

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

Letícia Callegaro Brudi

**ESTUDO DE ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM DIFERENTES ADSORVENTES**

Letícia Callegaro Brudi

**ESTUDO DE ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM DIFERENTES ADSORVENTES**

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

Orientador: Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS
2020

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

Brudi, Letícia Callegaro
ESTUDO DE ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
DIFERENTES ADSORVENTES /
Letícia Callegaro Brudi.- 2020.
133 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. HPAs 2. CAP 3. Extração 4. Adsorção I. Cícero do Nascimento, Paulo II. 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, LETÍCIA CALLEGARO BRUDI, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) 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.

Letícia Callegaro Brudi

**ESTUDO DE ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM DIFERENTES ADSORVENTES**

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

Aprovada em 25 de setembro de 2020:

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

Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)

Cristiane Luisa Jost, Dr^a. (UFSC)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais Dariane e Hermann, aos meus irmãos Bruno e Claudia e aos meus sobrinhos Rafael e Brian, por todo incentivo, paciência e amor dado durante essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Dariane e Hermann que não mediram esforços para que eu pudesse concluir mais essa etapa da minha vida. Eu amo vocês!

Aos meus irmãos, Bruno e Claudia, e aos meus sobrinhos Rafael e Brian, que entenderam a minha ausência em certos momentos, que mantiveram o incentivo, amor e apoio sempre.

Ao professor e orientador Paulo Nascimento, por ser um exemplo de profissional desde a graduação! Obrigada pelas orientações e apoio durante esses quatro anos, desde o IC até o mestrado!

Agradeço a Rejane Cargnin, por esses quatro anos de coorientação na pesquisa e na vida. Por ser esse anjo que esteve comigo sempre para comemorar e para me levantar quando preciso. Não existem palavras que possam expressar o quão grata eu sou por ter você na minha vida! Muito obrigada!

Agradeço ao Thiago Burgo, por estar comigo desde o início dessa trajetória, me incentivando, aconselhando e sobretudo, me aturando. Obrigada pela cumplicidade e por ser um exemplo de profissional!

Agradeço a todos do LACHEM, em especial, a Pati S., Jé, Gabi, Cris, Fran, Ferraz, Sandra, Carol, Pati M., pelos momentos de alegria proporcionados, pelo ombro amigo nos momentos de desespero, pelos conselhos em momentos precisos, pela ajuda na pesquisa e nos problemas da vida. Obrigada a todos, pelo carinho, pelas comidas e por tonarem muito mais leve os meus dias!

Agradeço a Karolaine e Caroline Sebem por terem entrado na minha vida durante esse último ano. Obrigada pela parceria de estudo, de reclamações, de risadas e champagnes. Obrigada pela amizade!

Agradeço aos meus amigos de vida, Filipe, Juliana, Presuntinho, Thaís, Jeanine, Nathalia, Lê, por se fazerem presentes em dias de alegria, entenderem a minha ausência por vezes e me erguerem em momentos difíceis. Obrigada pela irmandade!

Agradeço a UFSM, CAPES e CENPES/PETROBRÁS pelo financiamento de bolsa/projeto e oportunidade de realização da pesquisa.

“Navigare necesse, vivere non est necesse.”
(Cneu Pompeu Magno)

RESUMO

ESTUDO DE ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM DIFERENTES ADSORVENTES

AUTORA: Letícia Callegaro Brudi

ORIENTADOR: Paulo Cícero do Nascimento

O comportamento de extração e adsorção gás-sólido de diferentes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foi estudado em meio aquoso e em quatro diferentes amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP), utilizando cromatografia líquida de alta eficiência como metodologia de análise. Por meio dos ensaios de extração em meio aquoso a 50 °C, obteve-se a emissão de 100% de acenafeno, 87,30% de antraceno e 86,23% de fluoranteno. Em relação as emissões das amostras de CAP a 130 °C, obteve-se um total de 32,94 mg Kg⁻¹ de HPAs totais da amostra REGAP, sendo essa, selecionada como amostra representativa para estudos de adsorção; 3,37, 2,64 e 1,46 mg Kg⁻¹ de HPAs totais das amostras AMP, REFAP e LUBNOR respectivamente. Através de ensaios da avaliação da capacidade de retenção usando três massas diferentes observou-se em solução aquosa que a EPU (rendimentos de adsorção de 100%) e XAD-2 (rendimentos de adsorção >90%) apresentaram maior capacidade de retenção de HPAs, seguidos por PEAD (rendimentos de adsorção de 75-90%). Para Si, EVA e CAG, os rendimentos dependeram fortemente dos HPAs. No entanto, para as amostras de CAP, o rendimento de adsorção diminuiu para todos os HPAs avaliados, mostrando que a composição da matriz asfáltica teve forte influência no processo de adsorção, sendo a retenção total de HPA foi de 47,2% para EPU, 46,8% para XAD-2, 29,9% para CAG, 27,3% para Si e 19,8% para PEAD. Os processos de retenção e eluição também foram avaliados por microscopia de força atômica (AFM).

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

ABSTRACT

STUDY OF GAS-SOLID ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIFFERENT ADSORBENTS

AUTHOR: Letícia Callegaro Brudi

ADVISOR: Paulo Cícero do Nascimento

The extraction and the gas-solid adsorption behavior of different polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were studied in aqueous solution and in four different asphalt petroleum cement (APC) samples, using high-performance liquid chromatography as methodology analysis. Through extraction tests in aqueous solution at 50 °C, 100% acenaphthene, 87,30% anthracene and 86,23% fluoranthene were emitted. Regarding the emissions of APC samples at 130 °C, a total of 32,94 mg Kg⁻¹ of total PAHs from the REGAP sample was obtained, which was selected as a representative sample for adsorption studies; 3,37, 3,64 and 1,46 mg Kg⁻¹ of total PAHs of the AMP, REFAP and LUBNOR samples, respectively. Through tests of the evaluation of the retention capacity using three different masses, it was observed in aqueous solution that the, PUF (adsorption yields of 100%) and XAD-2 (adsorption yields >90%) showed the greater retention capacity for PAHs, followed by HDPE (adsorption yields 75-90%). For Si, EVA and GAC, the adsorption yields depended strongly on the PAHs. Alternatively, for the asphalts samples, the adsorption yields decreased for all the evaluated PAHs, showing that the asphalt matrix had the strong influence on the adsorption process, with the total PAHs being 47,20% for PUF, 46,80% for XAD-2, 29,90% for GAC, 27,30% for Si and 19,80% for HDPE. The retention and elution processes on the adsorbent surfaces were also evaluated by atomic force microscopy (AFM).

Keywords: PAHs. APC. Extraction. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Esquema da formação de HPA por meio da pirólise	36
Figura 2– Distribuição dos 16 HPAs prioritários listados pela U.S. EPA entre a fase vapor e material particulado atmosférico (MPA) em região de queima de madeira para produção de carvão	39
Figura 3– Posições mais reativas em HPAs	40
Figura 4– Estrutura molecular dos 16 HPAs considerados prioritários	42
Figura 5– Fenômeno de adsorção	46
Figura 6– Classificação da IUPAC de acordo com os tipos de isotermas	48
Figura 7– Amostrador ativo de grandes volumes (<i>Hi-vol</i>)	50
Figura 8– Tubo de adsorvente para amostragem de vapor atmosférico (ORBO™, SUPELCO)	51
Figura 9– Amostrador passivo	51
Figura 10– Monômero base da estrutura da resina Amberlite XAD-2 e a sua forma comercial em esferas brancas	52
Figura 11– Estrutura da EPU e o aspecto apresentado da espuma após a moagem feita nesse estudo	53
Figura 12– Estrutura do PEAD e o pó vendido comercialmente utilizado nesse estudo	54
Figura 13– Estrutura unitária do EVA e o aspecto apresentado após moagem	54
Figura 14– Carvão ativado granular utilizado nesse estudo	55
Figura 15– Estrutura da sílica e o pó vendido comercialmente utilizado nesse estudo	56
Figura 16– Estrutura química dos compostos utilizados no estudo	59
Figura 17– <i>Trap Reator</i>	62
Figura 18– <i>Trap coletor</i>	63
Figura 19– Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC)	64
Figura 20– DECAV	65
Figura 21– Procedimento de adsorção	67
Figura 22– Confecção da coluna de adsorção com XAD-2	70
Figura 23– Procedimento de dessorção da coluna com o auxílio de uma bomba peristáltica percolando-se 25 mL + 10 mL + 10 mL de acetonitrila sob vazão de 2,5 mL min ⁻¹	71
Figura 24– Cromatograma com a numeração dos compostos analisados pelo canal 254 nm. .	75
Figura 25– Cromatograma com a numeração dos compostos analisados pelo canal 225 nm. .	76
Figura 26– Resultado da emissão dos HPAs a 50 °C	79

