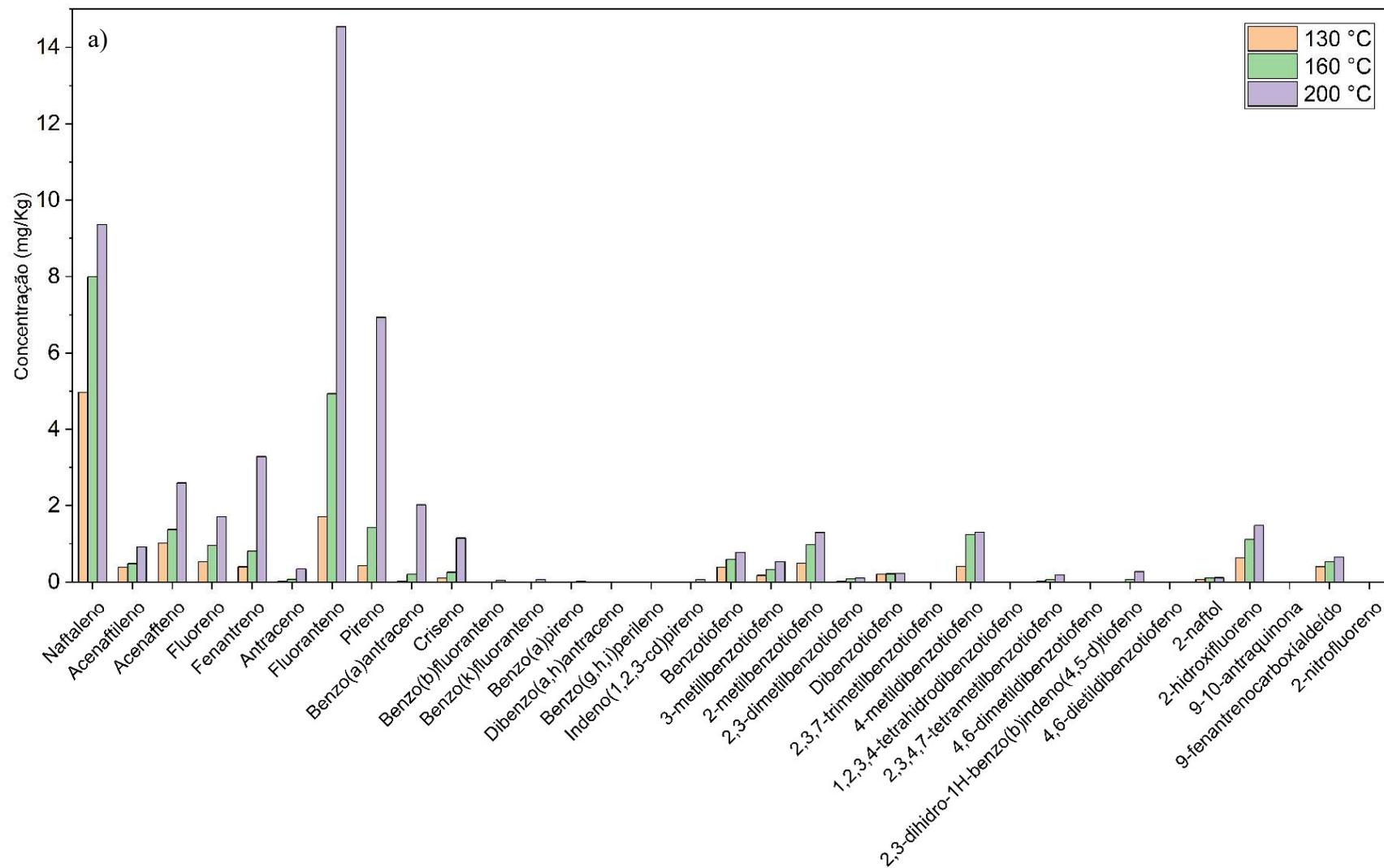
		Teor quantificado (mg/kg) de fumos de asfalto											
Classe	Composto	CAP 1			CAP 2			CAP 3			CAP 4		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		130	160	200	130	160	200	130	160	200	130	160	200
SHPAs	4,6-dietildibenzotiofeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ	0,013	nd	0,004	0,037
OHPAs	2-naftol	0,068	0,112	0,116	0,018	0,039	0,044	<LQ	0,008	0,010	<LQ	<LQ	0,033
	2-hidroxifluoreno	0,640	1,115	1,481	0,073	0,147	0,143	0,036	0,063	0,094	nd	nd	nd
	9-10-antraquinona	nd	nd	nd	0,019	0,025	0,032	0,014	0,020	0,020	2,020	3,066	2,923
	9-fenantrenocarboxialdeído	0,403	0,532	0,653	0,050	0,083	0,097	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NHPA	2-nitrofluoreno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,051	0,091	0,103
	Somatório	12,416	23,838	50,042	0,749	1,286	1,69	0,743	2,0855	2,9237	3,7497	6,142	10,066

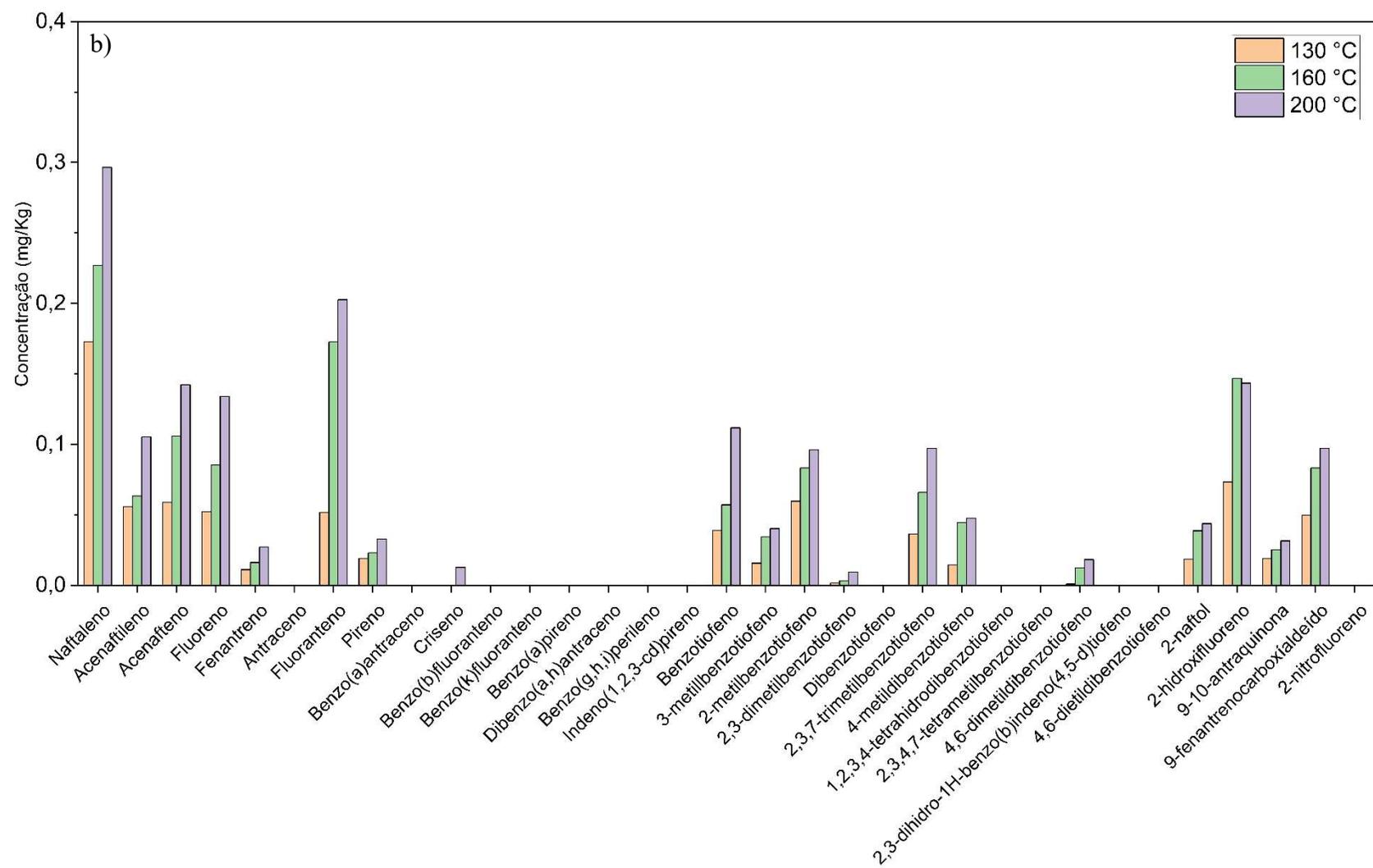
Legenda: nd – não detectado; <LQ – menor que o limite de quantificação (Apêndice C para os HPAs); Subscrito: Valores combinados de (a) 3-metilbenzotiofeno e acenaftileno; (b) 2,3,7-trimetilbenzotiofenob e fluoranteno (c) 4-metildibenzotiofeno e pireno.

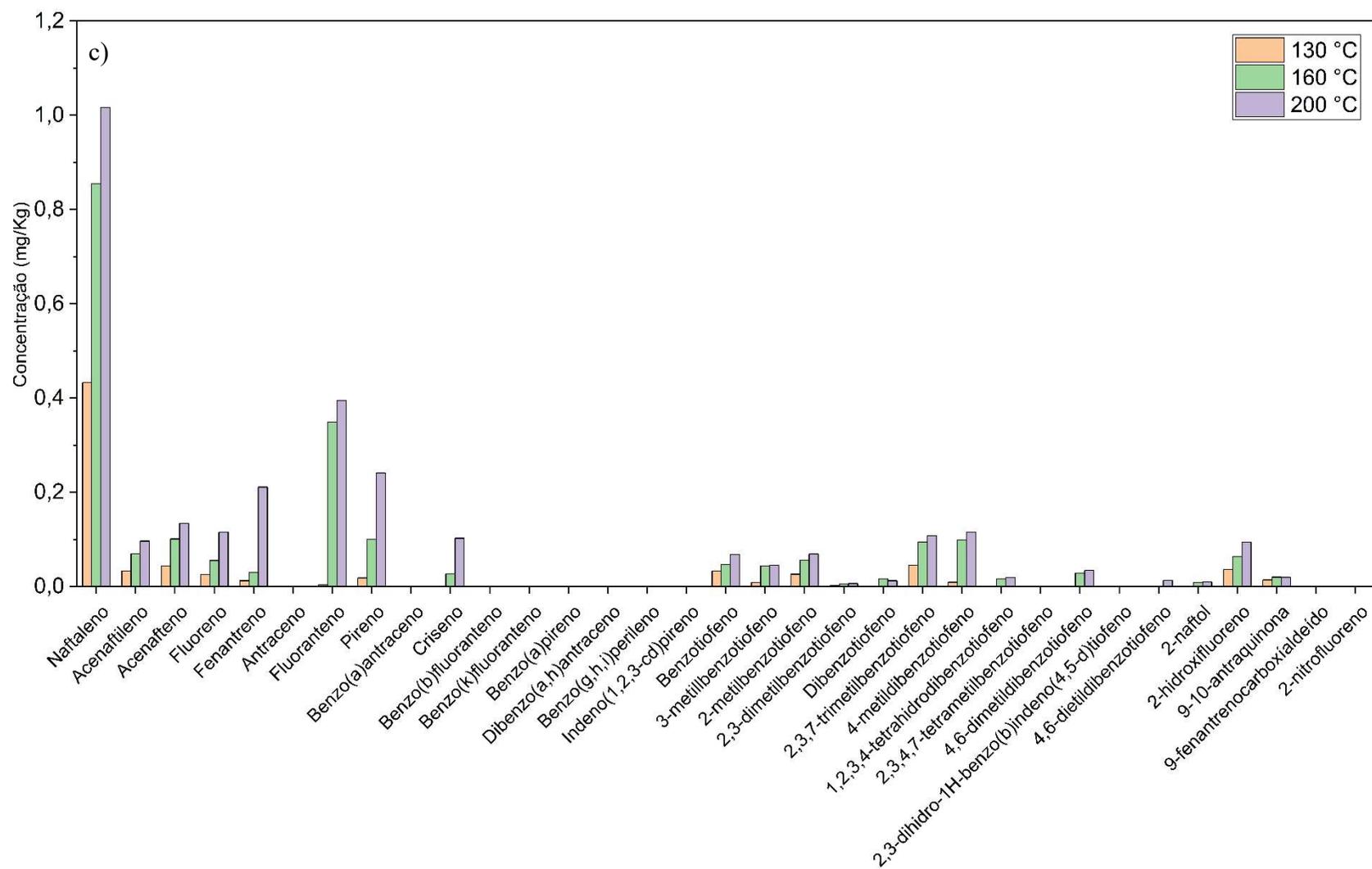
Fonte: Autora.

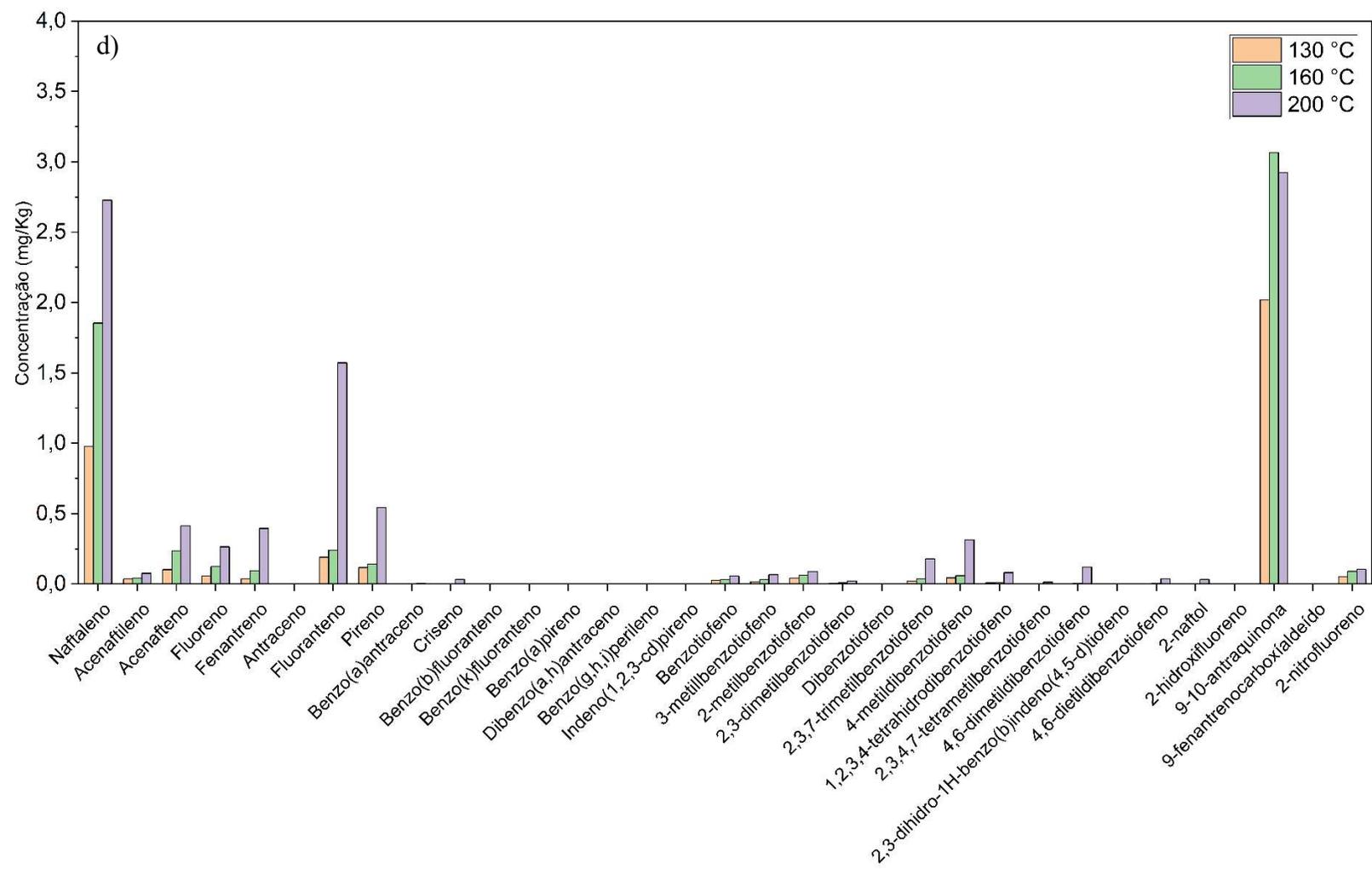
Além disso, a Figura 23 mostra de forma mais ampla a influência da temperatura na emissão para as quatro amostras nas temperaturas de 130 °C, 160 °C e 200 °C englobando as 4 classes de compostos monitorados. No entanto, optou-se por apresentar anteriormente também a Tabela 27, pois muitos compostos foram detectados, porém não quantificados, pelo fato de terem ficado abaixo do limite de quantificação, mas estão presentes nas amostras e a Figura 23 não nos possibilita visualizar essa informação relevante da análise das amostras.