Figura 27– Resultado da adsorção gás-sólido do acenafteno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.	80
Figura 28– Resultado da adsorção gás-sólido do antraceno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.	81
Figura 29– Resultado da adsorção gás-sólido do fluoranteno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.	81
Figura 30– Resultados das emissões do HPAs nas quatro diferentes amostras de CAP a 130 °C	84
Figura 31– Comparação de espectros do naftaleno entre a amostra de CAP e a biblioteca espectral com similaridade de 95%.....	85
Figura 32– Emissões das amostras de CAP com a fortificação.....	87
Figura 33– Cromatograma do <i>trap</i> 1 da emissão com a fortificação sobreposta aos cromatogramas de eluição das colunas de adsorção de 0,100 g e 0,200 g de espuma de poliuretano da amostra REGAP	88
Figura 34– Porcentagens de adsorção dos HPAs no substrato sólido EPU nas quatro amostras de CAP.....	90
Figura 35– Cromatogramas das emissões das quatro amostras de CAP sobrepostos.....	91
Figura 36– Porcentagens de adsorção dos HPAs presentes na REGAP com os cinco adsorventes utilizados nesse estudo.	92
Figura 37– Imageamento por AFM da EPU antes e depois da adsorção dos HPAs.....	94
Figura 38– Imageamento da topografia dos adsorventes após o processo de adsorção dos HPAs.	95
Figura 39– Método de limpeza da EPU.	96
Figura 40– Método de limpeza do XAD-2.	97
Figura 41– Método de limpeza do EVA.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades físico químicas dos 16 HPAs prioritários listados pela U.S. EPA	38
Tabela 2– 16 HPAs prioritários de acordo com o seu potencial carcinogênico.....	43
Tabela 3– Limites de exposição obrigatórios ou recomendados para compostos orgânicos voláteis.....	44
Tabela 4– Limites estabelecidos para concentração média anual e diária (24 horas) para material particulado.....	45
Tabela 5– Parâmetros físico-químicos das quatro amostras utilizadas nesse trabalho.....	60
Tabela 6– Quantidade e concentração de cada ampola de padrão de HPA líquido utilizado para preparar as soluções, volume final e concentração das soluções estoque...	60
Tabela 7– Quantidade de massa pesada do padrão de HPA sólido utilizado para preparar as soluções, volume final e concentração das soluções estoques.....	61
Tabela 8– Concentrações e número de mol de cada HPA na solução de trabalho.....	66
Tabela 9– Massas pesadas das amostras asfálticas.....	66
Tabela 10– Massas pesadas das amostras asfálticas.....	67
Tabela 11– Classificação das partículas utilizadas para os processos de adsorção após o peneiramento.....	68
Tabela 12– Parâmetros cromatográficos do método desenvolvido por Barichello (2016) para a análise de HPAs.....	73
Tabela 13– Concentrações de cada HPA na curva analítica construída.....	73
Tabela 14– Faixa de trabalho, equação da reta e R^2 da curva de calibração para análise dos 16 HPAs.....	76
Tabela 15– Recuperação dos compostos nas amostras.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
AMP	Amostra modificada por polímero
BaA	Benzo(a)antraceno
CHRY	Criseno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BaP	Benzo(a)pireno
DBahA	Dibenzo(a,h)antraceno
IND	Indeno(1,2,3-cd)pireno
BghiP	Benzo(ghi)perileno
GC/MS	Cromatografia Gasosa com detecção de Massas
NAF	Naftaleno
ACY	Acenaftileno
ACE	Acenafteno
FLU	Fluoreno
PHE	Fenantreno
ANT	Antraceno
PYR	Pireno
FLT	Fluoranteno
XAD-2	Resina polimérica Amberlite XAD-2
EPU	Espuma de Poliuretano
EVA	Etileno Vinil Acetato
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
Si	Sílica
CAG	Carvão Ativado
A.C.	Antes de Cristo
EB	Especificação Brasileira

IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IPCS	Programa Internacional de Segurança Química
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
MPA	Material Particulado Atmosférico
UV	Região Ultravioleta do espectro eletromagnético
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional
EU	União Européia
IARC	Agência Internacional para Pesquisa em Câncer
COVs	Compostos orgânicos voláteis
OCHA	Administração de Saúde e Segurança Ocupacional
ATSDR	Agência para Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PTS	Partículas total em suspensão
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de Vinila
POG	<i>Polymer-coatedGlass</i>
CLAE	Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS
DECAV	Dispositivo de Extração e Coleta por Arraste a Vapor
AFM	Microscopia de Força Atômica
UV-VIS	Região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A- Artigo publicado no periódico da <i>American Chemical Society</i> - <i>Energy&Fuels</i>	117
--	-----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	32
1.1 OBJETIVOS	32
1.1.1 Objetivo Geral	32
1.1.2 Objetivos Específicos	33
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	34
2.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	34
2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	35
2.2.1 Formação, fontes de emissão e ocorrência de HPAs	35
2.2.2 Propriedades Físico-Químicas	37
2.2.3 Aspectos Toxicológicos e exposição ocupacional	41
2.3 ADSORÇÃO	46
2.3.1 Natureza da adsorção	46
2.3.2 Modelos de adsorção	47
2.4 AMOSTRAGEM	49
2.4.1 Amostradores	49
2.4.1.1 Amostragem para material particulado	49
2.4.1.2 Amostragem para fase gasosa	50
2.4.2 Adsorventes	51
2.4.2.1 XAD-2	52
2.4.2.2 Espuma de poliuretano	52
2.4.2.3 Polietileno de alta densidade	53
2.4.2.4 Etileno vinil acetato	54
2.4.2.5 Carvão ativado	55
2.4.2.6 Sílica	56
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 MATERIAIS	57
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	57
3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES	58
3.4 PADRÕES ANALÍTICOS DOS HPAs	58
3.5 AMOSTRAS ASFÁLTICAS	59
3.6 MÉTODOS	60
3.6.1 Preparo das soluções padrões dos HPAs	60
3.6.2 Limpeza das vidrarias	61
3.6.3 Extração dos HPAs a 50 °C em água utilizando o DECAV	61
3.6.4 Extração dos HPAs a 130 °C em quatro diferentes amostras asfálticas	66
3.6.5 Extração dos HPAs a 130 °C em quatro diferentes amostras asfálticas com fortificação	67
3.6.6 Adsorção	67
3.6.6.1 Granulometria	68
3.6.6.2 Microscopia de força atômica (AFM)	69
3.6.6.3 Confeção da coluna de adsorção	69
3.6.6.4 Dessorção dos HPAs da coluna de adsorção	70
3.6.6.5 Limpeza dos adsorventes	71
3.6.6.6 Custo dos adsorventes	72
3.6.7 Método instrumental analítico para as análises de HPAs	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CLAE-DAD	75

4.2 ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HPAs EM MEIO AQUOSO A 50 °C	77
4.2.1 Seleção dos HPAs para o estudo	77
4.2.2 Parâmetros Experimentais	78
4.2.3 Avaliação da emissão dos HPAs a 50 °C	79
4.2.4 Efeito da variação da massa e do tipo de adsorvente	80
4.3 ADSORÇÃO EM AMOSTRAS DE CAP A 130 °C	83
4.3.1 Avaliação da emissão das amostras de CAP	83
4.3.2 Escolha dos HPAs para a fortificação e resultados de recuperação	85
4.3.3 Estudo de adsorção da EPU	88
4.3.4 Escolha da amostra representativa e estudo com os demais adsorventes	91
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	93
4.5 PRÉ-TRATAMENTO DOS ADSORVENTES	96
5 ANÁLISE CRÍTICA E CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE	117

QUESTÕES QUE NORTEARAM ESSE TRABALHO

- 1) Os adsorventes estudados retêm os analitos da mesma forma?
- 2) Os adsorventes permitem a retirada dos analitos para a quantificação?

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um material betuminoso tendo sua origem de forma natural ou como subproduto do petróleo. É constituído principalmente de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos. A ocorrência de compostos orgânicos voláteis no asfalto constitui um problema tecnológico e ambiental. A liberação desses compostos pode ocorrer durante o armazenamento, transporte e, principalmente durante a sua aplicação em rodovias (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIN, 2014).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de compostos onipresentes no ambiente, com carcinogenicidade, teratogenicidade e genotoxicidade reconhecidas (YANG et al., 2006). Presentes nos fumos de asfalto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (U.S. EPA), especificou 16 HPAs como prioritários em relação ao seu grau de toxicidade.

Apesar de haver muitos estudos sobre as características ambientais dos HPAs e suas emissões, estudos sobre técnicas de remoção desses compostos são bastante limitados (DAT; CHANG, 2017).