Figura 23 - Concentrações dos compostos emitidos das 4 amostras de asfaltos: a) CAP 1; b) CAP 2; c) CAP 3; d) CAP 4 por HPLC-DAD









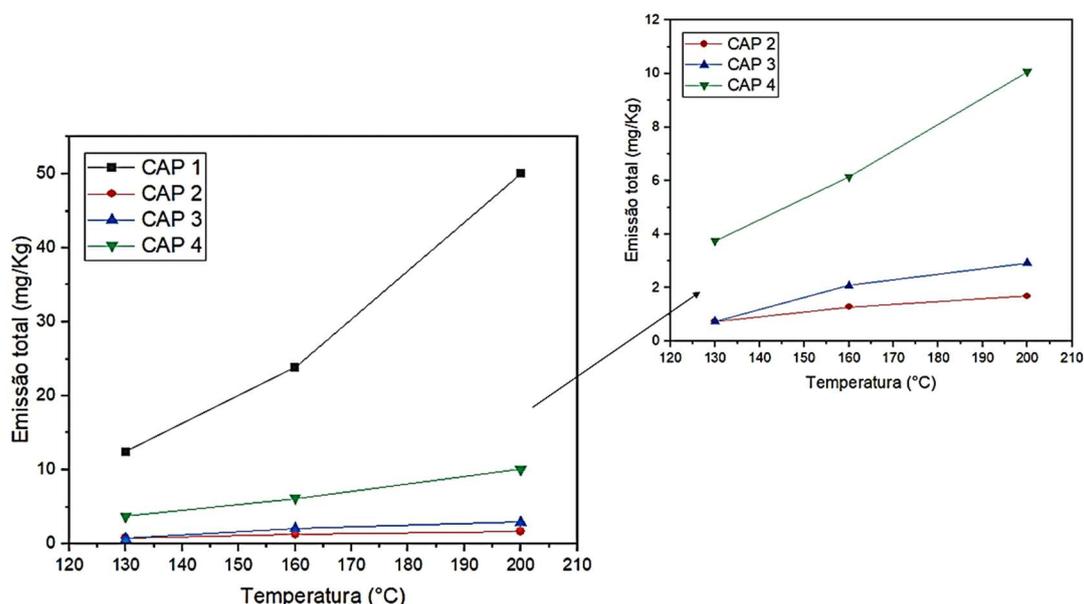
Várias observações podem ser feitas a partir dos dados obtidos, considerando também os compostos confirmados por espectrometria de massas:

- (1) Os tipos de compostos variam em fumos de asfalto gerados a partir de diferentes fontes de asfalto e a temperatura influenciou na composição e quantidade emitida. A 200 °C, o número total de compostos detectados para o CAP 1 foi de: 16 HPAs, 9 SHPAs e 3 OHPAs; CAP 2: 13 HPAs, 8 SHPAs e 4 OHPAs; CAP 3: 16 HPAs, 10 SHPAs e 3 OHPAs; CAP 4: 15 HPAs, 11 SHPAs, 2 OHPAs e 1 NHPA. A 160°C, o número total de compostos detectados das amostras de fumaça de cada ligante asfáltico permanece os mesmos que os emitidos a 200 °C. Já a 130 °C são para CAP 1: 16, 7 e 3; CAP 2: 13, 7 e 4; CAP 3: 16, 7, 3; CAP 4: 15, 9, 2 e 1; respectivamente. Isso implica que os potenciais perigosos dos fumos asfálticos são diferentes e específicos para o ligante asfáltico e dependentes da temperatura de aplicação do asfalto.
- (2) Mais tipos de compostos podem ser detectados a partir de fumos de asfalto gerados a 200 °C e 160°C em comparação com aqueles gerados a 130 °C. Considerando todas as amostras em análise, 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno e 4,6-dietildibenzotiofeno só podem ser detectados a partir de fumos gerados a partir de 160 °C. Assim, compostos de maior massa molecular são mais prováveis de serem gerados em temperaturas de aplicação mais altas.
- (3) Certos compostos são mais prevalentes do que os outros. Naftaleno e fluoranteno podem ser encontrados em altas concentrações em todas as amostras de fumos geradas a 130 °C, 160 °C e 200 °C. Os compostos como os HPAs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno, fluoranteno e pireno; os SHPAs benzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno, 3-metilbenzotiofeno, 2,3-dimetilbenzotiofeno e 4-metildibenzotiofeno. e os OHPA: 2-naftol foram emitidos em todas as temperaturas para todas as amostras. Assim, esses compostos parecem ser menos dependentes da fonte de ligante asfáltico do que os outros.
- (4) Alguns compostos parecem ser mais dependentes da origem de asfalto. Dentro os HPAs, o benzo(g,h,i)perileno encontra-se apenas no CAP 1 e no CAP 3; Já os SHPAs parecem ser ainda mais dependentes, em que encontra-se 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno somente no CAP 3 e no CAP 4, 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno no CAP 1 e no CAP 4, 4,6-dietildibenzotiofeno presente no CAP 3 e no CAP 4 e 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno apenas no

CAP 1. No conjunto dos OHPAs: 9-fenantrenocarboxialdeído presente no CAP 1 e no CAP 2. E o NHPA 2-nitrofluoreno foi detectado apenas no CAP 4.

Além disso, a Figura 24 apresenta a emissão total contabilizando todas as classes dos compostos emitidos nas quatro amostras investigadas, nas três temperaturas monitoradas.

Figura 24 - Emissão total dos CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4 nas três temperaturas monitoradas



Fonte: Autora.

Observa-se que as amostras apresentam perfis de emissão diferentes com relação ao aumento da temperatura, o que pode ser observado a partir da mudança nas declividades das retas na Figura 24. Para o CAP 1, a emissão total cresceu de 12,42mg/kg para 23,84 mg/kg quando a temperatura mudou de 130 °C para 160 °C, com uma taxa de aumento de 92%. Em comparação, a emissão total cresceu de 23,84 mg/kg para 50,04 mg/kg quando a temperatura passou de 160 °C para 200 °C, com uma taxa de aumento de 109,90%. Assim, podemos observar que houve um aumento significativo das emissões entre as temperaturas de emissão de 130 °C e 160 °C, em que há acréscimo de temperatura de 30 °C. Porém, partindo-se de 160 °C para 200 °C, ou seja, acréscimo de temperatura de 40 °C há um acréscimo ainda mais significativo nas emissões.

Já para o CAP 3 há uma variação bem mais expressiva quando se compara estas duas faixas de temperatura. A emissão total cresceu de 0,74 mg/kg para 2,09 mg/kg

quando a temperatura mudou de 130 °C para 160 °C, com uma taxa de aumento de 180,21%. Em comparação, a emissão total cresceu de 2,09 mg/kg para 2,93 mg/kg quando a temperatura passou de 160 °C para 200 °C, com uma taxa de aumento de 40,31%. Comportamento semelhante aconteceu com o CAP 2 em que a emissão total cresceu de 0,75 mg/kg para 1,29 mg/kg quando a temperatura mudou de 130 °C para 160 °C, com uma taxa de aumento de 71,82%. Em comparação, a emissão total cresceu de 1,29 mg/kg para 1,69 mg/kg quando a temperatura passou de 160 °C para 200 °C, com uma taxa de aumento de 31,20%. Deste modo, parece que há uma contribuição maior da retirada dos compostos da matriz asfáltica até a temperatura de 160 °C e que posteriormente, mesmo com maior fornecimento de calor não há um aumento significativo de emissão de compostos para o ambiente.

O fenômeno de estabilização observado nas emissões totais nas temperaturas de 160 °C a 200°C, também foi constatado nos estudos de Khare et al. (2020) em que na geração de fumos de asfalto englobando a faixa de temperatura de 40 °C a 200 °C, observou mudanças proporcionalmente menores nas emissões em temperaturas mais altas do seu estudo (140 °C a 200 °C) em comparação com temperaturas mais baixas (40 °C a 140 °C). Este mesmo autor constatou ainda que as mudanças com a temperatura eram dependentes do composto. Deste modo, através de um estudo dos coeficientes de difusão dos compostos, o autor observou que a estabilização das emissões totais em temperaturas mais altas pode ser influenciada pela diminuição das limitações de transporte de massa interna porque os coeficientes de difusão mostraram mudanças relativamente pequenas em temperaturas mais altas em comparação com temperaturas mais baixas.

Além disso, sabe-se que a uma dada temperatura, a quantidade de compostos disponível em uma determinada massa de asfalto não é infinita e esgota com o tempo (GAUDEFROY, 2010). Deste modo, uma hipótese que pode ser elencada é que mesmo fornecendo mais energia ao sistema, ou seja, aumentando-se a temperatura de geração dos fumos de 160 °C para 200 °C, não se verifica um aumento significativo na quantidade emitida pois com as condições impostas a 160 °C já se atingiu o limite de concentração dos compostos naquela massa de asfalto. No entanto, vale ressaltar que este fato é dependente da amostra, visto que este fenômeno de estabilização não é observado para o CAP 1.

Autelitano; Bianchi; Giuliani, (2017) realizou uma investigação em laboratório nas temperaturas de 90 °C, 110 °C, 130 °C, 160 °C e 200 °C, baseada em cromatografia gasosa *headspace*-espectrometria de massa (HS-GC/MS) e fotoionização (PID), que teve

como objetivo avaliar o teor de COVs e HPAs nas emissões asfálticas do ligante puro e a contribuição da adição de cera como redutor da temperatura de aplicação e supressor de fumaça. Em seu estudo, alguns compostos também não apresentaram diferença significativa de emissão quando as temperaturas de 160 °C e 200 °C foram utilizadas. Naftaleno apresentou um aumento de apenas 23% na faixa de temperatura de 160 °C a 200 °C, enquanto na faixa de 130 °C a 160 °C teve um aumento expressivo de 378%. Ainda para o composto trimetiltiofeno houve um ínfimo aumento de 3,13% quando se aumentou a temperatura de 160 °C para 200 °C para as emissões asfálticas.

Ainda, o CAP 4 apresenta um comportamento diferente das amostras já citadas, em que a taxa de acréscimo de emissão foi de 63,80 e 63,90%, quando aumentou-se as temperaturas de 130 °C a 160 °C e de 160 °C a 200 °C, respectivamente. Assim, a emissão total cresceu de 3,75 mg/kg para 6,14 mg/kg quando a temperatura mudou de 130 °C para 160 °C. E a emissão total cresceu de 6,14 mg/kg para 10,07 mg/kg quando a temperatura passou de 160 °C para 200 °C. Deste modo, para esta matriz asfáltica a taxa de aumento se mantém constante com o acréscimo de temperatura de 30 e posteriormente mais 40 °C na geração de fumos.

Deste modo, pode-se constatar que as porcentagens de emissão total se modificam quando se altera a fonte de asfalto, não seguindo uma tendência coletiva, o que indica que as características específicas desta matriz facilitam ou dificultam o desprendimento dos compostos ou que determinados compostos não estejam mesmo presentes na matriz asfáltica. Portanto, assim como a temperatura a fonte da matriz asfáltica tem forte influência nas emissões.

No entanto, alguns autores como Riley (2004), tentaram estabelecer padrões de aumento de emissão de acordo com determinado aumento fixo de temperatura. Este autor afirma como um guia aproximado que a quantidade de fumaça emitida a partir do asfalto dobra para cada aumento de 10 °C – 15 °C na temperatura. Isso também é consistente com os resultados de Hugener; Emmenegger; Mattrel (2010) em seu estudo de laboratório para investigar emissões da reciclagem a quente de pavimentos asfálticos contendo alcatrão, em que as emissões de Benza(a)pireno dobraram com um aumento de temperatura de aproximadamente 12 °C. No estudo de Lange; Stroup-Gardiner (2007) as emissões de alguns HPAs (naftaleno, 2-metilnaftaleno, fluoreno e acenafteno) aumentaram em até duas ordens de magnitude quando as temperaturas aumentaram de 150 °C para 170 °C, porém também apenas para algumas amostras de asfalto.

De fato, com um aumento de 30 °C em nossas análises, alguns compostos como os HPAs antraceno, fluoranteno e pireno e os SHPA's 2,3-dimetilbenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno e 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno no CAP 1 apresentam um acréscimo de aproximadamente 200% na quantidade emitida. No entanto, no presente estudo a maioria dos compostos não seguem este perfil. O mesmo aconteceu no trabalho de Hugener; Emmenegger; Mattrel (2010) em que a dependência da temperatura no somatório dos 16 HPAs apresenta um aumento quase linear e apenas modesto com a temperatura, não seguindo o padrão estabelecido.

Hugener; Emmenegger; Mattrel, (2007) verificou que o aumento da temperatura tem mais influência para os compostos de alta massa molecular. Ou seja, a concentração emitida parece aumentar mais significativamente para os compostos de alta massa molecular. No estudo, detectou que as emissões HPAs de baixa volatilidade dobraram com um aumento de temperatura de 12 °C. No entanto, as quantidades emitidas por HPAs de 2 e 3 anéis, aumentaram apenas cerca de 25% no mesmo intervalo de temperatura. No entanto, os nossos dados também não seguem este perfil. Estas variações em relação a dependência da temperatura e da fonte do asfalto demonstram a dificuldade em encontrar parâmetros que consigam descrever comportamentos comuns entre as emissões asfálticas.

No entanto, verificou-se que a variação de temperatura, mais especificamente a porcentagem de aumento com o acréscimo da temperatura teve efeitos distintos na distribuição da volatilidade das emissões para cada composto. Deste modo, constatou-se que as mudanças com a temperatura parecem ser dependentes do composto. Assim, para tentar relacionar e agrupar compostos com características semelhantes, principalmente em relação as suas massas moleculares, fez uma análise de Correlação de Pearson para os resultados obtidos para cada amostra.

Através da análise de Correlação de Pearson, a qual mede a relação estatística entre duas variáveis contínuas, em um intervalo de valores de +1 a -1, sendo que o valor de 0 indica que não há associação entre as duas variáveis. Um valor maior que 0 indica uma associação positiva, isto é, à medida que o valor de uma variável aumenta, o mesmo acontece com o valor da outra variável. Um valor menor que 0 indica uma associação negativa, isto é, à medida que o valor de uma variável aumenta, o valor da outra diminui.

Deste modo, na Figura 25, apresenta-se uma análise de correlação entre os compostos para o CAP 1, de modo a verificar se as diferentes temperaturas, ocasionam efeitos similares de geração de fumos entre os compostos. A análise de correlação de Pearson para as demais amostras consta no Anexo D.

Figura 25 - Matriz de Correlações de Pearson para os compostos do CAP 1 com base nas emissões em diferentes temperaturas

	Naf	Acj	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pir	B(a)Ant	Chr	B(b)Flu	B(k)Flu	B(a)Pir	DB(a,h)Ant	B(g,h,i)Per	Ind(1,2,3-cd)Pir	BT	3-MeBT	2-MeBT	2,3-DiMe-BT	DBT	2,3,7-TriMeBT	4-MeDBT	1,2,3,4-THDBT	2,3,4,7-TMeBT	4,6-DiMeDBT	2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T	4,6-DiEtBT	2-OHN	2-OHFI	9-10-AQ	9-FC	2-NFI			
Naf	1,00																																			
Acj	0,84	1,00																																		
Ace	0,87	0,999	1,00																																	
Fl	0,94	0,98	0,99	1,00																																
Phe	0,82	1,00	0,996	0,97	1,00																															
Ant	0,83	1,00	0,997	0,97	1,00	1,00																														
Flu	0,88	0,997	1,00	0,99	0,99	0,995	1,00																													
Pir	0,83	1,00	0,997	0,97	1,00	1,00	0,99	1,00																												
B(a)Ant	0,73	0,996	0,99	0,96	0,999	0,998	0,99	0,998	1,00																											
Chr	0,83	1,00	0,997	0,97	1,00	1,00	0,99	1,00	0,998	1,00																										
B(b)Flu	0,74	0,99	0,98	0,93	0,99	0,99	0,97	0,99	0,997	0,99	1,00																									
B(k)Flu	0,74	0,99	0,98	0,93	0,99	0,99	0,97	0,99	0,997	0,99	1,00	1,00																								
B(a)Pir	0,74	0,99	0,98	0,93	0,99	0,99	0,97	0,99	0,997	0,99	1,00	1,00	1,00																							
DB(a,h)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																						
B(g,h,i)Per	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																					
Ind(1,2,3-cd)Pir	0,74	0,99	0,98	0,93	0,99	0,99	0,97	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	1,00																				
BT	0,98	0,93	0,95	0,99	0,92	0,92	0,96	0,92	0,89	0,92	0,86	0,86	0,86	0,00	0,00	0,86	1,00																			
3-MeBT	0,96	0,96	0,97	0,997	0,95	0,95	0,98	0,95	0,93	0,95	0,90	0,90	0,90	0,00	0,00	0,90	0,996	1,00																		
2-MeBT	0,996	0,89	0,91	0,96	0,87	0,88	0,92	0,87	0,84	0,87	0,80	0,80	0,80	0,00	0,00	0,80	0,99	0,98	1,00																	
2,3-DiMe-BT	1,00	0,86	0,89	0,95	0,85	0,85	0,90	0,85	0,82	0,85	0,77	0,77	0,77	0,00	0,00	0,77	0,99	0,97	0,999	1,00																
DBT	0,99	0,92	0,94	0,98	0,90	0,91	0,95	0,91	0,88	0,91	0,84	0,84	0,84	0,00	0,00	0,84	1,00	0,99	0,997	0,99	1,00															
2,3,7-TriMeBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00														
4-MeDBT	0,97	0,69	0,72	0,82	0,66	0,67	0,74	0,67	0,62	0,66	0,55	0,55	0,55	0,00	0,00	0,55	0,91	0,86	0,94	0,96	0,92	0,00	1,00													
1,2,3,4-THDBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00											
2,3,4,7-TMeBT	0,88	0,997	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	0,97	0,97	0,97	0,00	0,00	0,97	0,96	0,98	0,92	0,90	0,95	0,00	0,74	0,00	1,00											
4,6-DiMeDBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00										
2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T	0,86	1,00	1,00	0,99	0,997	0,998	1,00	0,998	0,99	0,998	0,98	0,98	0,98	0,00	0,00	0,98	0,94	0,97	0,90	0,88	0,93	0,00	0,71	0,00	1,00	0,00	1,00									
4,6-DiEtBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00								
2-OHN	0,97	0,69	0,73	0,83	0,67	0,68	0,75	0,68	0,63	0,67	0,56	0,56	0,56	0,00	0,00	0,56	0,91	0,87	0,95	0,96	0,92	0,00	1,00	0,00	0,75	0,00	0,72	0,00	1,00							
2-OHFI	0,99	0,91	0,93	0,98	0,89	0,90	0,94	0,90	0,87	0,90	0,83	0,83	0,83	0,00	0,00	0,83	0,999	0,99	0,999	0,995	1,00	0,00	0,93	0,00	0,94	0,00	0,92	0,00	0,93	1,00						
9-10-AQ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00			
9-FC	0,98	0,93	0,95	0,99	0,92	0,92	0,96	0,92	0,90	0,92	0,86	0,86	0,86	0,00	0,00	0,86	1,00	0,996	0,99	0,99	1,00	0,00	0,90	0,00	0,96	0,00	0,94	0,00	0,91	0,998	0,00	1,00				
2-NFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00		

Fonte: Autora.

Através da Figura 25, referente ao CAP 1, é possível verificar correlações perfeitas (valor igual a 1) entre indeno(1,2,3-cd)pireno, e os seguintes compostos: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno. Também, verifica-se este comportamento do acenaftileno com fenantreno, antraceno, pireno e criseno; acenafteno com fluoreno; fenantreno com antraceno, pireno e criseno; antraceno com pireno e criseno. Também, como para a relação entre benzo(a)pireno e os seguintes compostos: benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. E também benzo(k)fluoranteno com benzo(b)fluoranteno.

Dentre os SHPAs que apresentam correlações perfeitas entre si podemos citar: dibenzotiofeno com benzotiofeno; 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno com 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno. Ainda pode-se observar correlações perfeitas entre HPAs e SHPAs como 2,3-dimetilbenzotiofeno com naftaleno; 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno com acenafteno e fluoranteno; 2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno com acenaftileno, acenafteno e fluoranteno. Também pode-se observar correlações perfeitas entre OHPAs e SHPAs, como 2-naftol com 4-metildibenzotiofeno; 2-hidroxifluoreno com dibenzotiofeno e também 9-feantrenocarboxialdeído com benzotiofeno e dibenzotiofeno.

Essa relação indica que a verificação do aumento de concentrações emitidas destes compostos, refletem em aumentos linearmente perfeitos e positivos entre eles. Ressalta-se também, que correlações fortes e positivas são verificadas para a grande maior parte dos compostos. Ainda se ressalta as fortes correlações entre os compostos de baixa massa molecular. Este fato, pode embasar definições de que compostos de baixa massa molecular aumentam suas emissões proporcionalmente entre si.

Também, pode se verificar que essa correlação é reduzida para alguns compostos, apresentando correlação moderada positiva para compostos como o Naftaleno com os seguintes compostos: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno. Assim como as correlações entre os SHPAs 2-metilbenzotiofeno e 2,3-dimetilbenzotiofeno com os HPAs benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno. Este resultado da análise, pode embasar definições de que compostos de baixa e de alta massa molecular não aumentam suas emissões proporcionalmente. Já as emissões de compostos de alta massa molecular estão relacionadas. Além disso, vale ressaltar o comportamento do 4-metildibenzotiofeno e do 2-naftol que demonstram correlação moderada positiva com a grande maioria dos compostos.

Como conclusão deste tópico envolvendo a temperatura, salienta-se que essa diferença significativa nas quantidades emitidas de acordo com as temperaturas utilizadas torna evidente que as emissões podem ser controladas através da temperatura de aplicação do asfalto. Sabe-se de acordo com a literatura que o asfalto de mistura quente tradicional (HMA) é geralmente produzido a uma temperatura acima de 160 °C, enquanto o asfalto de mistura morna (WMA) pode reduzir a temperatura em 30 °C – 40 °C (DINIS-ALMEIDA; AFONSO, 2015; YANG et al., 2019). Portanto, pode-se esperar que a emissão possa ser bastante diminuída quando a temperatura de aplicação for reduzida. De fato, se analisarmos os dados de emissão obtidos neste estudo, podemos concluir que uma redução em 30 °C da temperatura de aplicação dos asfaltos em análise (130 °C a 160 °C), reduziriam em 92%, 71,82%, 180,21% e 63,80%, para os CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4, respectivamente, considerando os compostos quantificados por este estudo.

De fato, estudos já realizados por Capitão; Picado-santos; Martinho (2012), confirmaram uma redução de emissões de 50% para COVs e HPAs em fumos de asfalto usando a tecnologia de mistura morna (WMA). O estudo realizado por Autelitano; Bianchi; Giuliani (2017) que avaliou o teor de COVs e HPAs nas emissões asfálticas com e sem adição de cera ao ligante, verificou uma redução pela metade nas emissões totais como resultado da redução da temperatura de 160 °C para 130 °C.

4.3.5 Influência do aditivo SBS na massa de asfalto

Conforme exposto anteriormente, a redução das emissões pode ser atribuída às temperaturas mais baixas de aplicação do asfalto. Contudo, alguns aditivos também estão sendo estudados para agir como supressores de emissões de fumos de asfalto. Conforme relatado por Cui et al. (2015), o efeito supressor do aditivo SBS em diferentes proporções, demonstrou que este tem um efeito significativo de supressão de fumos, em que a adição de 4% de SBS à massa de asfalto, ocasiona uma taxa de redução das emissões de HPAs que pode chegar a 25,6%. No trabalho de Qian; Wang (2012) o SBS teve um efeito de supressão de fumos semelhante a Cui et al. (2015), onde quando adicionado 3% do aditivo, a fumaça do asfalto reduziu em 19,2%. Os resultados de Lei et al. (2018) também indicaram que a adição do modificador SBS pode reduzir a emissão dos COVs.

Conforme já mencionado, o CAP 4 analisado neste estudo é modificado pela adição de polímero SBS em quantidade não conhecida. Ademais, a matriz asfáltica não modificada não está disponível para ensaios comparativos. Deste modo, sabendo-se que

o total emitido com a presença do supressor é de 3,75; 6,14 e 10,07 mg/kg para as temperaturas de 130 °C, 160 °C e 200 °C, respectivamente. Fez-se uma estimativa, segundo dados da literatura (CUI et al., 2015; QIAN; WANG, 2012), de que a presença deste polímero nesta massa de asfalto estaria acarretando em uma redução de aproximadamente 20% nas emissões. E assim inferiu-se que sem a adição do supressor, as emissões pudessem ser de 4,50; 7,37 e 12,08 mg/kg para 130 °C, 160 °C e 200 °C, respectivamente.

Sabe-se que a fonte de asfalto aditivada é oriunda da mesma refinaria que o CAP 3, no entanto não se pode relacioná-las pois os laudos das amostras foram emitidos em 2010 para o CAP 4 e 2016 para o CAP 3, ou seja, não são amostras de um mesmo lote. No entanto, acredita-se ser relevante este levantamento da literatura utilizado como base comparativa.

Ainda, apesar de a adição de SBS à massa de asfalto reduzir as emissões em aproximadamente 20% (CUI et al., 2015), esta adição tem como consequência um aumento do ponto de fusão, assim como, viscosidades mais elevadas. De fato, os CAP 1, CAP 2 e CAP 3 apresentam viscosidade Brookfield, (135 °C, SP 21, 20 RPM, cP, mín) de 302, 300 e 335 cp respectivamente, enquanto o CAP 4 modificado com SBS apresenta viscosidade de 918 cp, ou seja, este CAP acaba apresentando uma viscosidade mais elevada, dificultando a aplicação. Portanto, para que se atinjam as viscosidades ideais de manuseio, esta modificação das características físico-químicas do asfalto, gera a necessidade de utilização de temperaturas mais elevadas (177 °C) na aplicação do asfalto. Assim, este fato ocasiona um maior lançamento de fumos de asfalto no ambiente devido a elevação da temperatura de aplicação (RODRIGUES, 2020).

Pesquisas já foram desenvolvidas com o intuito de utilizar asfalto modificados com SBS combinados com a tecnologia de asfalto de mistura morna (WMA) para criar um asfalto mais sustentável e ecologicamente correto. Assim, obtendo um asfalto modificado com polímero, mas que possa ser aplicado a temperaturas mais baixas sem comprometer as propriedades desejadas no pavimento asfáltico. Além disso, reduzir as temperaturas de aplicação do asfalto através de WMA também auxilia no retardamento do envelhecimento do pavimento asfáltico (KIM, 2010).

Através dos dados obtidos e análises realizadas, pode-se concluir então que uma menor temperatura de aplicação para o asfalto é um dos fatores mais importantes para a redução de emissões. Pois, quanto mais alta a temperatura, maior a energia cinética molecular, e mais compostos voláteis são emitidas do asfalto (XUYA et al., 2011). Além

disso, também pôde-se obter informações de que a fonte da matriz asfáltica tem grande potencial quali e quantitativo nas emissões. Assim, para adentrar neste tópico, o próximo item trata da influência da origem do asfalto na emissão dos compostos.

4.3.6 Influência da origem do asfalto na emissão dos compostos

Conforme exposto anteriormente, as emissões das quatro amostras de asfalto, mostraram-se significativamente diferentes tanto qualitativamente, mas principalmente quantitativamente. Segundo Yang et al. (2019), existem dois atributos possíveis para isso: um é a fonte de asfalto e o outro são os aditivos/diluentes. De fato, o asfalto de diferentes fontes pode ter diferença na composição química e na concentração das espécies químicas, e como consequência há diferentes níveis de emissão. Além disso, às vezes são inseridos aditivos extras ao asfalto para amolecê-lo ou endurecê-lo, de modo que ele possa atender ao requisito de grau de desempenho.

A incorporação de aditivos ao asfalto, impacta diretamente no valor de grau de penetração da matriz asfáltica. Um valor de penetração mais alto e um ponto de amolecimento menor entre as matrizes, ocasiona níveis de emissão mais elevados, tendo em vista que seus componentes químicos podem se desprender da matriz asfáltica com maior facilidade, principalmente em alta temperatura (LEI et al., 2018). No entanto, as amostras analisadas apresentam características físicas muito próximas. Os CAP 1, CAP 2 e CAP 3 apresentam graus de penetração semelhantes, sendo 55, 61 e 57 mm respectivamente. Mesmo o CAP 4, com adição de SBS apresenta grau de penetração próximo aos demais (58 mm). Deste modo, os diferentes níveis de emissão das amostras, possivelmente não seja resultado dos aditivos que foram acrescentados no asfalto. No entanto, o CAP 1 passa por corrente de refino (utilização de um diluente) para ajuste da consistência, de modo a se enquadrar nas especificações. O que pode vir a explicar a maior geração de fumos oriundo deste asfalto, quando comparada as demais amostras em estudo. Contudo, a diferença entre os níveis de emissão das amostras possivelmente também está associada a fonte do petróleo bruto.

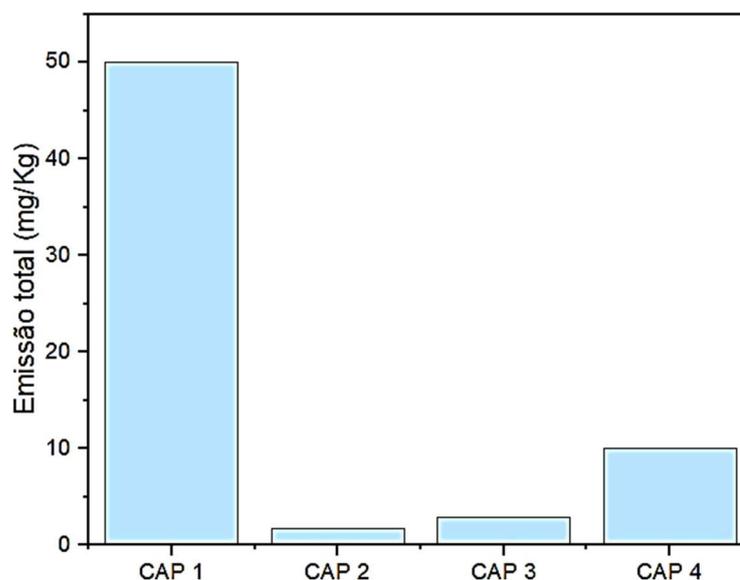
Deste modo, os resultados desta pesquisa sugerem que os estudos envolvendo monitoramento da composição das emissões asfálticas, precisam considerar variações na quantidade e composição dos fumos de asfalto causados pelo processo de produção, temperatura de aplicação e também pela origem do asfalto. Caso contrário, a quantidade, os componentes químicos e os potenciais perigosos dos fumos de asfalto de diferentes

estudos podem não ser comparáveis. No entanto, a fonte de asfalto é uma característica um tanto mais complexa de ser comparada. Dificilmente sabe-se as origens do petróleo *in natura*, e por vezes o produto asfalto é derivado de uma combinação de petróleos oriundos de diferentes localizações.

No estudo realizado por Gasthauer; Maze (2008) em que os autores desenvolveram um dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto, conectado a um GC/MS, e identificaram COVs do asfalto, os autores também sugerem que a emissão de compostos em concentrações distintas dentre as amostras analisadas, pode ser explicada pelo fato de que a composição química dos vapores de asfalto varia e depende de fontes de petróleo bruto. Mo et al. (2019), no seu trabalho em que também desenvolveu um sistema de geração e coleta de fumos de asfalto onde os componentes químicos das amostras foram identificados por GC/MS, afirmou que os potenciais perigosos dos fumos de asfalto variam com a fonte de asfalto e que a concentração de um asfalto pode ser várias vezes maior do que a de outro.

A Figura 26 demonstra a variabilidade na concentração total dos fumos emitidos quando comparadas as quatro amostras em estudo. Isso implica que os potenciais perigosos dos vapores de asfalto são diferentes e específicos para cada matriz asfáltica.

Figura 26 - Emissão total a 200 °C do CAP 1, CAP 2, CAP 3 e CAP 4



Fonte: Autora.

Os resultados dos perfis de emissão podem ser usados como uma orientação geral na seleção do asfalto a ser utilizado na pavimentação de estradas, de forma que a exposição dos trabalhadores a compostos perigosos possa ser reduzida. Em que, os asfaltos que apresentarem maiores índices de emissões possam ser direcionados a adição de agentes redutores de emissão para sua subsequente aplicação.

Vale ressaltar que em função da variabilidade de amostras, essa conclusão está limitada as características das amostras utilizadas neste trabalho, onde possivelmente as amostras não seguirão uma padronização, justamente em função da origem do petróleo utilizado para a obtenção do asfalto.

4.3.7 Análise crítica das emissões

A comparação de resultados entre estudos de emissão do asfalto é difícil, pois depende da matriz e temperatura de aquecimento do asfalto, do sistema utilizado para a geração e a maneira da coleta dos fumos, assim como os métodos de análise. Com cautela, os nossos resultados de emissões dos HPAs do CAP 2 e do CAP 3 foram semelhantes aos de Possebon et al. (2018), Rasoulzadeh et al. (2011), Cravo et al. (2010) e Nilsson et al. (2018), mas foram até 130 ordens de magnitudes superiores em comparação com os resultados de Zanetti et al. (2014) e cerca de 190 vezes maiores do que os resultados de Xiu et al. (2020). Em oposição, foram até cerca de 4000 vezes inferiores do que os resultados de Vu-duc; Huynh; Binet (2007).