A adsorção é uma das técnicas mais eficazes para remoção de HPAs, por ser ambientalmente correta, econômica, simples e sem formação de subprodutos indesejáveis. Contudo, a seleção de um adsorvente adequado e a otimização dos fatores ambientais influentes são importantes no estudo da remoção dos HPAs (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

Neste trabalho, investigou-se a extração de diferentes HPAs em meio aquoso e em amostras de CAP, caracterizando suas emissões, além de verificar a eficiência de diferentes substratos sólidos via adsorção gás-sólido de HPAs em meio aquoso e em quatro diferentes amostras de CAP identificadas como REGAP, LUBNOR, REFAP E AMP.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho dos substratos sólidos, Espuma de Poliuretano (EPU), resina Amberlite XAD-2, Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Carvão Ativado Granular (CAG), Etileno Vinil Acetato (EVA) e Sílica (Si) como adsorventes para HPAs oriundos de soluções aquosas e amostras de CAP.

1.1.2 Objetivos Específicos

a) Avaliar a transferência de extração dos HPAs acenafteno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno a 50 °C;

b) Caracterizar as emissões de quatro amostras de CAP brasileiro (REFAP, REGAP, AMPE LUBNOR) a 130 °C em relação à emissão dos HPAs estudados;

c) Investigar a capacidade de adsorção dos substratos EPU, XAD-2, EVA, PEAD, Si e CAG num sistema gás-sólido a partir de soluções padrões de HPAs e amostras de CAP.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica abordará informações sobre os componentes estudados nesse trabalho, com enfoque nos principais pontos que viabilizam a pesquisa, como, comportamento, ocorrência, extração e adsorção.

2.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

O asfalto é uma substância betuminosa encontrada em depósitos naturais, como lagos, ou como resíduo do processo de refinamento do petróleo ou alcatrão de carvão (NOLAN, 2011). Sendo um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados pelo homem (BERNUCCI et al. 2010), tem seu primeiro uso registrado como material de construção nas estradas da Babilônia, por volta de 615 A.C. (GILLESPIE, 1992). De fato, uma das suas principais aplicações é como pavimentação asfáltica. No Brasil, por exemplo, cerca de 95% das estradas utilizam revestimento asfáltico (BERNUCCI et al., 2010).

O asfalto tem como componente principal o betume, uma forma altamente degradada de petróleo (SU et al., 2019) que consiste principalmente de hidrocarbonetos com pequenas quantidades de heteroátomos, incluindo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais como vanádio, ferro e níquel (REDELIUS; SOENEN, 2015).

O asfalto é dividido em frações que podem ser distinguidas pela sua polaridade, que formam uma associação estável, onde a resina atua como dispersante, gerando partículas coloidais carregadas que se repelem (OYENEYIN, 2015): micelas de asfaltenos altamente polares são dispersas numa fase viscosa de aromáticos, saturados e resinas (fração de maltenos) (HOFKO et al., 2016).

O asfalto brasileiro é produzido a partir da mistura de vários petróleos, quando adquire propriedades físicas capazes de assegurar o seu bom rendimento e desempenho como material para a pavimentação, obtém a nomenclatura *Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)* (BERNUCCI et al., 2010). A especificação brasileira (EB-78) do Instituto Brasileiro do Petróleo e Gás (IBP) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), IBP/ ABNT-EB-78, define CAP como o asfalto obtido especialmente para atender as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de pavimento, tendo uma penetração a 25 °C entre 5 e 300 décímetros de milímetro sob uma carga de 100 gramas, aplicada durante 5 segundos (JOHN et al, 2000).

Os CAPs são obtidos por meio da destilação do petróleo, e constituem o último subproduto da torre de destilação. Por meio da inserção de petróleo pré-aquecido na torre de

destilação, e o aquecimento do mesmo a uma temperatura entre 300 e 350 °C, separa-se as gasolinas e os gasóleos do restante que é o CAP, ou seja, a sobra da destilação a vácuo (JOHN et al, 2000).

Os CAPs são constituídos principalmente de hidrocarbonetos (90 a 95%) e de 5 a 15% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio), sendo característico do CAP brasileiro possuir baixo teor de enxofre e metais, e alto teor de nitrogênio (BERNUCCI et al., 2010).

2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

As espécies presentes nos fumos de asfalto que contêm apenas carbono e hidrogênio em sua estrutura, são denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (WILSON et al., 2016). Os HPAs são compostos formados por dois ou mais anéis polinucleares ligados entre si, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, podendo ou não ter grupos substituintes (DILETTI et al., 2005) organizados sob forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000).

2.2.1 Formação, fontes de emissão e ocorrência de HPAs

Os HPAs são formados a partir de fontes antropogênicas e naturais, sendo a antropogênica, a fonte mais significativa (IDOWU et al., 2019). As fontes naturais são muito limitadas restringindo-se, praticamente, a incêndios florestais, atividades vulcânicas, decomposição de material biológico (resultado de centenas de anos de degradação) (PAGLIUCA et al. 2003; LOPES; ANDRADE, 1996), enquanto que, as fontes antropogênicas consistem em processos pirolíticos durante o refino do petróleo, processos industriais, torrefação, incineração, emissões veiculares (diesel ou gasolina), fumaça (principalmente a do tabaco) e geração de energia entre outros (EUROPEAN COMMISSION, 2002).

A formação destes compostos é favorecida em altas temperaturas entre 300 e 800 °C. Acredita-se em dois mecanismos de formação dos HPAs: a pirólise e a pirossíntese. A pirólise ocorre em baixas concentrações de oxigênio e em altas temperaturas (300 a 800 °C), quando compostos orgânicos de elevada massa molecular são fragmentados em moléculas menores, com dois ou três anéis aromáticos (Figura 1). Os HPAs gerados durante a pirólise podem se recombinar e produzir moléculas mais estáveis com cinco ou seis anéis aromáticos, ocorrendo assim, a pirossíntese (MORET; CONTE, 2000).

2.2.2 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas dos HPAs variam conforme o número de anéis e suas estruturas, e dessa maneira, com suas massas moleculares (IPCS, 1998). O transporte e a distribuição dos HPAs no ambiente dependem muito do meio em que estão expostos e de algumas propriedades dispostas a seguir na Tabela 1, como, solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry e coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (LOPES, 2007).

Tabela 1– Propriedades físico químicas dos 16 HPAs prioritários listados pela U.S. EPA.

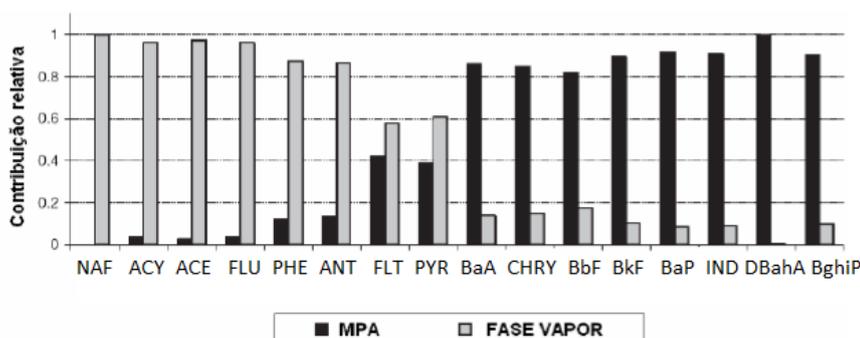
HPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Estrutura Química	Peso Molecular (u)	PE (°C)	Pressão de vapor (torr)	Solubilidade em água a 25°C (mg.L ⁻¹)	Coef. de partição octanol/água (K _{ow})	Constante a 25°C a 25°C K _p
Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈		128,06	218	0,0492	32	2300	4,89x
Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈		152,20	280	10 ⁻³ – 10 ⁻² a 20°C	3,93	12000	1,14 x
Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀		154,21	279	10 ⁻³ – 10 ⁻² a 20°C	3,4	21000	1,48 x
Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀		166,22	295	10 ⁻³ – 10 ⁻² a 20°C	1,9	15000	1,01 x
Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀		178,23	342	2x10 ⁻⁴ a 20°C	0,05-0,07	28000	7,3 x
Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀		178,23	340	6,8 x10 ⁻⁴ a 20°C	1,0 – 1,3	29000	3,98 x
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀		202,26	375	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴ a 20°C	0,26	340000	6,5 x
Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀		202,26	393	6,9 x10 ⁻⁹ a 20°C	0,14	2x10 ⁵	1,1 x
Benzo(a)antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂		228,29	400	5 x10 ⁻⁹ a 20°C	0,01	4x10 ⁵	1,3 x
Criseno	5	C ₁₈ H ₁₂		228,29	448	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶ a 20°C	0,002	4x10 ⁵	5,03 x
Benzo(b)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,31	481	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶ a 20°C	0,0015	4x10 ⁶	4,98 x
Benzo(k)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,32	480	9,6X10 ⁻⁷ a 20°C	0,00076	7 x10 ⁶	4,4 x
Benzo(a)pireno	5	C ₂₀ H ₁₂		252,32	496	5 x10 ⁻⁹	0,0038	10 ⁶	3,4 x10 ⁻⁵
Di benzo(a,h)antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄		278,35	524	~10 ⁻¹⁰	0,0005	10 ⁶	7 x1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	C ₂₂ H ₁₂		276,34	536	~10 ⁻¹⁰	0,062	5x10 ⁷	2,9 x10 ⁻⁵
Benzo(ghi)perileno	6	C ₂₂ H ₁₂		276,34	545	~10 ⁻¹⁰	0,00026	10 ⁷	2,7 x10 ⁻⁵

Fonte: Adaptação de Andersson; Achten, (2015).