No estudo de Possebon et al. (2018) que também estudaram um ligante asfáltico brasileiro, com grau de penetração 50/70, os autores utilizaram um dispositivo de extração e coleta para geração dos fumos de asfalto muito similar ao deste estudo. Além disso, a geração de fumos foi realizada a 152,5 °C, temperatura próxima a de 160 °C utilizada neste trabalho. E a coleta dos fumos também foi realizada com solvente absorvedor acetonitrila. De fato, a proximidade das características físicas das amostras, assim como a temperatura de emissão, e do sistema de geração e coleta pode ser responsável pelos resultados similares entre os estudos. Todos os HPAs detectados no estudo de Possebon et al. (2018) também foram detectados no presente estudo.

No estudo realizado por Cravo et al., (2010) oito amostras também de asfalto brasileiro, com mesmo grau de penetração (50/70) das amostras deste estudo, foram avaliadas quanto as emissões de HPAs. Neste trabalho, foi utilizado um forno equipado com uma placa de aquecimento, onde uma bandeja com uma fina película de asfalto é

aquecida a uma temperatura 180 °C (intermediária entre 160 °C e 200 °C). A coleta dos fumos foi realizada por filtro de material particulado e por tubo adsorvente contendo sílica. Os HPAs coletados eram posteriormente recolhidos em acetona. Em que pese todas essas diferenças experimentais, os resultados encontrados foram similares aos do presente estudo.

Outro estudo em que se obteve resultados similares com este trabalho foi o de Nilsson et al. (2018) que avaliou a emissão de um asfalto com grau de penetração 70/100 com e sem modificação por borracha, em duas temperaturas de emissão próximas a utilizada neste trabalho (140 °C e 160 °C). As emissões foram geradas em um equipamento selado, com agitação, com vapores sendo coletados por filtro de membrana de politetrafluoretileno e tubo adsorvente com XAD-2. Rasoulzadeh et al. (2011), forneceu um estudo que também apresentou resultados próximos aos obtidos neste estudo. Realizou as emissões do asfalto com grau de penetração 60/70 e este mesmo asfalto modificado por látex pós-consumo. Para geração das emissões, utilizou um equipamento de geração de fumos em laboratório que consiste em uma câmara de reação metálica de fundo redondo. As emissões foram produzidas a 180 °C, próxima deste estudo e com agitação. Também diferentemente deste trabalho as partículas e os vapores emitidos foram coletados separadamente por meio de filtros PTFE e tubos adsorventes de XAD-2, respectivamente.

Em relação às emissões envolvendo SHPAs, não há muitos estudos que relataram a presença de SHPAs nas emissões de asfalto. McCarthy et al. (1999) compararam fumos de asfalto gerados em campo e laboratório, e em ambos os casos, relataram a predominância de benzotiofenos. Reinke et al. (2000) encontraram maiores concentrações de SHPAs de baixa massa molecular nos fumos de asfalto. Khare et al. (2020) que avaliou emissões oriundas de materiais à base de asfalto em áreas urbanas, em condições típicas de temperatura do sol, simulando diferentes estágios do ciclo de vida (armazenamento, pavimentação e uso), encontrou benzotiofenos e dibenzotiofenos. Gasthauer; Maze (2008) identificou os compostos benzotiofeno 2-etil - 7-metil e metildibenzotiofeno através de um sistema de geração e análise de fumos de asfalto. Autelitano; Bianchi; Giuliani (2017) que realizaram análise de SHPAs em fumos de asfalto via headspace, também encontraram metil e dimetilbenzotiofenos, metil e dimetildibenzotiofenos, assim como metilnaftotiofenos. Dentre os SHPAs detectados no presente estudo, o benzotiofeno é um dos compostos mais comumente encontrado nas

emissões asfálticas, com concentração relatada variando de 0,12 (WALTER; KNECHT, 2007) a 1 mg/kg (MCCARTHY et al., 1999).

Já em relação aos compostos policíclicos aromáticos oxigenados e nitrogenados ainda menos informações são encontradas nos estudos de emissões asfálticas. Gasthauer; Maze (2008) identificou dois compostos oxigenados em fumos de asfalto, sendo eles, a acetofenona e a 1-indanona. Yassaa et al., (2001) estudaram a composição do material particulado atmosférico coletado em Bab-Ezzouar (Argel) e observaram a forte influência das emissões da usina de asfalto, onde relataram a presença 2-nitroflouranteno.

Em complemento as comparações já realizadas entre os resultados apresentados anteriormente, também foi efetuada uma tentativa de comparação entre as metodologias utilizadas para a geração dos fumos de asfalto pelos trabalhos encontrados na literatura. Contudo, devido principalmente as diferenças entre as matrizes das amostras e a grande variabilidade das condições experimentais, não foi possível estabelecer outras relações entre as metodologias que fornecessem respostas conclusivas quanto a variabilidade quanti e qualitativa das emissões.

Fazendo uma análise dos perfis de emissão dos compostos relacionando as quatro classes HPAs, SHPAs, OHPAs e NHPAs em diferentes temperaturas (Figura 27) percebe-se a forte predominância dos HPAs nas emissões. Seguida dos SHPAs e OHPAs para os CAP 1, CAP 2 e CAP 3, não havendo a presença de NHPAs nestas matrizes asfálticas. O CAP 4 apresenta um comportamento um pouco diferente dos demais. Sendo igualmente dominante a emissão dos HPAs, no entanto, para esta amostra os OHPAs predominam em relação aos SHPAs. Ainda, há a contribuição de NHPAs nas emissões desta amostra.

Para uma melhor visualização da contribuição de cada composto neste resultado de predominância nas emissões elaborou-se a Tabela 28, em que se consegue ter um parâmetro visual de contribuição de cada composto na emissão total para cada amostra e nas três temperaturas de aquecimento da massa asfáltica.

Figura 27 - Perfis de emissão dos HPAs e seus derivados em diferentes temperaturas: a) CAP 1; b) CAP 2; c) CAP 3; d) CAP 4

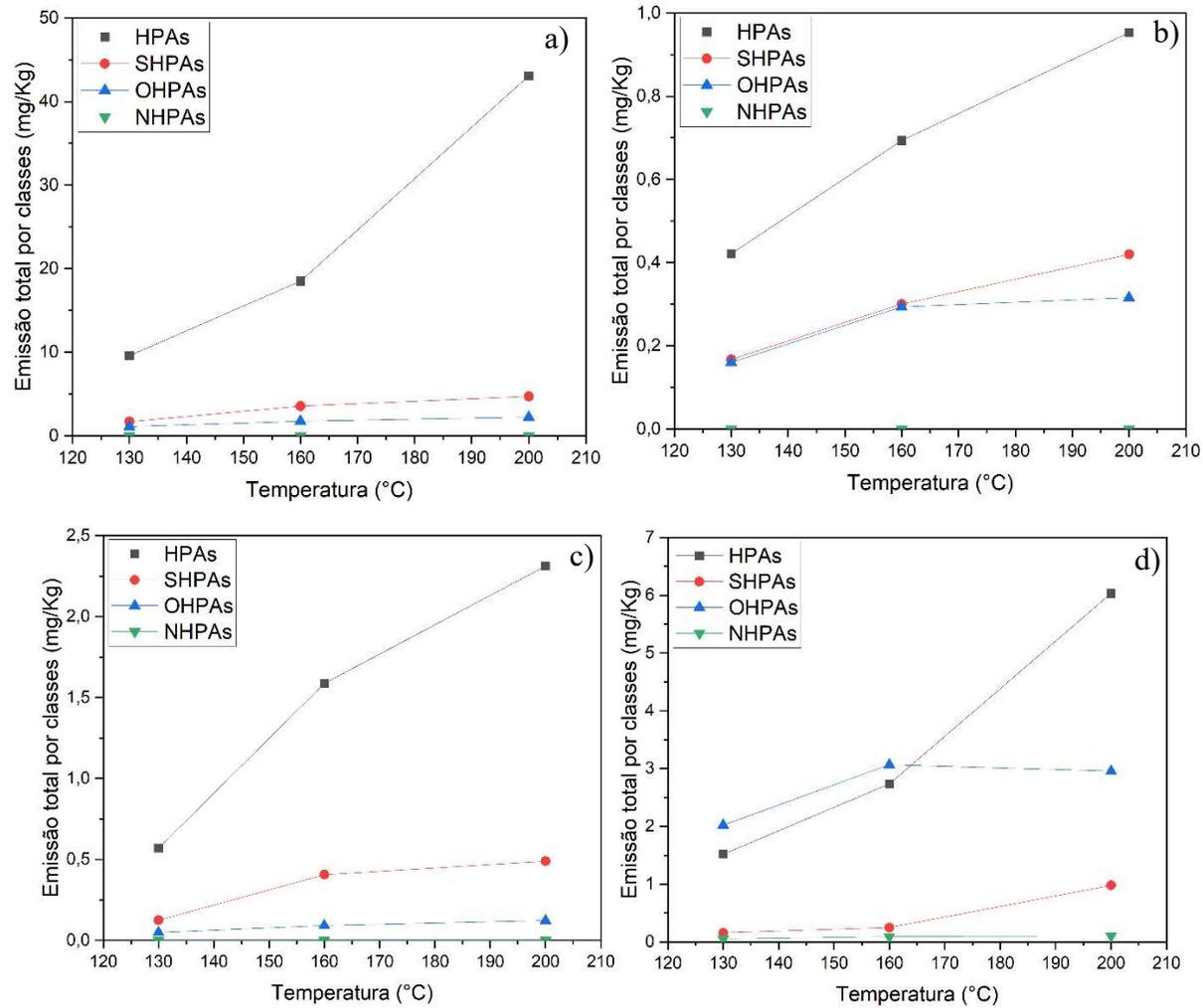


Tabela 28 - Análise de predominância dos compostos, oriundos das diferentes refinarias em diferentes temperaturas de geração de fumos

(continua)

Classe	Composto	Temperatura de 130 °C				Temperatura de 160 °C				Temperatura de 200 °C			
		CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
HPAs	Naftaleno	40,0%	23,1%	58,3%	26,1%	33,5%	17,7%	41,0%	30,2%	18,7%	17,6%	34,8%	27,1%
	Acenaftileno	3,1%	7,5%	4,4%	0,9%	2,0%	4,9%	3,4%	0,7%	1,8%	6,2%	3,3%	0,8%
	Acenafteno	8,2%	7,9%	5,8%	2,7%	5,8%	8,2%	4,8%	3,9%	5,2%	8,4%	4,6%	4,1%
	Fluoreno	4,2%	6,9%	3,4%	1,5%	4,0%	6,6%	2,6%	2,0%	3,4%	7,9%	3,9%	2,6%
	Fenantreno	3,2%	1,5%	1,6%	1,0%	3,4%	1,2%	1,4%	1,5%	6,6%	1,6%	7,2%	3,9%
	Antraceno	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,7%	0,0%	0,0%	0,0%
	Fluoranteno	13,8%	6,9%	0,5%	5,1%	20,7%	13,5%	16,7%	3,9%	29,1%	12,0%	13,5%	15,6%
	Pireno	3,5%	2,5%	2,4%	3,1%	6,0%	1,8%	4,8%	2,3%	13,9%	2,0%	8,2%	5,4%
	Benzo(a)antraceno	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,8%	0,0%	0,0%	0,0%	4,0%	0,0%	0,0%	0,0%
	Criseno	0,8%	0,0%	0,0%	0,0%	1,1%	0,0%	1,3%	0,0%	2,3%	0,8%	3,5%	0,3%
	Benzo(b)fluoranteno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
	Benzo(k)fluoranteno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
	Benzo(a)pireno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
	Dibenzo(a,h)antraceno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
	Benzo(g,h,i)perileno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%

(conclusão)

		Temperatura de 130 °C				Temperatura de 160 °C				Temperatura de 200 °C			
Composto		CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 4
SHIPAs	Benzotiofeno	3,2%	5,2%	4,4%	0,7%	2,5%	4,4%	2,3%	0,5%	1,6%	6,6%	2,3%	0,6%
	3-metilbenzotiofeno	1,4%	2,1%	1,2%	0,5%	1,4%	2,6%	2,1%	0,5%	1,1%	2,4%	1,5%	0,7%
	2-metilbenzotiofeno	4,0%	8,0%	3,5%	1,1%	4,1%	6,5%	2,7%	1,0%	2,6%	5,7%	2,4%	0,9%
	2,3-dimetilbenzotiofeno	0,2%	0,1%	0,3%	0,1%	0,3%	0,2%	0,3%	0,1%	0,2%	0,5%	0,2%	0,2%
	Dibenzotiofeno	1,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,9%	0,0%	0,8%	0,0%	0,4%	0,0%	0,4%	0,0%
	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	0,0%	4,8%	6,1%	0,6%	0,0%	5,1%	4,6%	0,6%	0,0%	5,7%	3,7%	1,8%
	4-metildibenzotiofeno	3,3%	1,9%	1,2%	1,2%	5,2%	3,4%	4,7%	1,0%	2,6%	2,8%	3,9%	3,1%
	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,0%	0,8%	0,2%	0,0%	0,0%	0,6%	0,8%
	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,4%	0,0%	0,0%	0,1%
	4,6-dimetildibenzotiofeno	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,9%	1,4%	0,1%	0,0%	1,1%	1,2%	1,2%
	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,5%	0,0%	0,0%	0,0%
4,6-dietildibenzotiofeno	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,4%	0,4%	
OHPAs	2-naftol	0,5%	2,4%	0,0%	0,0%	0,5%	3,0%	0,4%	0,0%	0,2%	2,6%	0,3%	0,3%
	2-hidroxifluoreno	5,2%	9,7%	4,8%	0,0%	4,7%	11,4%	3,0%	0,0%	3,0%	8,5%	3,2%	0,0%
	9-10-antraquinona	0,0%	2,5%	1,9%	53,9%	0,0%	1,9%	1,0%	49,9%	0,0%	1,9%	0,7%	29,0%
	9-fenantrenocarboxialdeído	3,2%	6,7%	0,0%	0,0%	2,2%	6,5%	0,0%	0,0%	1,3%	5,7%	0,0%	0,0%
NHPA	2-nitrofluoreno	0,0%	0,0%	0,0%	1,4%	0,0%	0,0%	0,0%	1,5%	0,0%	0,0%	0,0%	1,0%
TOTAL		100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Fonte: Autora.

Conforme podemos analisar na Tabela 28 há predominância das emissões de HPAs na composição total dos fumos emitidos, seguido pelos SHPAs e dos OHPAs e NHPAs. Com exceção do CAP 4, para todas as demais amostras, levando em consideração todos os compostos e temperaturas de emissão, sem discriminá-los por classes, há predominância dos compostos de menor massa molecular, em que o HPA naftaleno demonstra ser predominante, seguido do composto fluoranteno. Exceto na temperatura de 130 °C para o CAP 2 em que a segunda maior predominância corresponde ao 2-hidroxifluoreno e para o CAP 3 em que se destaca com segunda maior porcentagem de emissão o composto 2,3,7-trimetilbenzotiofeno. Além disso, a 200 °C o composto fluoranteno apresenta maior porcentagem de emissão que o naftaleno para o CAP 1.

O CAP 4 se diferencia das demais amostras, pois há predominância da 9-10-antraquinona, compreendendo a metade da porcentagem emitida nas temperaturas de 130 °C e 160 °C para esta amostra. E na temperatura de 200 °C apresenta 29% do total emitido. Para o CAP 4, o segundo composto predominante é o HPA naftaleno, seguido do fluoranteno.

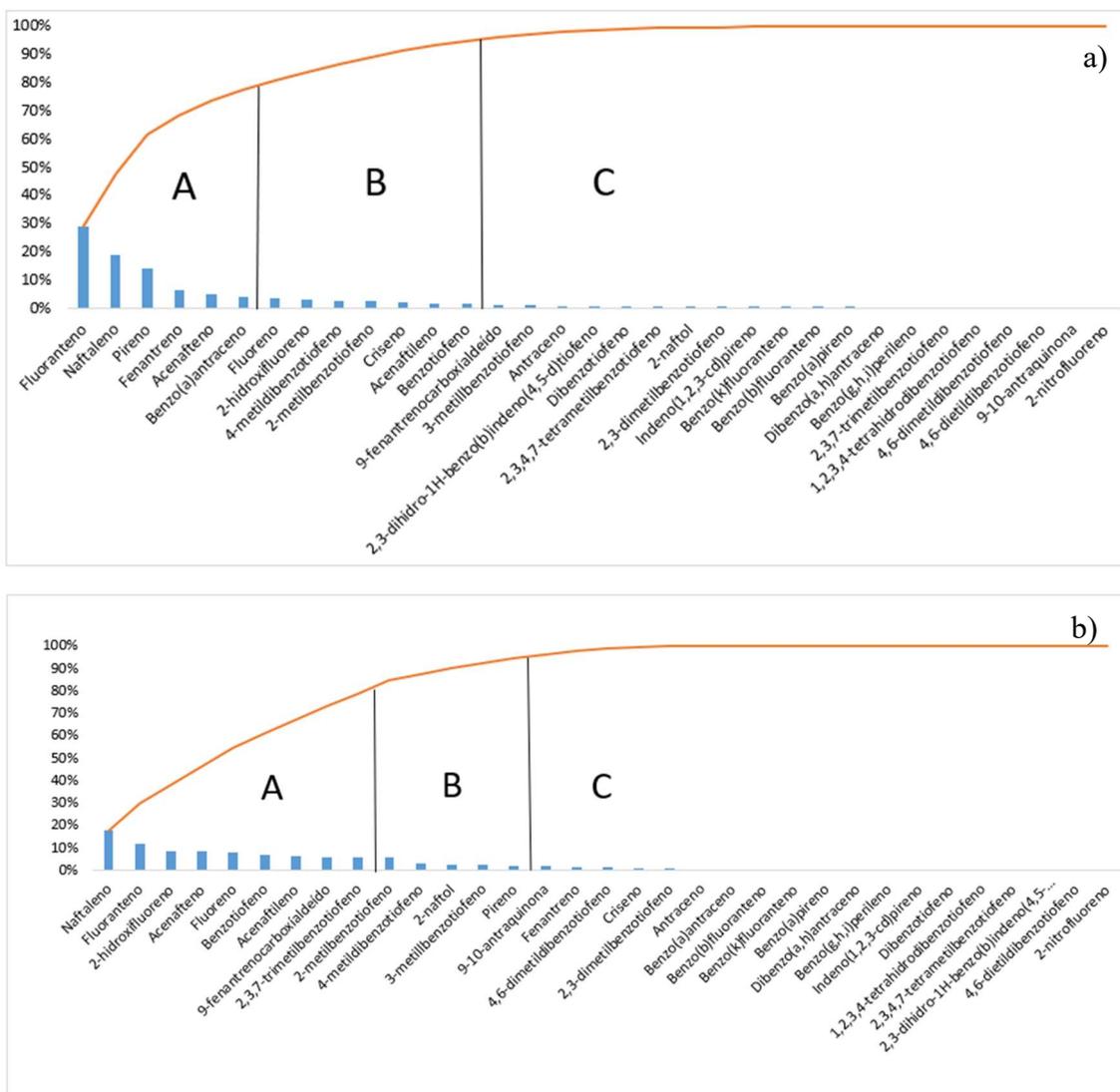
Realizando uma análise discriminando por classes as porcentagens emitidas, tem-se que dentre os HPAs, o composto naftaleno é majoritariamente emitido em todas as amostras e temperaturas, seguido do fluoranteno, exceto para o CAP 1 a 200 °C em que esta ordem se inverte. Além disso, para o CAP 2 e CAP 3 na temperatura de 130 °C, a segunda maior predominância é do composto acenafteno. Já dentre os SHPAs, os compostos que caracterizam maior porcentagem de emissão variam entre as amostras e temperaturas, são estes: 2-metilbenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, benzotiofeno e 2,3,7-trimetilbenzotiofeno.

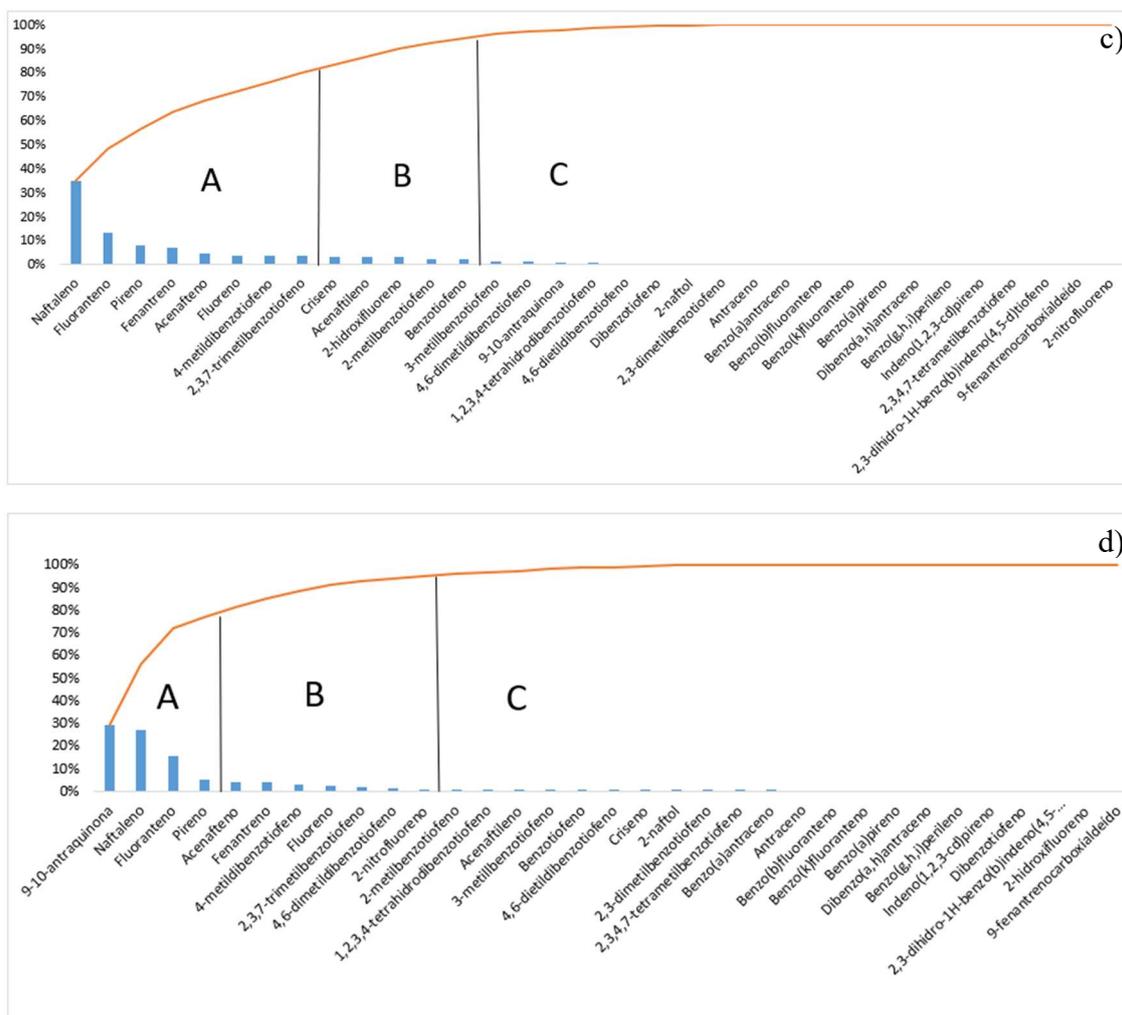
Dentre os OHPAs percebe-se uma certa predominância do 2-hidroxifluoreno para os CAP 1, CAP 2 e CAP 3. E, como segundo composto em maior porcentagem considerando os OHPAs, tem-se o 9-fenantrenocarboxialdeído para os CAP 1 e CAP 2 e a 9-10-antraquinona para o CAP 3. Já para o CAP 4 a 9-10-antraquinona se destaca dentre as porcentagens emitidas. Em relação a classe dos NHPAs, apenas o CAP 4 emitiu o composto 2-nitrofluoreno, se mantendo entre 1 a 1,5% do total emitido nas três temperaturas de aquecimento da massa asfáltica.

Com a utilização da metodologia de Análise de Pareto (Curva ABC), categorizou-se os compostos com base nas suas concentrações emitidas para uma melhor avaliação da dimensão de contribuição destes em relação a classe dominante nas emissões (Figura 28). A partir da análise da curva ABC, se faz possível visualizar a flutuação dos compostos,

os quais representam a predominância nas emissões. Esta análise está apresentada na tese apenas para a temperatura de 200 °C.

Figura 28 - Análise de Pareto (Curva ABC) para os compostos emitidos a) CAP 1, b) CAP 2, c) CAP 3 e d) CAP 4 na temperatura de 200 °C





Fonte: Autora.

Essa classificação e ordenação serve para analisar e processar as informações. A Curva A é responsável por identificar os compostos de maior predominância nas emissões. Com esta análise, selecionou-se 20% dos compostos que, juntos, representam 80% do total das emissões para determinada amostra. Na análise das emissões, são esses compostos que serão os responsáveis pela maior exposição a qual o trabalhador está sendo submetido. Afinal, eles são os correspondentes ao maior percentual das emissões.

Já a Curva B, é responsável por identificar os compostos com contribuição intermediária nas emissões, que será correspondente a 30% dos compostos que, juntos, equivalem a 15% do emitido. E no último nível de contribuição, a Curva C apresenta os compostos de menor contribuição. Para formá-la, são selecionados 50% do total dos compostos que, juntos, vão corresponder a apenas 5% do total da emissão. Sendo assim, a análise da curva é muito importante para definir os compostos emitidos, além das suas respectivas contribuições ao total emitido.

Com todos os itens estruturados, pode-se visualizar então a contribuição de cada composto e o quanto isso pode impactar na saúde dos trabalhadores. Assim para o CAP 1 os 20 % dos compostos que juntos representam 80 % das emissões são majoritariamente HPAs. Já para o CAP 2 se divide entre 5 HPAs, 2 OHPAs e 2 SHPAs. Para o CAP 3, 6 HPAs e 2 SHPAs e para o CAP 4, 3 HPAs e 1 OHPA.

5 ALTERNATIVAS PARA MITIGAÇÃO DAS EMISSÕES

Os riscos à saúde dos trabalhadores submetidos aos fumos de asfalto ficam evidentes a partir dos resultados obtidos neste estudo. Além disso, confirmou-se que as emissões são mais expressivas a temperaturas mais elevadas e que são dependentes da origem do asfalto. Deste modo, a necessidade de alteração da temperatura de aplicação do asfalto é um fator importante, e com isso há a necessidade de desenvolvimento de aditivos que possibilitem a aplicação do asfalto em temperaturas mais baixas. Deste modo, como alternativas para esta problemática, a abordagem mais estudada atualmente está sendo a de modificar os materiais de pavimentação. Uma maneira possível é adicionar produtos químicos que suprimem a fumaça do asfalto. Outra maneira é reduzir a temperatura de pavimentação usando a tecnologia de mistura morna (WMA). A tecnologia de mistura morna é usada principalmente para reduzir o uso de energia e facilitar a execução do pavimento, mas a redução na temperatura da mistura asfáltica também é benéfica pois pode reduzir significativamente a quantidade de fumos de asfalto (MO et al., 2019).

Tendo em vista a real gravidade das emissões, uma alternativa que deveria ser uma exigência das autoridades tendo em vista tantos estudos elencando a gravidade a qual os aplicadores de asfalto estão expostos diariamente deveria ser a modificação de equipamentos de construção. Alguns fabricantes de equipamentos fornecem pavimentadoras com sistemas de extração de fumos, como os extratores de fumos da FXS[®] da Roadtec. O preço da pavimentadora com extrator de fumos é de cerca de 400.000 dólares (ESCNJ, 2018). Segundo Mo et al. (2020), o custo de adicionar o sistema de extração de fumos em uma pavimentadora convencional é de cerca de 15.000 dólares. O estudo realizado por Mickelsen et al. (2006) sugere que a exposição aos fumos de asfalto é significativamente reduzida após o uso destes equipamentos com sistemas de extração de fumos.

Além disso, o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) pelos trabalhadores fornece uma alternativa imediata para amenizar a contaminação. O EPI comumente usado para partículas transportadas pelo ar são os respiradores. Existem três tipos de filtros em respiradores: série N, série R e série P (NIOSH, 1995). A série N não é resistente ao óleo e, portanto, não é adequada. Os outros dois tipos têm a capacidade de remover pelo menos 95% das partículas quando aerossóis de óleo estão presentes. Testes de Janssen; Bidwell; Paul (2006) indicam que esses dois tipos de respiradores fornecem filtragem aceitável de exaustão nos locais de trabalho.

Deste modo, antes de concluir os estudos deste trabalho, sentiu-se a necessidade de elencar estas possibilidades de mitigar as emissões e minimizar a contaminação dos trabalhadores expostos aos fumos de asfalto.

6 CONCLUSÃO

Os resultados da pesquisa sugerem que os estudos de fumos de asfalto precisam considerar a inclusão de novos compostos nos monitoramentos, além de ponderar que há variações na quantidade e composição dos fumos devido a fonte asfáltica e a temperatura de aplicação do asfalto. Caso contrário, a quantidade, os componentes químicos e os potenciais perigosos dos fumos de asfalto podem estar sendo subestimados. Esta pesquisa demonstra que asfaltos de diferentes fontes podem variar muito na quantidade e nos compostos presentes nos fumos de asfalto, e que a temperatura também tem forte influência sobre a quantidade e composição emitida.

As seguintes conclusões podem ser elencadas a partir do estudo realizado:

- Os métodos cromatográficos empregando HPLC-DAD propostos neste trabalho para a determinação e quantificação de 28 SHPAs, 5 OHPAs e 5 NHPAs em fumos de asfalto apresentaram boa precisão e exatidão, além de baixos valores de LOD e LOQ considerando a concentração encontrada nas emissões;
- Os métodos analíticos desenvolvidos permitiram o monitoramento de 54 compostos, o que possibilitou caracterizar estes compostos em fumos de asfalto e deste modo, auxiliar em questões de segurança ambiental e do trabalho;
- O desenvolvimento destas metodologias por HPLC-DAD, mais barato e prático, traz viés para empresas de industrialização, controle tecnológico, e aplicação de asfaltos para controlar riscos de segurança do trabalho e ambientais;
- Muitos SHPAs, OHPAs e NHPAs não detêm informações sobre seus potenciais poluidores e riscos à saúde humana, principalmente em função de não se ter metodologias analíticas, e este trabalho dá subsídio para que novas pesquisas nesta área sejam desenvolvidas, possibilitando a realização de ensaios toxicológicos e consequente prevenção de riscos;
- As metodologias propostas foram aplicadas com sucesso para a caracterização das emissões de quatro amostras de asfalto obtidas de diferentes refinarias no Brasil, e de uma amostra modificada por polímero SBS;
- Utilizando as metodologias analíticas mencionadas, as amostras de asfalto brasileiro foram caracterizadas e apresentaram pelo menos 33 dos 54 compostos do escopo desse estudo;

- Os compostos detectados neste estudo têm claro predomínio de 3 anéis, seguido pelos compostos de 2, 4, 5 e 6 anéis. Compostos de maior número de anéis aromáticos, ou seja, maior massa molecular, implicam em temperaturas maiores para serem detectados em fumos de asfalto, enquanto aqueles de menores massas moleculares são facilmente desprendidos da massa de asfalto e liberados no ambiente;
- A emissão é altamente dependente da temperatura do aquecimento do asfalto. Um aumento da temperatura de aplicação do asfalto acarreta em uma maior concentração de compostos emitidos. Além disso, mais tipos de compostos puderam ser detectados a partir de fumos de asfalto gerados a 200 °C e 160°C em comparação com aqueles gerados a 130 °C;
- O aumento de temperatura acarreta em respostas singulares nas emissões das amostras. Para o CAP 1 houve um aumento de praticamente o dobro a cada faixa de acréscimo de temperatura (130 °C a 160 °C e 160 °C a 200 °C). Já para o CAP 4 nas duas faixas de temperatura obteve-se um acréscimo em aproximadamente 60% nas emissões. Para os CAP 2 e CAP 3 há um aumento considerável na faixa de temperaturas de 130 °C a 160 °C. No entanto, na faixa de 160 °C a 200 °C há certa estabilização nas concentrações emitidas. Deste modo, parece que há uma contribuição maior da emissão dos compostos destas matrizes asfálticas até a temperatura de 160 °C e que posteriormente, mesmo com maior fornecimento de calor não há um aumento significativo de emanação de compostos;
- Os resultados obtidos indicam que mesmo em temperaturas abaixo de seus pontos de ebulição os compostos podem ser emitidos para a atmosfera, visto que nenhuma das temperaturas de aquecimento do asfalto utilizada neste trabalho (130 °C, 160 °C e 200 °C) atinge os pontos de ebulição dos compostos;
- A diferença significativa nas quantidades emitidas de acordo com a temperaturas utilizadas torna evidente que as emissões podem ser controladas através da temperatura de aplicação do asfalto;
- A fonte de asfalto também afeta significativamente a composição e principalmente a quantidade emitida. A emissão total se altera dependendo da fonte de asfalto, não seguindo uma tendência coletiva, o que pode indicar que as características específicas da matriz facilitam ou dificultam o desprendimento dos compostos ou que determinados compostos não estejam mesmo presentes na matriz asfáltica;