A maioria dos HPAs são sólidos à temperatura ambiente de cor branca ou amarela, com o aumento do peso molecular os pontos de fusão, ebulição aumentam e solubilidade em água, diminui (LOPES, 2007). Os HPAs são altamente lipofílicos e solúveis em solventes orgânicos. O coeficiente de partição octanol-água que varia entre 3,4 a 7,1, expressa suas afinidades por fases orgânicas lipofílicas (NETTO et al., 2000).

A pressão de vapor dos HPAs determina suas distribuições no meio ambiente entre as fases ar, água e solo e, também, entre vapor e aerossol na atmosfera. A solubilidade em água também afeta a distribuição entre as fases apesar dos baixos coeficientes de solubilidade dos HPAs em água (BOTKIN; KELLER, 1995). A solubilidade em água é muito baixa, sendo que a solubilidade do HPA diminui com o aumento do número de anéis aromáticos, conseqüentemente, com o aumento da massa molar (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Hidrocarbonetos com dois anéis existem quase que 100% na fase vapor e outros HPAs de cinco ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos em material particulado atmosférico (MPA) (Figura 2). Os HPAs de pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) estão distribuídos em ambas as fases (BARBOSA; RÉ-POPPI; SANTIAGO-SILVA, 2006).

Figura 2– Distribuição dos 16 HPAs prioritários listados pela U.S. EPA entre a fase vapor e material particulado atmosférico (MPA) em região de queima de madeira para produção de carvão.



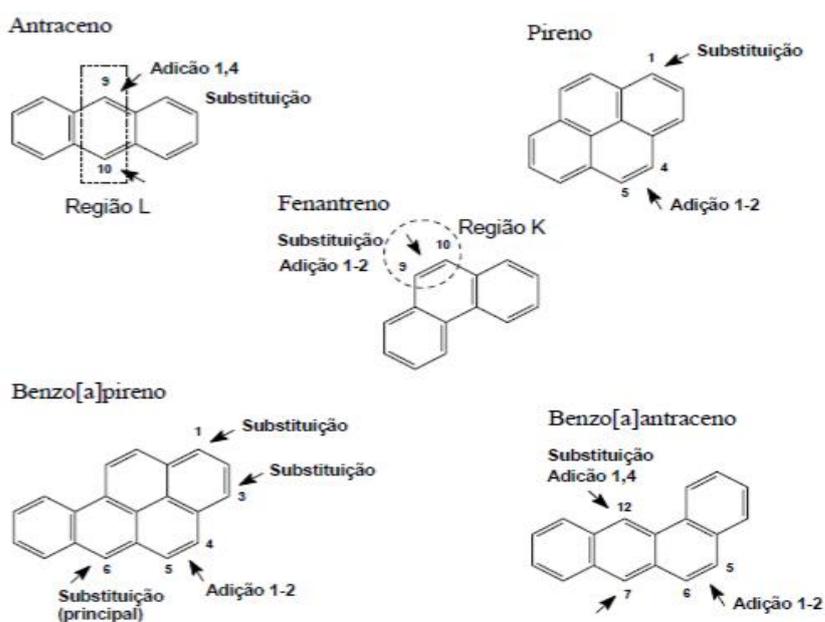
Legenda: NAF (naftaleno), ACY (acenaftileno), ACE (acenafteno), FLU (fluoreno), PHE (fenantreno), ANT (antraceno), FLT (flouranteno), PYR (pireno), BaA (benzo(a)antraceno), CHRY (criseno), BbF (benzo[b]flouranteno), BkF (benzo[k]flouranteno), BaP (benzo[a]pireno), IND (indeno[1,2,3-cd]pireno), DBahA (dibenzo[a,h]antraceno) e BghiP (benzo[g,h,i]perileno).

Fonte: Adaptação de Barbosa; Ré-Poppi; Santiago-Silva, (2006).

A temperatura do meio tem efeito na distribuição dos HPAs entre as fases vapor e partícula, principalmente para os HPAs mais voláteis. Em temperaturas mais baixas há um aumento das concentrações de HPAs na fase particulada (FYNLAISON-PITTS; PITTS, 2000). Outro efeito também relacionado à temperatura, é a reatividade dos compostos na atmosfera. Em baixas temperaturas há uma redução na degradação química, portanto, as concentrações de HPAs adsorvidos sobre MPA são maiores no inverno do que no verão (LOPES; ANDRADE, 1996; MURRAY; POTTIE; PUPP, 1974; KATZ; CHAN, 1980).

As reações químicas que envolvem os HPA podem ser de substituição (um átomo de hidrogênio é trocado por outro elemento ou grupo) ou adição (uma ligação dupla é desfeita) seguida ou não de eliminação (regeneração da ligação dupla) (FYNLAISON-PITTS; PITTS, 2000). Os HPAs podem também ser foto-oxidados, pois absorvem intensamente radiações na região do UV com comprimentos de onda superiores a 300 nm (presente na radiação solar) (DEWAR, 1952). O tipo de reação que um HPA pode realizar depende de sua própria estrutura e das espécies com quem interagem. As posições em que ocorrem as reações são determinadas pela estabilidade das espécies intermediárias. São mais reativas aquelas adjacentes à fusão dos anéis por serem energeticamente favorecidas (Figura 3) (FUKUI; YONEZAWA; SHINGU, 1952; VIANA, 1981)

Figura 3— Posições mais reativas em HPAs.



Fonte: Adaptado de Fukui; Yonezawa; Shingu, (1952).

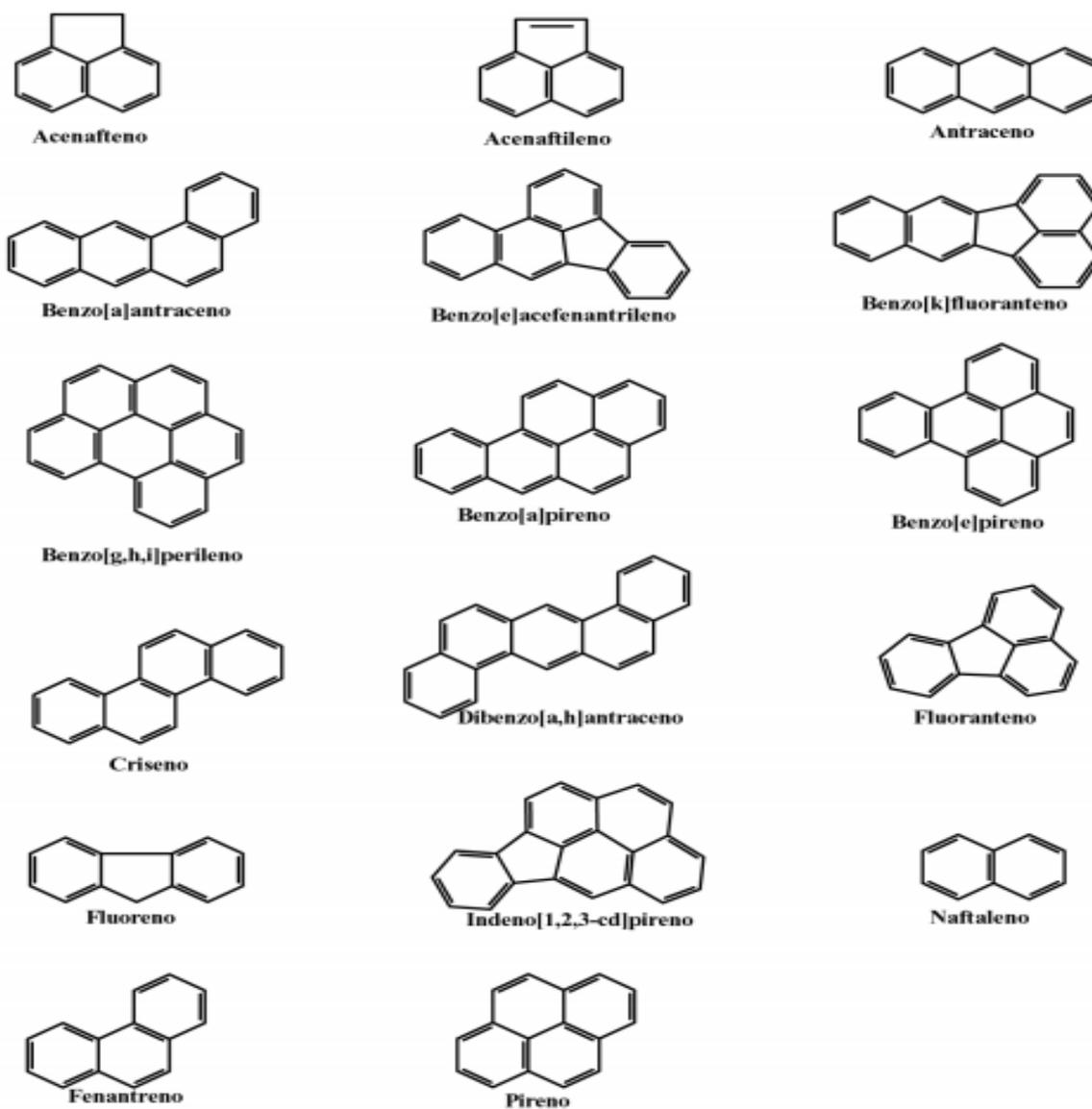
2.2.3 Aspectos toxicológicos e exposição ocupacional

Os primeiros ensaios que demonstraram o risco carcinogênico de HPAs, foram realizados em 1922, pela demonstração de que extratos orgânicos de fuligem são cancerígenos em animais e em 1942, pelo extrato de material particulado ambiental em Los Angeles (KONTIN et al., 1954; LEITER; SHEAR, 1943).

Considera-se como o início da química dos HPAs o isolamento a partir do carvão do benzo(a)pireno e sua síntese, em 1931. Sua identificação como uma nova substância química, em 1933, permitiu demonstrar seu potencial carcinogênico, sendo caracterizado como um agente cancerígeno de distribuição mundial, em ambientes respiráveis, como constituinte de aerossóis atmosféricos, a partir de testes em animais (LOPES; ANDRADE, 1996).

Há mais de 100 HPAs conhecidos, mas apenas 16 destes foram classificados pela União Européia (UE), *United States Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) e pelo *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) como poluentes prioritários (Figura 4), em 1976, sendo selecionados por fatores que incluem toxicidade e frequência de exposição em seres humanos (DEBASTANI; IAVANOVI, 1999; MARTINEZ, 2001).

Figura 4– Estrutura molecular dos 16 HPAs considerados prioritários.



Fonte: (NIOSH, 1998).

O efeito tóxico mais importante dos HPAs é a indução ao câncer (PERERA, 1997). A seguir, a Tabela 2, mostra a classificação dos 16 HPAs prioritários com o seu potencial carcinogênico pela *International Agency for Research on Cancer – IARC*.

Tabela 2– 16 HPAs prioritários de acordo com o seu potencial carcinogênico.

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

Legenda: 3 = não é classificado como carcinogênico para humanos; 2B = possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 2A = provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais e 1 = carcinogênico para humanos.

Fonte: Adaptação de IARC (2010).

Os HPAs podem penetrar no organismo através do trato gastrointestinal, dos pulmões e/ou absorvidos pela pele (FYNLAISON-PITTS; PITTS, 2000). O principal meio de contaminação é por inalação de aerossóis atmosféricos, provocando doenças respiratórias. De fato, estudos indicam que os HPA estão associados predominantemente às partículas menores do que 10 µm de diâmetro aerodinâmico, o que corresponde àquelas consideradas inaláveis, sendo capazes de penetrar pelo nariz e pela boca. As partículas finas têm a capacidade de absorver maiores quantidades de HPA, devido a maior área superficial e penetram mais facilmente na região intratorácica do organismo humano (AKIMOTO, 1995).

Os efeitos tóxicos estão relacionados com a estrutura do HPA. Geralmente após a absorção pelo organismo, a ação exercida pelos HPAs é ativada durante o processo metabólico

que tem a função de excretar a urina (ALLEN et al., 1998; YAN et al., 2006). Nesse processo ocorre a formação de epóxidos, sendo o seu intermediário, capaz de reagir com a guanina do DNA formando um *aducto*, forçando a célula a um erro de reparação que, posteriormente, pode resultar em tumoração (FYNLAISON-PITTS; PITTS, 2000).

A presença de HPAs na atmosfera é um problema global crescente e universal (LIAO; CHIANG, 2006). Sendo a via respiratória o principal meio de contaminação. Organizações como a *Occupational Safety and Helthy Administration* (OCHA), *National Insitute of Occupational Safety and Helthy* (NIOSH) e *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), estabeleceram limites de exposição ocupacional (Tabela 3), limitando uma concentração atmosférica aos trabalhadores que podem estar expostos a compostos orgânicos voláteis (COVs), sem que haja danos à saúde. Os limites, são baseados na medição atmosférica de partículas totais, para compostos como benzeno solúvel inalável ou a concentração total de hidrocarbonetos (RILEY, 2004).

Tabela 3– Limites de exposição obrigatórios ou recomendados para compostos orgânicos voláteis.

COVs ($\mu\text{g m}^{-3}$)	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)
Tolueno	200	100	150	1	N. D.	0,08
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	0,01	0,01	0,03
1,2-Dibromoetano	20	0,04	0,02	N. D.	N. D.	N. D.

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

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

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA 03/1990, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar, sendo definidos em função do tempo de duração da exposição. A resolução regulamenta os seguintes parâmetros: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂). A Tabela 4 mostra os padrões de qualidade do ar estabelecidos por legislações ambientais de países como Estados Unidos e Brasil, e para a Europa em relação ao material particulado.

Tabela 4– Limites estabelecidos para concentração média anual e diária (24 horas) para material particulado.

Poluente	Duração da exposição	Padrões (µg m ⁻³)	Referência
PTS	Anual/24 horas	80/240	CONAMA-Brasil, 03/190
Fumaça	Anual/24 horas	60/150	CONAMA-Brasil, 03/190
MP ₁₀	Anual/24 horas	50/150	CONAMA-Brasil, 03/190
	Anual/24 horas	50/150	U.S. EPA-NAAQS, 1997
	Anual	40 50	CEN-Europa, 1997
MP _{2,5}	Anual	20	CEN-Europa, 1997
	Anual/24 horas	8/25 15/25	U.S. EPA-NAAQS, 2005
MPU _{10-2,5}	24 horas	50-70 (98%)	U.S. EPA-NAAQS, 2005
		60-85 (99%)	

Legenda: Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); *Environmental Protection Agency* (U.S. EPA); *European Committee of Normalisation* (CEN); Material particulado (MP); Material particulado urbano (MPU); Particulado total em suspensão (TSP).

Fonte: Adaptação de Silva (2009).

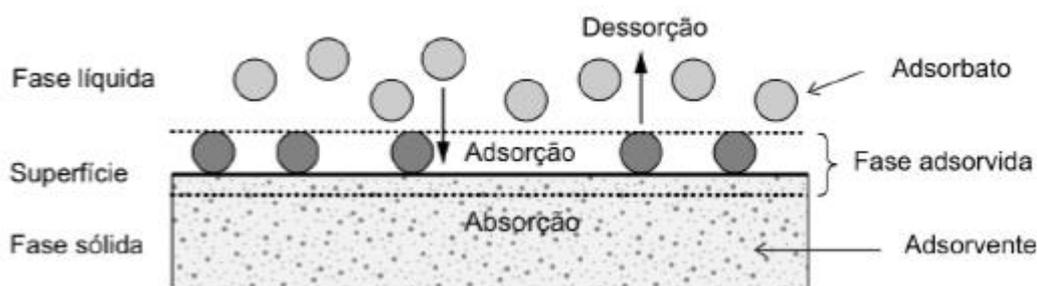
2.3 ADSORÇÃO

Entre uma infinidade de técnicas de remoção de HPAs em amostras ambientais e no meio ocupacional, a adsorção, devido seu alto desempenho mostrou ser uma das técnicas mais atraentes para remover HPAs de soluções aquosas, em fase vapor ou adsorvidos no material particulado atmosférico. Os processos de adsorção são simples, eficientes e versáteis, porque o uso de diferentes adsorventes permite a remoção de solutos com características químicas variadas (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016; VINHAL, 2015).

O conceito de adsorção foi introduzido na ciência de superfícies por Gibbs há mais de 100 anos, com um modelo proposto sem qualquer padrão de estrutura para a interface.

A adsorção (Figura 5) é um processo de desequilíbrio entre duas fases, onde a superfície do sólido que apresenta forças não balanceadas atrai as moléculas do fluido em contato. (ARIM; RODRIGUES; ALMEIDA, 2015). Em contraste, na absorção a substância é enriquecida dentro da fase de recepção e não apenas na superfície.

Figura 5– Fenômeno de adsorção.



Fonte: Adaptação de Worch (2012).

A adsorção envolve preferencialmente transferência de massa e, depende da natureza e superfície do adsorvente, de suas interações, pH e temperatura (GOMIDE, 1980).

2.3.1 Natureza da adsorção

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos que dependem da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente: físico (fisissorção) ou químico (quimissorção).