- Os resultados dos perfis de emissão relacionados a origem da matriz asfáltica podem ser usados como uma orientação geral na seleção do asfalto a ser utilizado na pavimentação de estradas, de forma que a exposição dos trabalhadores a compostos perigosos possa ser reduzida. Em que, os asfaltos que apresentarem maiores índices de emissões possam ser direcionados a adição de agentes redutores de emissão para sua subsequente aplicação;
- Há fortes correlações das emissões entre os compostos de baixa massa molecular. Assim, pode-se inferir que compostos de baixa massa molecular aumentam suas emissões proporcionalmente entre si. Ainda compostos de baixa e de alta massa molecular parecem não aumentar suas emissões proporcionalmente. Já as emissões entre compostos de alta massa molecular estão relacionadas;
- Certos compostos são mais prevalentes do que os outros, podendo ser encontrados em todas as amostras de fumos de asfalto. O que pode sugerir que sejam menos dependentes da fonte de ligante asfáltico do que os outros. Já alguns compostos parecem ser mais dependentes da origem de asfalto, sendo encontrados apenas em algumas amostras;
- Há forte predominância dos HPAs nas emissões. Seguida dos SHPAs e OHPAs para os CAP 1, CAP 2 e CAP 3, não havendo a presença de NHPAs nestas matrizes asfálticas. O CAP 4 apresenta um comportamento um pouco diferente dos demais. Sendo igualmente dominante a emissão dos HPAs, no entanto, para esta amostra os OHPAs predominam em relação aos SHPAs. Ainda, há a contribuição de NHPAs nas emissões desta amostra.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as emissões de HPAs e seus derivados em uma gama maior de amostras de asfalto;
- Confirmar os compostos encontrados nas amostras também de forma quantitativa por espectrometria de massas;
- Confirmar os OHPAs e NHPAs encontrados nos fumos de asfalto deste trabalho também por espectrometria de massas;
- Realizar estudo de emissões de asfalto em campo;
- Obter informações da volatilidade do asfalto para possibilitar correlações com as emissões.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, I. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. **Environmental Chemistry Letters**. V. 16, p. 439–475, 2018.
- ACGIH. Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais. Disponível em <<https://www.acgih.org/asphalt-bitumen-fumes/>> Acesso em: 20 setembro 2022.
- ACHTEN, C.; ANDERSSON, J. T. Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, p. 1–10, 2015.
- ADOLF EISENTRAEGER, CORINNA BRINKMANN, HENNER HOLLERT, ANNE SAGNER, ANDREAS TIEHM, AND J. N. Heterocyclic compounds: toxic effects using algae, daphnids, and the salmonella/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 1590–1596, 2008.
- AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M. et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM 1.0 of urban environments : Carcinogenic and mutagenic respiratory health risk by age groups. **Environmental Pollution**, 2017.
- ALVES, C. A. et al. Science of the Total Environment Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs , oxygenated PAHs , and azaarenes) in PM 2 . 5 from Southern European cities. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 494–504, 2017.
- AMADOR-MUÑOZ, O. et al. Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM10: Health risk and sources in southwest Mexico City. **Atmospheric Research**, v. 122, p. 199–212, 2013.
- AMAT, A. et al. Genotoxic activity of thiophenes on liver human cell line (HepG2). **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 6638, 2004.
- ANBIA, M.; ALVAND, M. Fast and efficient removal of orthophenanthroline and 2 , 2 ' -bipyridine from aqueous solutions by adsorption on modified nanoporous carbon. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 1573–1579, 2012.
- ANDERSSON, J. T. Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles. In: Kleiböhmer W (ed) Environmental analysis (Handbook of Analytical Separations, vol. 3). Chapter 3. **Environmental Analysis**, 2001.
- ANDERSSON, J. T.; ACHTEN, C. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs ? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, p. 1–25, 2015.
- ANDERSSON, J. T.; HEGAZI, A. H. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 891–905, 2006.

ARBABI, S. et al. Science of the Total Environment Association between testicular Aryl hydrocarbon Receptor levels and idiopathic male infertility : A case – control study in Iran. **Science of the Total Environment, The**, v. 409, n. 18, p. 3267–3273, 2011.

AUTELITANO, F.; BIANCHI, F.; GIULIANI, F. Airborne emissions of asphalt/wax blends for warm mix asphalt production. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 749–756, 2017.

BARICHELLO, M. M. **Determinação de hpas presentes na nutrição parenteral e avaliação da exposição de neonatos através da presença do 1-hidroxipireno na urina**. 2016. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

BARICHELLO, M. M. et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Commercial Parenteral Formulations and Medications Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection. **Journal of AOAC International**, p. 1070–1076, 2017.

BARMAN, B. N.; CEBOLLA, V. L.; MEMBRADO, L. Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, n. November 2014, p. 37–41, 2000.

BERNUCCI, L.B. et al. **Pavimentação asfáltica – Formação básica para engenheiros** – Rio de Janeiro: PETROBRAS: ADEBA, 3ª Reimpressão, 2010.

BEZZA, F. A.; CHIRWA, E. M. N. The role of lipopeptide biosurfactant on microbial remediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 563–576, fev. 2017.

BLEEKER, E. A. J. et al., Toxicity of azaarenes. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.** 173, 39–83, 2002.

BINET, S. et al. Bitumen fumes : review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. **The Science of the Total Environment**, v. 300, p. 37–49, 2002a.

BINET, S. et al. Development and validation of a new bitumen fume generation system which generates polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations proportional to fume concentrations. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 46, n. 7, p. 617–628, 2002b.

BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIN, M. Chemosphere Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. **Chemosphere**, v. 107, p. 23–30, 2014.

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, abr. 2007.

BOLLIET, C. et al. Effect of Temperature and Process on Quantity and Composition of Laboratory-generated Bitumen Emissions. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 12, p. 438–449, 2015.

BONNET, P. et al. Inhalation study on exposure to bitumen fumes. Part 1: Development and validation of the equipment. **The Annals of occupational hygiene**, v. 44, n. 1, p. 15–29, 2000.

BORINELLI, J. B. et al. VOC emission analysis of bitumen using proton-transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. **Materials**, v. 13, n. 17, 2020.

BRACK, W. ; K. S. Effect-Directed Identification of Oxygen and Sulfur Heterocycles as Major Polycyclic Aromatic Cytochrome P4501A-Inducers in a Contaminated Sediment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, n. 14, p. 3062–3070, 2003.

BRANDT, H. C. A.; GROOT, P. C. DE. A Laboratory Rig for Studying Aspects of Worker Exposure to Bitumen Fumes. **American Industrial Hygiene Association Journal**.v. 8894, n. November, 1999.

BRANDT, H. C. A.; GROOT, P. C. DE; TINDLE, P. E. Procedure and validation. **Sampling and analysis of bitumen fumes**, 1985.

BRASSEUR, C. et al. Validation of the analytical procedure for the determination of polyaromatic hydrocarbons in smoke flavourings using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 12, n. 10, p. 535–542, 2007.

BRUDI, L. C. et al. Emission and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Raw Asphalt Samples Heated at 130 °C. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 9, p. 11248–11257, 2020.

BURSTYN, I. et al. Statistical modelling of the determinants of historical exposure to bitumen and polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 44, n. 1, p. 43–56, 2000.

BURSTYN, I. et al. Bitumen, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Vehicle Exhaust : Exposure Levels and Controls among Norwegian Asphalt Workers. **American Industrial Hygiene Association Journal**.v. 46, n. 1, p. 79–87, 2002.

CAPITÃO, S. D.; PICADO-SANTOS, L. G.; MARTINHO, F. Pavement engineering materials : Review on the use of warm-mix asphalt. **Construction and Building Materials**.v. 36, p. 1016–1024, 2012.

CARGNIN, R. S. et al. Investigation of Extraction and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solutions at Different Temperatures. **Polycyclic Aromatic Compounds**.v. 6638, n. August, 2017.

CARGNIN, R. S. **Extração e adsorção de HPAs através de transferência gás-sólido (XAD-2 e EPU) utilizando dispositivo de extração e coleta**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.

CARGNIN, R. S. et al. Collection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles from asphalt fumes and quantification by an HPLC-DAD method. **Analytical Methods**, v. 13, n. 29, p. 3307–3315, 2021.

CAVALLARI, J. M. et al. Predictors of Airborne Exposures to Polycyclic Aromatic Compounds and Total Organic Matter among Hot-Mix Asphalt Paving Workers and Influence of Work Conditions and Practices. **Ann. Occup. Hyg.** v. 56, n. 2, p. 138–147, 2012.

CHEMSPIDER. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 26 janeiro 2022.

CHONG, D. et al. Volatile Organic Compounds Generated in Asphalt Pavement Construction and Their Health Effects on Workers. **J. Constr. Eng. Manage.** v. 4, n. 1, p. 1–11, 2014.

COLLINS, C. et al., **Fundamentos de Cromatografia**, 1ª ed, UNICAMP, 2006.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official J EU, vol L 221, pp 8–36 (17/8/2002).

CRAVO, M. C. C. et al. **Toxicological Studies from Brazilian Asphalt Fumes**. Paper presented at the SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. **Anais...**2010.

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

CUI, P. Q. et al. Experimental study on the reduction of fumes emissions in asphalt by different additives. **Materials Research Innovations**. v. 8917, 2015.

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

DASGUPTA, S. et al. Genotoxicity of oxy-PAHs to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos assessed using the comet assay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 24, p. 13867–13876, 2014.

DINIS-ALMEIDA, M.; AFONSO, M. L. Warm Mix Recycled Asphalt - A sustainable solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, p. 310–316, 2015.

DOMINGOS, G. et al. A liquid chromatography – atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. **Journal of Chromatography A**, v. 1457, p. 29–40, 2016.

DU, H. et al. Classification structure – activity relationship (CSAR) studies for prediction of genotoxicity of thiophene derivatives. **Toxicology Letters**, v. 177, p. 10–19, 2008.

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

EKSTRÖM, L.-G. et al. International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 5, p. 439–445, 2001.

ELLEN M. COOPER, HEATHER M. STAPLETON, COLE W. MATSON, RICHARD T. DI GIULIO, AND A. J. S. Ultraviolet treatment and biodegradation of dibenzothiophene: identification and toxicity of products. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 2409–2416, 2010.

ESCNJ - Educational Services Commission of New Jersey U.S. Q3 2018 Pricing for RP-170 - 8' (2.5M) RUBBER TIRE ASPHALT PAVER (2018). Disponível em: <https://www.escnj.us/cms/lib/NJ02211024/Centricity/Domain/44/Raodtech%20RP170e.pdf>. Acessado em: 20 fevereiro 2022.

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

GARCIA-ALONSO, S. et al. Organic Analysis of Environmental Samples Using Liquid Chromatography with Diode Array and Fluorescence Detectors : An Overview. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 1–21, 2019.

GASTHAUER, E.; MAZE, M. Characterization of asphalt fume composition by GC / MS and effect of temperature. **Fuel**. v. 87, p. 1428–1434, 2008.

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

GHAURI, S. A.; ANSARI, M. S. Increase of water viscosity under the influence of magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 6, p. 100–102, 2006.

GIMENO, R. A. et al. Second-order bilinear calibration for determining polycyclic aromatic compounds in marine sediments by solvent extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 498, p. 47–53, 2003.

GONZALEZ-PINUELA, CRISTINA; ALONSO-SALCES, ROSA M; ANDR, ANA; et al. Validated analytical strategy for the determination of polycyclic aromatic compounds in marine sediments by liquid chromatography coupled with diode-array detection and mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v. 1129, p. 189–200, 2006.

GUARÇONI, D. S.; **Petróleo – Refino e Fracionamento Químico do Asfalto**; DNER – Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico; Rio de Janeiro – RJ, 1996.

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

HERMANN, M. Synergistic effects of individual polycyclic aromatic hydrocarbons on the mutagenicity of their mixtures. **Mutation Research**, v. 90, p. 399–409, 1981.

HUGENER, M.; EMMENEGGER, L.; MATTREL, P. Emissions of tar-containing binders : a laboratory study. **Journal of Environmental Science and Health Part A** v. 4529, p. 241–247, 2007.

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

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

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

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S- heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. v. 103, 2013.

IDOWU, O. et al. Beyond the obvious : Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment International**, v. 123, p. 543–557, 2019.

INCARDONA, J. P.; COLLIER, T. K.; SCHOLZ, N. L. Defects in cardiac function precede morphological abnormalities in fish embryos exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 196, p. 191–205, 2004.

INEOS. **Acrylonitrile Safe Storage and Handling Guide**, 2007.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos - Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008 (Revisão 7)**. INMETRO- Coordenação Geral de Acreditação, 2018.

JANSSEN, L.; BIDWELL, J.; PAUL, S. Performance of Four Class 95 Electret Filters Against Diesel Particulate Matter. **Journal of the International Society for Respiratory Protection**. v. 23, n. 2, p. 21–29, 2006.

KATHY RASMUSSEN, G. M. B. AND M. L. L. Mutagenicities of hydroxy-substituted carbazoles and dibenzothiophenes using the cho/hgprrt assay. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, p. 1133–1137, 1991.

KHARE, P. et al. Asphalt-related emissions are a major missing nontraditional source of secondary organic aerosol precursors. **Science Advances**, v. 6, n. 36, 2020.

KIM, H. **Performance Evaluation of SBS Modified Asphalt Mixtures using Warm mix technologies**. Dissertação de mestrado. Graduate School of Clemson University, 2010.

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, out. 2013.

KITTO, A. M. et al. Emissions of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds and Particulate Matter from Hot Asphalts. **Environmental Technology**. n. October 2014, p. 37–41, 1996.

KITTO, A. M. et al. Emissions of volatile and semi-volatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 18, n. 2, p. 121–138, 1997.

KOENDERS, B. et al. Innovative process in asphalt production and application to obtain lower operating temperatures, **2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress Barcelona**, 2000.

KRIECH, A. J. et al. Generation of Bitumen Fumes Using Two Fume Industrial Hygiene Exposures. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**. v. 4, n. 4, p. 6–19, 2007.

KRIECH, A. J. et al. Study design and methods to investigate inhalation and dermal exposure to polycyclic aromatic compounds and urinary metabolites from asphalt paving workers : Research conducted through partnership. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 31, p. 243–269, 2011.

KRIECH, A. J.; KUREK, J. T.; WISSEL, H. L. Effects of Mode of Generation on the Composition of Asphalt Fumes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 14, n. 1–4, p. 179–188, dez. 1999.

KRIECH, A. J.; OSBORN, L. V. Review and implications of IARC monograph 103 outcomes for the asphalt pavement industry. **Road Materials and Pavement Design** n. March 2015, p. 37–41, 2014.

KROPP, K. G.; FEDORAK, P. M. REVIEW / SYNTHÈSE. A review of the occurrence , toxicity , and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum. **Can. J. Microbiol.**, v. 44, p. 605–622, 1998.

KUREK, J. T. et al. Laboratory Generation and Evaluation of Paving Asphalt Fumes. **Transportation research record** n. 99, 1999.

LANÇAS, F. M. Efeitos de temperatura em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 13–19, 2012.

LANGE, C. R.; STROUP-GARDINER, M. Temperature-dependent chemical-specific emission rates of aromatics and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in bitumen fume. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 4, p. 72–76, 2007.

LARCHER, T. et al. Chronic dietary exposure of zebrafish to PAH mixtures results in carcinogenic but not genotoxic effects. **Environ Sci Pollut Res**, 2014.

LAW, B. F. et al. Characterization of Laboratory Simulated Road Paving-Like Asphalt by High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**. n. July 2006, p. 37–41, 2006.

LEE, R. F. Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 2, p. 157–162, 2003.

LEI, M. et al. VOCs characteristics and their relation with rheological properties of base and modified bitumens at different temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 794–801, 2018.

LIANG, M. et al. Characterization of fume composition and rheological properties of asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 310–322, 2017.

LOPES, W.; ANDRADE, J. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, 1996.

MARTÍNEZ-PÉREZ-CEJUELA, H. et al. In situ growth of metal-organic framework HKUST-1 in an organic polymer as sorbent for nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbon in environmental water samples prior to quantitation by HPLC-UV. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 5, p. 1–9, 2020.

MCCARTHY, B. et al. Comparison of Field- and Laboratory-Generated Asphalt Fumes. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 1661, p. 54–59, jan. 1999.

MCFALL, T. et al. Mutagenic activity of methyl-substituted tri- and tetracyclic aromatic sulfur heterocycles. **Mutation Research**, v. 135, p. 97–103, 1984.

MCGUFFIN, V. L.; HOWERTON, S. B.; LI, X. Thermodynamic and kinetic characterization of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 1073, p. 63–73, 2005.

MEYER, S.; CARTELLIERI, S.; STEINHART, H. Simultaneous Determination of PAHs, Hetero-PAHs (N, S, O), and Their Degradation Products in Creosote-Contaminated Soils. Method Development, Validation, and Application to Hazardous Waste Sites. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 18, p. 4023–4029, 1999.

MICKELSEN, R. L. et al. Status of worker exposure to asphalt paving fumes with the use of engineering controls. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 18, p. 5661–5667, 2006.

MO, S. et al. Effects of asphalt source and mixing temperature on the generated asphalt fumes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. December 2018, p. 342–351, 2019.

MO, S. **Characterization of inhaled hazardous particulates in asphalt pavement construction**. Doctoral thesis. The Hong Kong Polytechnical University, 2020.

MO, S. G.; WISE, S. A. Determination of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Fossil Fuel-Related Samples. **Analytical Chemistry**. v. 71, n. 1, p. 58–69, 1999.

MUNDT, M.; HOLLENDER, J. Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using LC with diode array UV and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1065, p. 211–218, 2005.

NASCIMENTO, P. C. et al. Determination of oxygen and nitrogen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions of asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 23, p. 4055–4062, 2015a.

NASCIMENTO, P. C. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions in asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. **Journal of Separation Science**, p. n/a–n/a, 2015b.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) 1995. Respiratory Protective Devices, Final Rule. 42 Code of Federal Regulations Part 84. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.: Office of Federal Register, 60: Federal Register.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) 2000. Health effects of occupational exposure to asphalt. Worker Health Chartbook, 2000 (Report no. 2000-127). U.S. Department of Health and Human Services.

NEUMEISTER, C. E.; OLSEN, L. D.; DOLLBERG, D. D. Development of a flow-injection fluorescence method for estimation of total polycyclic aromatic compounds in asphalt fumes. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 64, n. 5, p. 618–624, 2003.

NILSSON, P. T. et al. Emissions into the Air from Bitumen and Rubber Bitumen — Implications for Asphalt Workers' Exposure. **Annals of Work Exposures and Health**. v. 62, n. 7, p. 828–839, 2018.

OBEROI, A. S.; PHILIP, L. Variation in toxicity during the biodegradation of various heterocyclic and homocyclic aromatic hydrocarbons in single and multi-substrate systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, n. June 2016, p. 337–346, 2017.

OKEDEYI, O. O. et al. Distribution and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around coal-fired power plants in South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2073–2082, 4 mar. 2013.

OSTMAN, C. E.; COLMSJIJ, A. L.; SJGHOLM, E. A. A laboratory method for the assessment of polycyclic aromatic compound emission from heated bitumen. **Fuel**, v. 66, p. 1720–1726, 1987.

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

PEDDINGHAUS, S. et al. Quantitative assessment of the embryotoxic potential of NSO-heterocyclic compounds using zebrafish (*Danio rerio*). **Reproductive Toxicology**, v. 33, n. 2, p. 224–232, 2012.

PELROY, R. A. et al. Microbial mutagenicity of 3- and 4-ring polycyclic aromatic sulfur heterocycles. **Mutation Research**, v. 117, p. 31–40, 1983.

POHLMANN, G. et al. Collection, Validation and Generation of Bitumen Fumes for Inhalation Studies in Rats Part 2: Collection of Bitumen Fumes from Storage Tanks. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 50, n. 8, p. 805–812, 14 out. 2006.

PORTO, C. F. C. et al. Characterization of organosulfur compounds in asphalt cement samples by ESI(+)-FT-ICR MS and ¹³C NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 256, p. 115923, 2019.

POSSEBON, E. P. et al. PAHs emissions by 12 Brazilian bitumens : procedure and results. **Road Materials and Pavement Design** v. 0629, 2018.

PUBCHEM. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 26 janeiro 2022.

QIAN, S.; WANG, F. The experimental study on the road asphalt fumes inhibitors. **Advanced Materials Research**, v. 413, p. 472–476, 2012.

RASOULZADEH, Y. et al. Decreasing polycyclic aromatic hydrocarbons emission from bitumen using alternative bitumen production process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1156–1161, 2011.

RAYMOND POON, HUGH DAVIS, GEORGE PARK, PIERRE LECAVALIER, AL YAGMINAS, JAMES ELWIN, I. C. Subchronic toxicity of benzothiophene on rats following dietary exposure. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues**, p. 37–41, 1998.

REDELIUS, P.; SOENEN, H. Relation between bitumen chemistry and performance. **Fuel**, v. 140, p. 34–43, 2015.

REINKE, G. et al. Chemical and mutagenic properties of asphalt fume condensates generated under laboratory and field conditions. **Mutation Research**, v. 469, p. 41–50, 2000.

RHODES, S. et al. The effects of dimethylated and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons on the embryonic development of the Japanese medaka. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 60, p. 247–258, 2005.

RILEY, T. Bitumen occupational health – update on recent activities. **8th Conference on asphalt pavements for southern Africa**. n. September, 2004.

RODRIGUES, L. M. **Avaliação do ligante asfáltico modificado por polímero SBS e aditivo surfactante**. Monografia (Graduação em Engenharia Civil). Centro Universitário Christus, 2020.

SCHMIDT, P. et al. Pulsed voltammetric/amperometric detection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) at the gold disc electrode for studies in petroleum asphalts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 11–12, p. 2923–2933, 2020.

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

SEYMOUR, D. T. S. et al. Acute toxicity and aqueous solubility of some condensed thiophenes and their microbial metabolites. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 658–665, 1997.

SHANG, D.; KIM, M.; HABERL, M. Rapid and sensitive method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils using pseudo multiple reaction monitoring gas chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1334, p. 118–125, 2014.

SHARMA, A.; LEE, B. A novel nanocomposite of Ca(OH)₂-incorporated zeolite as an additive to reduce atmospheric emissions of PM and VOCs during asphalt production. **Environmental Science Nano**, v. 4, p. 613–624, 2017.

SIMMERS, M. H. Petroleum Asphalt Inhalation by Mice Petroleum. **Archives of Environmental Health: An International Journal**. v. 9896, n. June, 1964.

SINGH, A. et al. Assessing hazardous risks of indoor airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the kitchen and its association with lung functions and urinary PAH metabolites in kitchen workers. **Clinica Chimica Acta**, 2015.

SIVAK A, MENZIES K, BELTIS K, WORTHINGTON J, ROSS A, LATTA R. Assessment of the cocarcinogenic/promoting activity of asphalt fumes. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH No. 200–83–2612, NTIS Publication No. PB–91–110–213, 1989.

SKOOG, D. A. et al., **Fundamentos de Química analítica**, Tradução da 9ª edição norte-americana, Cengage Learning, São Paulo, 2015.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. Third Edition. Wiley, New Jersey, 2010.

SOVADINOVÁ, I. et al. Cytotoxicity and aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of N-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons: Structure-activity relationships. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 1291–1297, 2006.

SPEIGHT, J. G. History, Use, and Production. **Asphalt Materials Science and Technology**, p 45-89, 2016.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 169–195, 25 out. 2007.

SUKHIJA, M.; WAGH, V. P.; SABOO, N. Development of workability based approach for assessment of production temperatures of warm mix asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 305, n. September, p. 124808, 2021.

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

TANG, B.; ISACSSON, U. Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. **Fuel**. v. 85, p. 1232–1241, 2006.

THAYER, P. S. et al. Integrated chemical and biological analysis of asphalt and pitch fumes. **Analysis of asphalt and pitch fumes**, 1983.

THIANER, J. B. et al. Identification of 7 e 9 ring polycyclic aromatic hydrocarbons in coals and petrol coke using High performance liquid chromatography e Diode array detection coupled to Atmospheric pressure laser ionization e Mass spectrometry (HPLC-DAD-APLI-MS). **Environmental Pollution**. v. 252, 2019.

TOLEDO, M.; LANÇAS, F. M.; CARRILHO, E. Reverse-Phase Capillary Liquid Chromatography. **J. Braz.Chem.Soc**, v. 18, n. 5, p. 1004–1010, 2007.

VIEIRA, L. H. et al. Experimental testing and analysis procedure to determine the apparent film thickness of asphalt binder in fine aggregate matrix mixtures. Em: **Transportation Research Record**. SAGE Publications Ltd, 2021. v. 2675p. 166–179.

VU-DUC, T.; HUYNH, C.; BINET, S. Laboratory Generated Bitumen Fumes Under Standardized Conditions. Clean-up Scheme and Ion Trap GC-MS Analysis of VOC, Semi-Volatile and Particulate PAH and PASH. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 4, p. 245–248, 2007.

WALGRAEVE, C. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter : Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 15, p. 1831–1846, 2010.

WALTER, D.; KNECHT, U. Standardized Investigation of Percutaneous Absorption of Bitumen Emission in Humans. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 4, n. 2, p. 144–153, 2007.

WANG, M. et al. Study on asphalt volatile organic compounds emission reduction: A state-of-the-art review. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, n. May, p. 128596, 2021.

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

WASSENBERG, D. E. M. W. et al. Effects of the polycyclic aromatic hydrocarbon heterocycles , carbazole and dibenzothiphene , on in vivo and in vitro CYP1A activity and polycyclic aromatic hydrocarbon – Derived embryonic deformities. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 2526–2532, 2005.

WATANABE, T. et al. Metabolic activation of 2- and 3-nitrodibenzopyranone isomers and related compounds by rat liver S9 and the effect of S9 on the mutational specificity of nitrodibenzopyranones. **Mutation Research**, V. 388, pg 67-78, 1997.

WEI, C. et al. Science of the Total Environment Occurrence , gas / particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi ' an , central China. **Science of the Total Environment**, The, v. 505, p. 814–822, 2015.

WELCH, C. J. et al. Performance to burn? Re-evaluating the choice of acetonitrile as the platform solvent for analytical HPLC. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1232–1238, 2009.

WILSON, W. B. et al. Retention behavior of isomeric polycyclic aromatic sulfur heterocycles in reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1461, p. 107–119, 2016.

WISE, S. A. et al. Standard reference materials for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 332, n. 6, p. 573–582, 1988.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water. **Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**, v. 2, p. 1–27, 1998.

XIAO, F. et al. Fume suppression agents for environmental-friendly asphalt pavement. **Intelligent Automation and Soft Computing**, v. 16, n. 5, p. 805–813, 2010.

- XIU, M. et al. Emissions of particulate matters, volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons from warm and hot asphalt mixes. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 123094, 2020.
- XUYA, P. et al. Mechanism Analysis of Polymers on Suppressing Asphalt Fumes. **International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring**, 2011.
- YANG, C. et al. Application of gas chromatography-high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry in fingerprinting analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles. **Journal of Chromatography A**, v. 1630, p. 461577, 2020.
- YANG, X. et al. Emission analysis of recycled tire rubber modified asphalt in hot and warm mix conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, n. May 2018, p. 942–951, 2019.
- YASSAA, N. et al. Chemical characteristics of organic aerosol in Bab-Ezzouar (Algiers). Contribution of bituminous product manufacture. **Chemosphere**, v. 45, n. 3, p. 315–322, 2001.
- ZANETTI, M. C. et al. Development of a laboratory test procedure for the evaluation of potential gaseous emissions of asphalt rubber bituminous mixtures. **Sustainability, Eco-Efficiency and Conservation in Transportation Infrastructure Asset Management**, p. 119–128, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A - ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

Analytical
Methods

PAPER

Cite this: *Anal. Methods*, 2021, 13, 3307

Collection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles from asphalt fumes and quantification by an HPLC-DAD method†

Rejane Secretti Cargnin,^a Franciele Rovasi Adolfo,^a Paulo Cicero do Nascimento,^{*a} Patrícia Schmidt,^a Letícia Callegaro Brudi,^a Leandro Machado de Carvalho,^a Denise Bohrer do Nascimento,^a Margareth Carvalho Coutinho Cravo^b and Luis Alberto Herrmann do Nascimento^b

A chromatographic method is described for the separation and quantification of polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) using liquid chromatography coupled with diode array detection (DAD). The PASHs that were investigated in this study were chosen based on their similarity in molecular weight, volatility and polarity of their PAH analogues. The chromatographic separation of the compounds was optimized, and their analytical characteristics were evaluated. The limits of detection and quantification ranged from 0.05 for 2,3,4,7-tetramethylbenzothiophene to 2.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ for thieno[2,3-*b*]thiophene and from 0.16 for 2,3,4,7-tetramethylbenzothiophene to 6.53 $\mu\text{g L}^{-1}$ for thieno[2,3-*b*]thiophene, respectively. Recoveries ranged from 84.9 for benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]thiophene to 110% for dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d'*]thiophene. Intermediate precisions and repeatabilities lie between 1.4 and 3.0%, and 0.3 and 1.7%, respectively. The chromatographic method was applied for determination of PASHs directly in asphalt fumes, which were obtained by heating asphalt samples in a homemade closed system. The mutual interference of PAH analogues was also discussed. The method was successfully used for PASH determination in asphalt samples obtained from three different oil refineries in Brazil.

Received 14th March 2021
Accepted 8th June 2021

DOI: 10.1039/d1ay00429h

rsc.li/methods

Emission and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Raw Asphalt Samples Heated at 130 °C

Letícia C. Brudi, Franciele R. Adolfo, Paulo C. do Nascimento,* Rejane S. Cargin, Denise Bohrer, Leandro M. de Carvalho, Thiago A. L. Burgo, Margareth C. Cravo, and Luis A. H. do Nascimento

 Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 11248–11257

 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More

|  Article Recommendations

|  Supporting Information

ABSTRACT: The emission and collection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aqueous solution and asphalt samples obtained from different refineries in Brazil were evaluated. The aqueous solution and asphalt samples were heated under an argon atmosphere at 50 and 130 °C, respectively, for 60 min in a closed system. The targeted PAHs for the aqueous solution were acenaphthene, anthracene, and fluoranthene, while those for the asphalt samples were naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, and benzo[*a*]anthracene. These were all taken from the US EPA list. The performances of Amberlite XAD-2, high-density polyethylene (HDPE), silica (Si), polyurethane foam (PUF), and granular activated carbon (GAC) in collecting the PAHs from the vapor phase by gas–solid adsorption were compared. High-performance liquid chromatography with a diode array detector was used to quantify the mixtures of PAHs retained by the adsorbents. PUF and XAD-2 had the highest PAH retention capacity. For the aqueous solution, PUF showed adsorption yields of 100% for all the investigated PAHs. XAD-2 was also a good adsorbent (adsorption yields >90%), followed by HDPE (75–90% adsorption yields). For silica and GAC, the adsorption yields depended strongly on the PAHs. Alternatively, for the asphalt samples, the adsorption yield decreased dramatically for all the evaluated PAHs, showing that the asphalt matrix had a strong influence on the adsorption capacity of the adsorbents. In this case, the total PAH retention was 47.2% for PUF, 46.8% for XAD-2, 29.9% for GAC, 27.3% for Si, and 19.8% for HDPE. The retention/elution processes on the adsorbent surfaces were also evaluated by atomic force microscopy.

APÊNDICE B - RELAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E A EMISSÃO

a) CAP 1

(continua)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
HPA	Fluoranteno	4	202,25	375	3,13E-06	29,06%
HPA	Naftaleno	2	128,17	218	4,04E-02	18,71%
HPA	Pireno	4	202,25	393	3,44E-07	13,85%
HPA	Fenantreno	3	178,23	340	4,32E-05	6,57%
HPA	Acenafteno	3	154,21	279	1,29E-03	5,18%
HPA	Benzo(a)antraceno	4	228,29	438	2,72E-07	4,05%
HPA	Fluoreno	3	166,22	295	3,30E-04	3,42%
OHPA	2-hidroxi fluoreno	3	182,22	266	2,96E-06	2,96%
SHPA	4-metildibenzotiofeno	3	198,28	298	7,00E-05	2,62%
SHPA	2-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	2,59%
HPA	Criseno	4	228,29	448	1,56E-09	2,30%
HPA	Acenaftileno	3	152,2	280	1,25E-03	1,85%
SHPA	Benzotiofeno	2	134,2	221	9,90E-02	1,56%
OHPA	9-fenantrenocarboxialdeído	3	206,24	406	5,74E-06	1,31%
SHPA	3-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	1,07%
HPA	Antraceno	3	178,23	340	2,17E-06	0,69%
SHPA	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	4	224,32	357	8,90E-06	0,55%
SHPA	Dibenzotiofeno	3	184,26	333	1,65E-04	0,45%
SHPA	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	2	190,31	305	3,48E-04	0,38%
OHPA	2-naftol	2	144,17	285	3,20E-04	0,23%
SHPA	2,3-dimetilbenzotiofeno	2	162,25	275	3,31E-03	0,22%
HPA	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,33	536	1,25E-10	0,14%
HPA	Benzo(k)fluoranteno	5	252,31	480	7,85E-10	0,12%

(conclusão)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
HPA	Benzo(b)fluoranteno	5	252,31	481	2,49E-08	0,09%
HPA	Benzo(a)pireno	5	252,31	495	5,49E-09	0,04%
HPA	Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	524	9,55E-10	0,00%
HPA	Benzo(g,h,i)perileno	6	276,33	550	8,75E-10	0,00%
SHPA	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	2	176,28	290	1,05E-03	0,00%
SHPA	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	3	188,29	313	2,25E-04	0,00%
SHPA	4,6-dimetildibenzotiofeno	3	212,31	365	2,75E-05	0,00%
SHPA	4,6-dietildibenzotiofeno	3	240,36	366	5,19E-06	0,00%
OHPA	9-10-antraquinona	3	208,21	377	3,83E-08	0,00%
NHPA	2-nitrofluoreno	3	211,22	375	7,39E-05	0,00%

Fonte: Autora.