Na fisissorção, o adsorvato conserva sua natureza química, ou seja, nenhuma ligação é realizada ou rompida, e adsorve-se de forma não específica, formando camadas sucessivas. As

ligações formadas são do tipo van der Waals, sendo interações intermoleculares fracas, fazendo possível a dessorção, ou seja, o decréscimo da quantidade adsorvida (SING et al., 1985). Do ponto de vista da termodinâmica, a variação da entalpia de adsorção para a adsorção física é superior a -50 kJ mol^{-1} (MACHADO et al., 2011). Na adsorção física, por se tratar de um fenômeno de baixa força de atração, a textura dos adsorventes é a característica mais importante para o processo. O adsorvente deverá ter área específica, volume e tamanho de poros suficiente para a deposição do adsorvato (CIOLA, 1981).

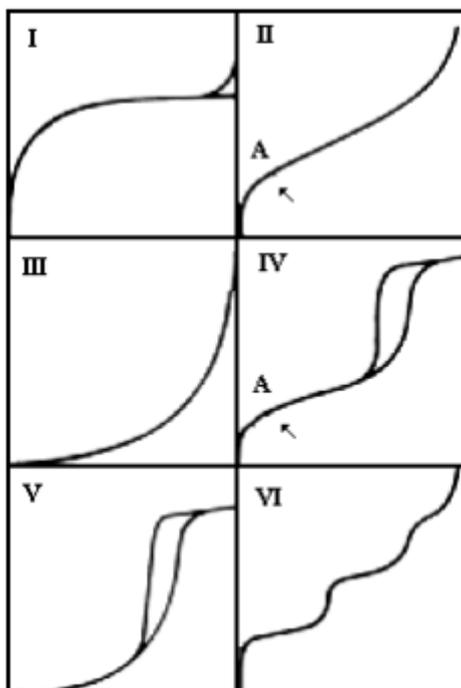
Na quimissorção, há formação de ligações químicas, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre transformações, geralmente ele é dissociado, formando radicais e átomos que são ligados ao adsorvente, portanto adsorve-se de forma específica, formando apenas uma única camada. Do ponto de vista termodinâmico, a variação da entalpia de adsorção para a adsorção química é inferior à de -80 kJ mol^{-1} (MACHADO et al., 2011). As ligações formadas são fortes, do tipo covalentes ou ligações de hidrogênio (FULVIO, 2009). Na adsorção química, a composição química do adsorvente e do adsorvato são fundamentais para que ocorra a adsorção, pois as interações são muito específicas (CRINI, 2006).

2.3.2 Modelos de adsorção

Uma isoterma de adsorção relaciona o grau de recobrimento da superfície do adsorvente com a concentração (ou pressão, no caso de gases) do adsorvato à temperatura constante, dessa forma as isotermas são capazes de expressar a extensão do recobrimento superficial com base no equilíbrio dinâmico entre a quantidade de material adsorvido e a quantidade de material livre (ATKINS, 1999).

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos (Figura 6), sendo os cinco primeiros tipos foram sugeridos primeiramente por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

Figura 6— Classificação da IUPAC de acordo com os tipos de isotermas.



Fonte: (GREGG; SING, 1982).

As isotermas do tipo I são classificadas como isotermas de Langmuir e mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um limite, que corresponde à formação da monocamada completa. Essa isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena como carvão, sílica gel e zeólitas (OSCIK, 1982).

As isotermas do tipo II são conhecidas como isoterma de BET e mostram um ponto de inflexão onde há a formação da multicamada. Essa isoterma é dada para sólidos não porosos ou macroporosos (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). As isotermas do tipo III raramente ocorrem em estudos de sólidos não porosos e sugere a formação de multicamadas, mas formam-se quando as moléculas de gás interagem mais entre si do que com a superfície do adsorvente (HINES; MADDOX, 1985).

As isotermas do tipo IV estão associadas ao processo de condensação capilar e são obtidas com adsorventes mesoporosos. Isotermas do tipo V não são comuns e podem surgir em estudos com específicos adsorventes porosos e, isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e ocorrem em superfícies não porosas uniformes (ALVES, 1999).

No entanto, nesse trabalho, não se buscou determinar as isotermas de adsorção, devido ao grande número de adsorventes usados e da quantidade de HPAs estudadas.

2.4 AMOSTRAGEM

Existe uma grande variedade de técnicas utilizadas para extração de HPAs de amostras ambientais e ocupacionais. No entanto, a adsorção é uma das técnicas mais eficazes para a coleta de HPAs em meio aquoso, fase vapor ou material particulado (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016). Associado à adsorção, o uso de amostradores para a coleta de HPAs têm sido muito utilizados e estudados nas últimas décadas.

2.4.1 Amostradores

Os estudos para projetar dispositivos adequados para a coleta de HPAs atmosféricos começou há várias décadas (PALMES; GUNNISON, 1973), sendo a medida dos HPAs associados às partículas, a prática mais comum de monitoramento do ar ambiente, visto que o câncer de pulmão é o principal risco associado à inalação desses compostos.

Levando em conta que a distribuição dos HPAs ocorre entre a fase vapor e material particulado, dispositivos de amostragem ativa e passiva são encontrados na literatura.

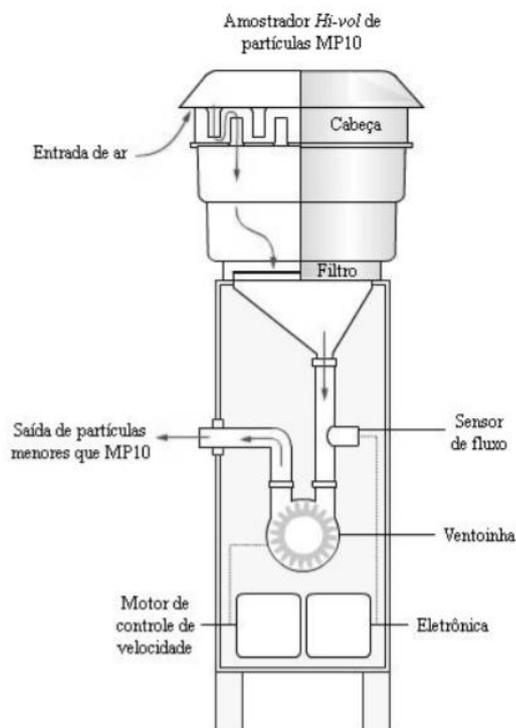
Na amostragem ativa coleta-se um grande volume de amostra. Para a realização da amostragem, o ar é succionado para dentro do dispositivo com o auxílio de uma bomba a vácuo (CRUZ; CAMPOS, 2008). A amostragem passiva não utiliza sistemas de bombeamento, acumulando os analitos por difusão. Na amostragem passiva tempo maior de análise é requerido para obter uma massa representativa, no entanto, é simples e de baixo custo, o que facilita o transporte para os locais de amostragem (CRUZ; CAMPOS, 2008; XIE; EBINGHAUS, 2008).

2.4.1.1 Amostragem para material particulado

Amostragens passivas para reter HPAs em material particulado podem ser feitas por meio da utilização de filtros, expostos por um determinado tempo ou através de uma varredura na superfície onde o material particulado se encontra (SOLTANI et al., 2015).

Para a amostragem ativa, são utilizados amostradores *high-volume*, ou *Hi-vol* (Figura 7) (grande volume), sendo utilizados para amostragens de aproximadamente 24 horas. Os amostradores *Hi-vol* utilizam bombas para succionar o ar, forçando a passagem pelos filtros que selecionam as partículas por um tamanho definido. Os filtros utilizados geralmente são de fibra de vidro ou quartzo, politetrafluoretileno (PTFE) ou nylon (BORRÁS; TORTAJADA-GENARO, 2007).

Figura 7– Amostrador ativo de grandes volumes (*Hi-vol*).

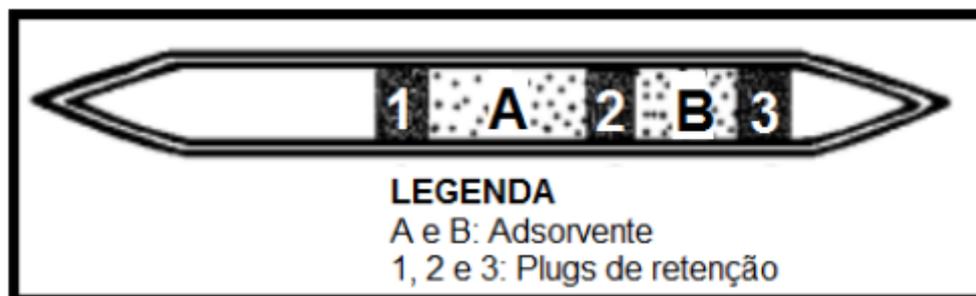


Fonte: (FERREIRA, 2016).

2.4.1.2 Amostragem para fase gasosa

Amostragens ativas para HPAs em fase gasosa utilizam geralmente tubos de vidro ou PVC (ORBO™ 43) conectados a uma bomba de amostragem pessoal capaz de operar a uma vazão de 2 L min^{-1} , durante oito horas (NIOSH 5506, 1998). O ORBO™ 43 (Figura 8), recomendado pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) é recheado com aproximadamente 0,1 g de XAD-2. Cartuchos contendo adsorventes sólidos são frequentemente usados, os adsorventes mais comuns são Tenax, EPU, Florisil, Chromosorb 102, SepPak-C18 em Porasil e XAD-2 (PELTONEN; KULJUKKA, 1995). Amostradores *Hi-vol* para coletar HPAs em fase gasosa, utilizam adsorventes como Porapak Q e S, Chromosorb, Tenax e EPU.