b) CAP 2

(continua)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
HPA	Naftaleno	2	128,17	218	4,04E-02	17,55%
HPA	Fluoranteno	4	202,25	375	3,13E-06	12,00%
OHPA	2-hidroxi fluoreno	3	182,22	266	2,96E-06	8,49%
HPA	Acenafteno	3	154,21	279	1,29E-03	8,43%
HPA	Fluoreno	3	166,22	295	3,30E-04	7,94%
SHPA	Benzotiofeno	2	134,2	221	9,90E-02	6,61%
HPA	Acenaftileno	3	152,2	280	1,25E-03	6,23%
OHPA	9-fenantrenocarboxialdeído	3	206,24	406	5,74E-06	5,75%
SHPA	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	2	176,28	290	1,05E-03	5,74%
SHPA	2-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	5,68%
SHPA	4-metildibenzotiofeno	3	198,28	298	7,00E-05	2,82%
OHPA	2-naftol	2	144,17	285	3,20E-04	2,59%

(conclusão)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
SHPA	3-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	2,38%
HPA	Pireno	4	202,25	393	3,44E-07	1,94%
OHPA	9-10-antraquinona	3	208,21	377	3,83E-08	1,87%
HPA	Fenantreno	3	178,23	340	4,32E-05	1,60%
SHPA	4,6-dimetildibenzotiofeno	3	212,31	365	2,75E-05	1,08%
HPA	Criseno	4	228,29	448	1,56E-09	0,75%
SHPA	2,3-dimetilbenzotiofeno	2	162,25	275	3,31E-03	0,55%
HPA	Antraceno	3	178,23	340	2,17E-06	0,00%
HPA	Benzo(a)antraceno	4	228,29	438	2,72E-07	0,00%
HPA	Benzo(b)fluoranteno	5	252,31	481	2,49E-08	0,00%
HPA	Benzo(k)fluoranteno	5	252,31	480	7,85E-10	0,00%
HPA	Benzo(a)pireno	5	252,31	495	5,49E-09	0,00%
HPA	Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	524	9,55E-10	0,00%
HPA	Benzo(g,h,i)perileno	6	276,33	550	8,75E-10	0,00%
HPA	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,33	536	1,25E-10	0,00%
SHPA	Dibenzotiofeno	3	184,26	333	1,65E-04	0,00%
SHPA	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	3	188,29	313	2,25E-04	0,00%
SHPA	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	2	190,31	305	3,48E-04	0,00%
SHPA	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	4	224,32	357	8,90E-06	0,00%
SHPA	4,6-dietildibenzotiofeno	3	240,36	366	5,19E-06	0,00%
NHPA	2-nitrofluoreno	3	211,22	375	7,39E-05	0,00%

Fonte: Autora.

c) CAP 4

(continua)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
OHPA	9-10-antraquinona	3	208,21	377	3,83E-08	29,03%
HPA	Naftaleno	2	128,17	218	4,04E-02	27,09%
HPA	Fluoranteno	4	202,25	375	3,13E-06	15,62%
HPA	Pireno	4	202,25	393	3,44E-07	5,40%

(conclusão)

Classe	Composto	Nº de anéis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (torr)	% emissão
HPA	Acenafteno	3	154,21	279	1,29E-03	4,10%
HPA	Fenantreno	3	178,23	340	4,32E-05	3,93%
SHPA	4-metildibenzotiofeno	3	198,28	298	7,00E-05	3,13%
HPA	Fluoreno	3	166,22	295	3,30E-04	2,63%
SHPA	2,3,7-trimetilbenzotiofeno	2	176,28	290	1,05E-03	1,79%
SHPA	4,6-dimetildibenzotiofeno	3	212,31	365	2,75E-05	1,19%
NHPA	2-nitrofluoreno	3	211,22	375	7,39E-05	1,02%
SHPA	2-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	0,88%
SHPA	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno	3	188,29	313	2,25E-04	0,81%
HPA	Acenaftileno	3	152,2	280	1,25E-03	0,76%
SHPA	3-metilbenzotiofeno	2	148,23	258	9,56E-03	0,66%
SHPA	Benzotiofeno	2	134,2	221	9,90E-02	0,56%
SHPA	4,6-dietildibenzotiofeno	3	240,36	366	5,19E-06	0,37%
HPA	Criseno	4	228,29	448	1,56E-09	0,33%
OHPA	2-naftol	2	144,17	285	3,20E-04	0,33%
SHPA	2,3-dimetilbenzotiofeno	2	162,25	275	3,31E-03	0,22%
SHPA	2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno	2	190,31	305	3,48E-04	0,13%
HPA	Benzo(a)antraceno	4	228,29	438	2,72E-07	0,03%
HPA	Antraceno	3	178,23	340	2,17E-06	0,00%
HPA	Benzo(b)fluoranteno	5	252,31	481	2,49E-08	0,00%
HPA	Benzo(k)fluoranteno	5	252,31	480	7,85E-10	0,00%
HPA	Benzo(a)pireno	5	252,31	495	5,49E-09	0,00%
HPA	Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	524	9,55E-10	0,00%
HPA	Benzo(g,h,i)perileno	6	276,33	550	8,75E-10	0,00%
HPA	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,33	536	1,25E-10	0,00%
SHPA	Dibenzotiofeno	3	184,26	333	1,65E-04	0,00%
SHPA	2,3-dihidro-1H-benzo(b)indeno(4,5-d)tiofeno	4	224,32	357	8,90E-06	0,00%
OHPA	2-hidroxifluoreno	3	182,22	266	2,96E-06	0,00%
OHPA	9-fenantrenocarboxialdeído	3	206,24	406	5,74E-06	0,00%

Fonte: Autora.

APÊNDICE C - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA OS HPAS

HPA	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Naftaleno	0,50	1,52
Acenaftileno	0,54	1,63
Acenafteno	0,51	1,55
Fluoreno	1,65	5,01
Fenantreno	2,71	8,20
Antraceno	0,65	1,98
Fluoranteno	1,64	4,96
Pireno	2,85	8,62
Benzo(a)antraceno	4,20	12,72
Criseno	3,46	10,47
Benzo(b)fluoranteno	3,45	10,46
Benzo(k)fluoranteno	5,27	15,97
Benzo(a)pireno	3,08	9,33
Dibenzo(a,h)antraceno	2,32	7,02
Benzo(g,h,i)perileno	0,69	2,08
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,89	2,69

Fonte: Autora.

APÊNDICE D - MATRIZ DE CORRELAÇÕES DE PEARSON PARA OS COMPOSTOS DAS AMOSTRAS

a) CAP 2

	Naf	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pir	B(a)Ant	Chr	B(b)Flu	B(k)Flu	B(a)Pir	DB(a,h)Ant	B(g,h)Per	Ind(1,2,3-od)Pir	BT	3-MeBT	2-MeBT	2,3-DiMe-BT	DBT	2,3,7-TriMeBT	4-MeDBT	1,2,3,4-THDBT	2,3,4,7-TMeBT	4,6-DiMeDBT	2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T	4,6-DiEtBT	2-OHN	2-OHFI	9-10-AQ	9-FC	2-NFI			
Naf	1,00																																			
Acy	0,95	1,00																																		
Ace	0,99	0,89	1,00																																	
Fl	1,00	0,96	0,98	1,00																																
Phe	0,99	0,98	0,96	0,99	1,00																															
Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																														
Flu	0,92	0,75	0,97	0,90	0,85	0,00	1,00																													
Pir	0,99	0,99	0,95	0,99	1,00	0,00	0,84	1,00																												
B(a)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																											
Chr	0,90	0,99	0,83	0,92	0,95	0,00	0,65	0,96	0,00	1,00																										
B(b)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																									
B(k)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																								
B(a)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																							
DB(a,h)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																						
B(g,h)Per	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																					
Ind(1,2,3-od)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																				
BT	0,98	0,99	0,94	0,99	0,997	0,00	0,81	1,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																			
3-MeBT	0,94	0,78	0,98	0,92	0,88	0,00	1,00	0,87	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	1,00																		
2-MeBT	0,97	0,85	1,00	0,96	0,93	0,00	0,98	0,92	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,99	1,00																	
2,3-DiMe-BT	0,98	0,99	0,94	0,99	0,998	0,00	0,82	1,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,85	0,90	1,00																
DBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00															
2,3,7-TriMeBT	0,998	0,93	0,996	0,99	0,98	0,00	0,94	0,97	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,96	0,99	0,96	0,00	1,00														
4-MeDBT	0,88	0,69	0,94	0,86	0,81	0,00	0,997	0,79	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,99	0,97	0,77	0,00	0,91	1,00													
1,2,3,4-THDBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00													
2,3,4,7-TMeBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00												
4,6-DiMeDBT	0,97	0,85	0,996	0,96	0,93	0,00	0,99	0,92	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,99	1,00	0,90	0,00	0,98	0,97	0,00	1,00											
2,3-DH(1H)BInd(4,5-d)T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00											
4,6-DiEtBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00									
2-OHN	0,91	0,74	0,97	0,90	0,85	0,00	1,00	0,83	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	0,998	0,98	0,81	0,00	0,94	0,997	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	1,00							
2-OHFI	0,80	0,57	0,88	0,78	0,71	0,00	0,97	0,69	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	0,96	0,92	0,66	0,00	0,84	0,99	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,97	1,00						
9-10-AQ	1,00	0,94	0,99	0,998	0,99	0,00	0,93	0,98	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,95	0,98	0,97	0,00	1,00	0,90	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,93	0,82	1,00					
9-FC	0,95	0,81	0,99	0,94	0,90	0,00	0,99	0,89	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,999	0,998	0,87	0,00	0,97	0,98	0,00	0,00	0,998	0,00	0,00	0,99	0,94	0,96	1,00				
2-NFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	

Fonte: Autora

b) CAP 3

	Naf	Acg	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pir	B(a)Ant	Chr	B(b)Flu	B(k)Flu	B(a)Pir	DB(a,h)Ant	B(g,h,i)Per	Ind(1,2,3-cd)Pir	BT	3-MeBT	2-MeBT	2,3-DiMeBT	DBT	2,3,7-TriMeBT	4-MeDBT	12,3,4-THDBT	2,3,4,7-TMeBT	4,6-DiMeDBT	2,3-DH(H)BInd(4,5-d)T	4,6-DiEBT	2-OHN	2-OHFI	9-10-AQ	9-FC	2-NFI			
Naf	1,00																																			
Acg	0,99	1,00																																		
Ace	0,996	0,998	1,00																																	
Fl	0,90	0,96	0,94	1,00																																
Phe	0,77	0,86	0,83	0,97	1,00																															
Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																														
Flu	0,99	0,95	0,97	0,82	0,65	0,00	1,00																													
Pir	0,92	0,97	0,95	1,00	0,96	0,00	0,84	1,00																												
B(a)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00																											
Chr	0,87	0,93	0,91	1,00	0,98	0,00	0,78	0,99	0,00	1,00																										
B(b)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																									
B(k)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																								
B(a)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																							
DB(a,h)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																						
B(g,h,i)Per	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																					
Ind(1,2,3-cd)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																				
BT	0,93	0,98	0,96	0,997	0,95	0,00	0,86	1,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																			
3-MeBT	0,97	0,92	0,94	0,77	0,59	0,00	0,997	0,80	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	1,00																		
2-MeBT	1,00	0,99	0,998	0,92	0,79	0,00	0,98	0,93	0,00	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	0,96	1,00																	
2,3-DiMeBT	0,99	0,96	0,98	0,84	0,68	0,00	1,00	0,86	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,99	0,99	1,00																
DBT	0,88	0,80	0,84	0,60	0,38	0,00	0,95	0,63	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	0,97	0,87	0,94	1,00															
2,3,7-TriMeBT	0,996	0,97	0,98	0,86	0,71	0,00	0,997	0,88	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,99	0,99	1,00	0,92	1,00														
4-MeDBT	0,99	0,96	0,97	0,84	0,68	0,00	1,00	0,86	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,99	0,99	1,00	0,94	1,00	1,00													
12,3,4-THDBT	0,99	0,96	0,98	0,84	0,68	0,00	1,00	0,86	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,99	0,99	1,00	0,94	1,00	1,00	1,00												
2,3,4,7-TMeBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00											
4,6-DiMeDBT	0,99	0,96	0,97	0,84	0,68	0,00	1,00	0,86	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,99	0,99	1,00	0,94	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00										
2,3-DH(H)BInd(4,5-d)T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00									
4,6-DiEBT	0,71	0,81	0,78	0,94	1,00	0,00	0,59	0,93	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,52	0,73	0,62	0,31	0,65	0,62	0,62	0,00	0,62	0,00	1,00								
2-OHN	0,997	0,97	0,98	0,87	0,71	0,00	1,00	0,88	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,99	0,99	1,00	0,92	1,00	0,999	1,00	0,00	0,999	0,00	0,65	1,00							
2-OHFI	0,96	0,99	0,98	0,99	0,92	0,00	0,90	0,99	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,997	0,86	0,97	0,92	0,71	0,93	0,91	0,91	0,00	0,91	0,00	0,89	0,93	1,00						
9-10-AQ	0,96	0,91	0,93	0,76	0,57	0,00	0,99	0,78	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,80	1,00	0,96	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99	0,00	0,99	0,00	0,50	0,98	0,85	1,00					
9-FC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00			
2-NFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00		

Fonte: Autora.

c) CAP 4

	Naf	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pir	B(a)Ant	Chr	B(b)Flu	B(k)Flu	B(a)Pir	DB(a,h)Ant	B(g,h,i)Per	Ind(1,2,3-cd)Pir	BT	3-MeBT	2-MeBT	2,3-DiMe-BT	DBT	2,3,7-TriMeBT	4-MeDBT	1,2,3,4-THDBT	2,3,4,7-TMeBT	4,6-DiMeDBT	2,3-DH(1H)Blnd(4,5-d)T	4,6-DiEiBT	2-OHN	2-OHFI	9-10-AQ	9-FC	2-NFI			
Naf	1,00																																			
Acy	0,93	1,00																																		
Ace	0,997	0,96	1,00																																	
Fl	0,98	0,99	0,99	1,00																																
Phe	0,93	1,00	0,95	0,99	1,00																															
Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																														
Flu	0,88	0,99	0,92	0,96	0,99	0,00	1,00																													
Pir	0,89	0,99	0,92	0,97	0,996	0,00	1,00	1,00																												
B(a)Ant	0,87	0,99	0,90	0,95	0,99	0,00	1,00	0,999	1,00																											
Chr	0,87	0,99	0,90	0,95	0,99	0,00	1,00	0,999	1,00	1,00																										
B(b)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																									
B(k)Flu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																								
B(a)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																							
DB(a,h)Ant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																						
B(g,h,i)Per	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																					
Ind(1,2,3-cd)Pir	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																				
BT	0,95	0,998	0,97	0,99	0,998	0,00	0,98	0,99	0,98	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																			
3-MeBT	0,96	0,995	0,98	0,998	0,99	0,00	0,97	0,98	0,97	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00																		
2-MeBT	0,999	0,95	1,00	0,99	0,95	0,00	0,90	0,91	0,89	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,98	1,00																	
2,3-DiMe-BT	0,93	1,00	0,96	0,99	1,00	0,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,998	0,99	0,95	1,00																
DBT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																
2,3,7-TriMeBT	0,91	0,998	0,94	0,97	0,998	0,00	0,998	1,00	0,996	0,996	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,99	0,93	0,998	0,00	1,00														
4-MeDBT	0,89	0,99	0,92	0,96	0,995	0,00	1,00	1,00	0,999	0,999	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,98	0,91	0,99	0,00	1,00	1,00													
1,2,3,4-THDBT	0,88	0,99	0,92	0,96	0,99	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,98	0,91	0,99	0,00	0,998	1,00	1,00												
2,3,4,7-TMeBT	0,88	0,99	0,91	0,96	0,99	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,97	0,90	0,99	0,00	0,998	1,00	1,00	1,00											
4,6-DiMeDBT	0,89	0,99	0,92	0,96	0,99	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,98	0,91	0,99	0,00	0,999	1,00	1,00	1,00	1,00										
2,3-DH(1H)Blnd(4,5-d)T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00									
4,6-DiEiBT	0,91	0,998	0,94	0,98	0,999	0,00	0,998	0,999	0,995	0,995	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,99	0,93	0,998	0,00	1,00	0,999	0,998	0,997	0,999	0,00	1,00								
2-OHN	0,87	0,99	0,90	0,95	0,99	0,00	1,00	0,999	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,97	0,89	0,99	0,00	0,996	0,999	1,00	1,00	1,00	0,00	0,995	1,00							
2-OHFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00						
9-10-AQ	0,80	0,53	0,75	0,68	0,52	0,00	0,42	0,43	0,39	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,61	0,77	0,53	0,00	0,47	0,43	0,42	0,41	0,43	0,00	0,48	0,39	0,00	1,00					
9-FC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00		
2-NFI	0,96	0,79	0,93	0,87	0,78	0,00	0,70	0,72	0,68	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,84	0,94	0,78	0,00	0,74	0,71	0,70	0,69	0,71	0,00	0,75	0,68	0,00	0,94	0,00	1,00			

Fonte: Autora.