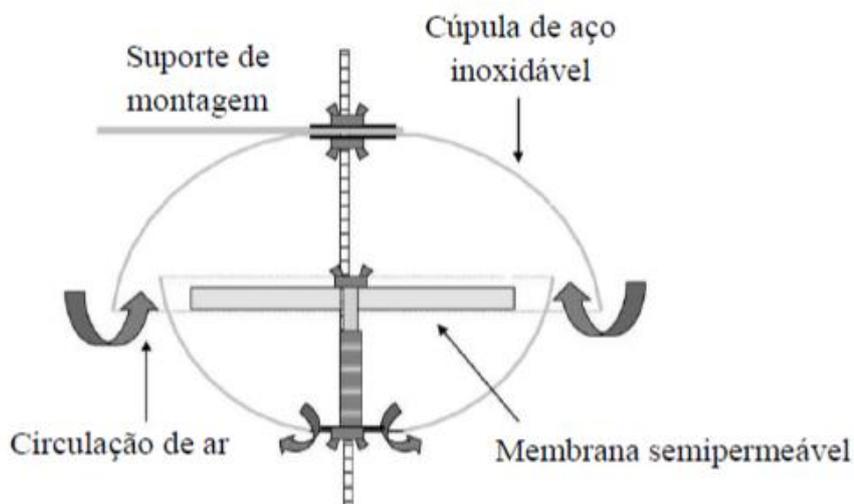
Figura 8– Tubo de adsorvente para amostragem de vapor atmosférico (ORBO™, SUPELCO).



Fonte: (CARGNIN, 2017).

Para a amostragem passiva, são utilizados amostradores (Figura 9) capazes de impedir a danificação do adsorvente pelos raios solares e pela chuva (XIE; EBINGHAUS, 2008). Os adsorventes utilizados são os mesmos da amostragem ativa, e em ambas as amostragens, o adsorvente necessita ter grande afinidade pelos analitos.

Figura 9– Amostrador passivo.



Fonte: (FERREIRA, 2016).

2.4.2 Adsorventes

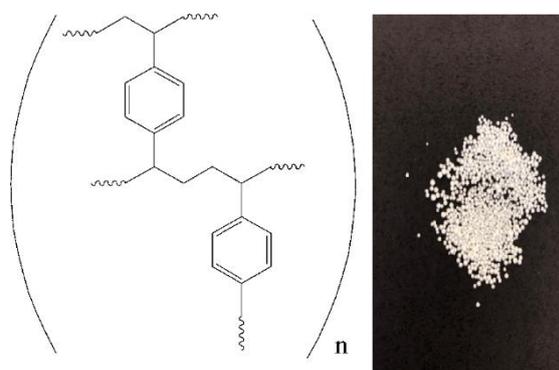
O adsorvente deve possuir alta seletividade e capacidade de adsorção e dessorção, alta durabilidade e estabilidade nas condições experimentais. A superfície do adsorvente geralmente é porosa, visto que, quanto maior a área superficial real por unidade de massa do adsorvente,

mais favorável será a adsorção. Caso os poros sejam pequenos, moléculas grandes do adsorvato não alcançarão os sítios de adsorção no interior dos sólidos diminuindo assim a capacidade de adsorção (GEANKOPLIS, 1998).

2.4.2.1 XAD-2

A resina Amberlite XAD-2 é um copolímero de estireno-divinilbenzeno. A Figura 10 a seguir mostra a estrutura do monômero da resina e a forma como apresenta-se comercialmente.

Figura 10– Monômero base da estrutura da resina Amberlite XAD-2 e a sua forma comercial em esferas brancas.



Fonte: Autora.

A resina caracteriza-se por ser um polímero hidrofóbico, não iônico, alta porosidade. Sua interação com moléculas orgânicas foi determinada como um processo físico (DAIGNAULT et al., 1988). Sua elevada capacidade na remoção de compostos orgânicos, está relacionada a sua ampla área de adsorção e a presença de elétrons π em sua estrutura, pois interagem com os elétrons π do anel aromático de compostos orgânicos, como os HPAs (CLARISSE, 2005).

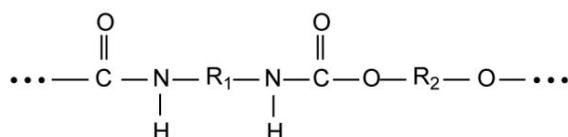
2.4.2.2 Espuma de poliuretano

O uso de EPU em separações químicas data da década de 70, quando Bowen (1970) introduziu o uso desse polímero para a extração em fase sólida de várias substâncias de soluções aquosas.

A EPU é preparada pela policondensação de isocianatos e polióis com dióxido de carbono, cujo estrutura apresenta ligações do tipo uretânia (R-NH-CO-O-R) (Figura 11), as quais não se repetem ao longo da estrutura do polímero. Dessa forma, não apresentam uma fórmula empírica que a represente como um todo (MORI; CASSELLA, 2009). As características fundamentais para seu uso como material adsorvente são a alta capacidade de sorção, resistências química, mecânica e termica e, ainda, capacidade de reter vários tipos de substâncias devido à presença de grupos polares e não polares em suas estruturas (BOWEN, 1970).

Inúmeros trabalhos apresentam a EPU para a retenção de HPAs e seus derivados por ser um material de baixo custo que pode ser adquirido com facilidade. A EPU pode acumular HPAs após um curto período de exposição, sendo as interações hidrofóbicas responsáveis pela adsorção desses compostos (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002).

Figura 11– Estrutura da EPU e o aspecto apresentado da espuma após a moagem feita nesse estudo.

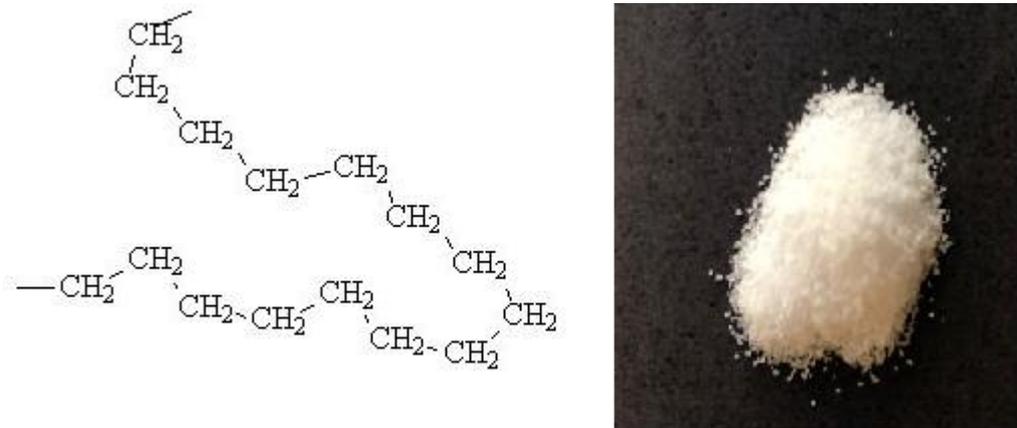


Fonte: Autora.

2.4.2.3 Polietileno de alta densidade

O PEAD é um polímero cristalino que apresenta uma estrutura geometricamente regular com baixo grau de ramificação (Figura 12). Sua estrutura molecular é quimicamente estável, sendo resistente ao calor.

Figura 12– Estrutura do PEAD e o pó vendido comercialmente utilizado nesse estudo.



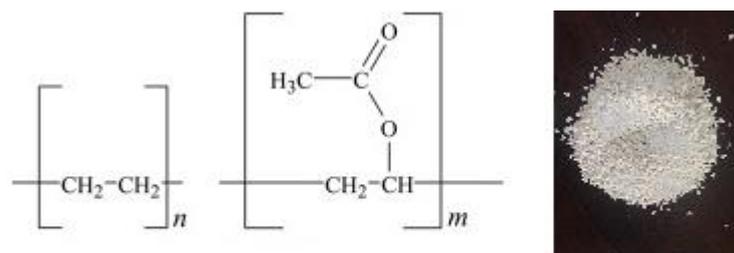
Fonte: Autora.

A linearidade da cadeia, portanto, a maior densidade do PEAD em relação aos outros polietilenos, faz com que o empacotamento e o alinhamento das cadeias sejam mais eficazes em permitir que as forças intermoleculares (van der Waals) possam agir intensamente. Sendo assim, o material mostra-se permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

2.4.2.4 Etileno vinil acetato

O copolímero de etileno vinil acetato é produzido a partir do etileno e quantidades variáveis de acetato de vinila (Figura 13). O monômero acetato de vinila interfere no empacotamento da cadeia, reduzindo a cristalinidade e, como consequência, diminuindo a densidade do polímero. O material apresenta resistência térmica, mecânica e química.

Figura 13– Estrutura unitária do EVA e o aspecto apresentado após moagem.



Fonte: Autora.

Trabalhos vistos na literatura apresentam filmes de EVA em vidro, nominados da sigla em inglês *POG (Polymer-coatedGlass)*, como sendo bons amostradores para compostos orgânicos (WILCOCKSON; GOBAS, 2001). O trabalho desenvolvido nesse estudo, utilizou o EVA *in natura*, testando sua capacidade de adsorção, sem pré-tratamento.

2.4.2.5 Carvão ativado

O carvão ativado é produzido a partir de vários materiais (carvão betuminoso, coque de petróleo, conchas e material derivados de plantas) por carbonização seguida de processos de ativação (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016). Sendo um dos adsorventes industriais mais utilizados, nos últimos anos, a implementação do carvão ativado para remoção de compostos orgânicos tem sido frequente, principalmente na remoção desses compostos em meio aquoso (AMSTAETTER; EEK; CORNELISSEN, 2012; GHOSH et al., 2011; CHO et al., 2009).

O carvão ativado possui uma alta área superficial. Dependendo do tipo de carvão, a capacidade da área específica pode mudar; sendo o carvão ativado granular (Figura 14) mais poroso que o carvão ativado em pó (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

Figura 14– Carvão ativado granular utilizado nesse estudo.



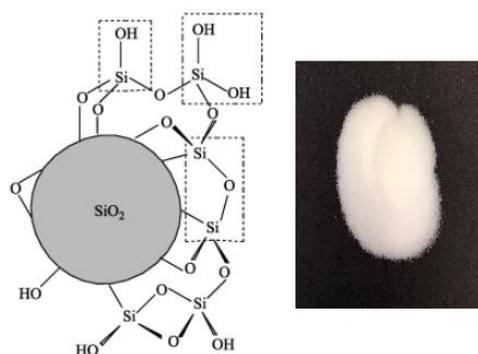
Fonte: Autora.

2.4.2.6 Sílica

A sílica é um polímero inorgânico que apresenta em sua superfície grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Os grupos silanóis conferem propriedades polares à sílica sendo eficientes sítios de adsorção, podendo inclusive ser hidratados pela adsorção de moléculas de água (Figura 15) (ILER, 1979).

O uso da sílica como adsorvente para compostos orgânicos data da década de 1940 (CRALLEY; SHEA; CRALLEY, 1943). No entanto, trabalhos recentes que buscam aprimorar a capacidade de adsorção da sílica, funcionalizam sua superfície com grupamentos apolares (REGAN et al., 2019).

Figura 15– Estrutura da sílica e o pó vendido comercialmente utilizado nesse estudo.



Fonte: Autora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

- Filtro para seringa em PTFE (Politetrafluoretileno) 25 mm x 0,22 μm ;
- Filtro para seringa em Nylon 13 mm x 0,22 μm ;
- Vidrarias e utensílios usuais de laboratório;
- Seringa de vidro de 10 mL (BD Yale);
- Lã de vidro;
- Coluna de vidro de 16,5 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno de capilar;
- Adsorvente Amberlite XAD-2 (Supelco);
- Adsorvente Espuma de Poliuretano (EPU) (Scotch Brite, 3M);
- Adsorvente Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (Sigma-Aldrich);
- Adsorvente Sílica (Si) (Sorblin);
- Adsorvente Carvão Ativado Granular (CAG) (Synth);
- Adsorvente Etil Vinil Acetato (EVA).

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, Diode Array Detector WR G7115A);
- Dispositivo de Extração e Coleta por Arraste a Vapor (DECAV)
- Espectrofotômetro Hewlett Packard (modelo 8453);
- Microscópio de Força Atômica, Park NX10 (Park Systems);
- Bomba peristáltica ISMATEC;
- Micropipetas de precisão com volumes variáveis (10 – 100 μL e 100 – 1000 μL);
- Sistema de purificação de água modelo Synergy UV 18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ (Millipore);
- Coluna cromatográfica Pursuit 3 HPA, 10 cm de comprimento, d. i. de 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 μm ;
- Balança analítica com quatro casas de precisão (BEL Engineering);
- Estufa elétrica QUIMIS;
- Mesa Agitadora Orbital SL-180/A (SOLAB).

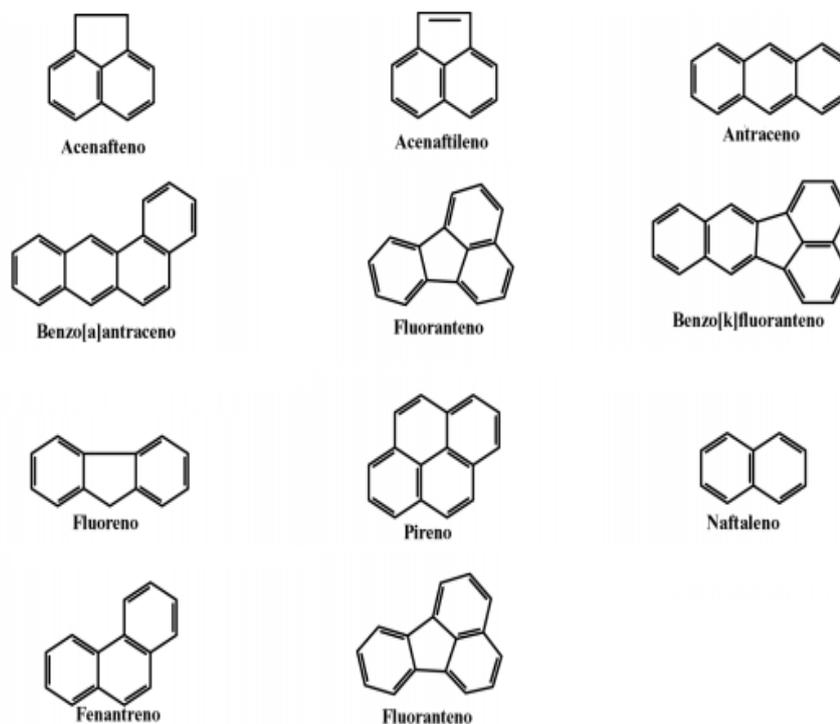
3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Acetonitrila grau HPLC (LiChrosolv);
- Acetona grau HPLC (Tedia);
- Tolueno P. A. (Dinâmica);
- Água Ultrapura (Milli-Q);
- Etilenoglicol P. A. (Synth);
- Metanol grau HPLC (LiChrosolv);
- Dimetilsulfóxido P. A. (DMSO) (Sigma-Aldrich);
- 1-Octanol P. A. (Sigma-Aldrich)
- Álcool Benzílico P. A. (Sigma-Aldrich);
- Pirrolidona P. A. (Sigma-Aldrich).

3.4 PADRÕES ANALÍTICOS DOS HPAs

Os padrões de HPAs (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno e Benzo(k)fluoranteno) foram adquiridos com a Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). As estruturas químicas dos compostos podem ser vistas na Figura 16.

Figura 16– Estrutura química dos compostos utilizados no estudo.



Fonte: Adaptação de NIOSH (1998).

3.5 AMOSTRAS ASFÁLTICAS

Todas as amostras utilizadas para o desenvolvimento desse estudo foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES). As amostras foram produzidas por quatro diferentes refinarias do Brasil: Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP, localizada em Canoas/RS), Refinaria Gabriel Passos (REGAP, localizada em Betim/MG), Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR, localizado em Fortaleza/CE) e a AMP, amostra modificada por polímero (borracha) oriunda da refinaria REFAP.

Informações sobre os parâmetros físico-químicos das amostras utilizadas podem ser vistas a seguir na Tabela 5.

Tabela 5– Parâmetros físico-químicos das quatro amostras utilizadas nesse trabalho.

Amostras	Ductilidade a 25 °C (cm)	Densidade a 20/4 °C	Penetração (0,1 mm)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de amolecimento (°C)
REFAP	>147	1,000	57	>236	48,6
REGAP	>150	1,010	55	314	49,8
LUBNOR	>150	Nc	61	>300	47,6
AMP	Nc	1,004	58	>236	67

Nc: Não consta

Fonte: CENPES.

3.6 MÉTODOS

3.6.1 Preparo das soluções de HPAs

As soluções dos HPAs foram preparadas individualmente utilizando metanol como solvente de dissolução ou diluição. Os HPAs fornecidos na forma líquida encontravam-se armazenados em ampolas de 1 mL. Os HPAs fornecidos como sólidos eram pesados e dissolvidos em metanol. No entanto, em alguns casos foram adicionadas algumas gotas de acetona para melhorar a dissolução. As informações referentes ao preparo das soluções de HPAs estão detalhadas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6– Quantidade e concentração de cada ampola de HPA líquido utilizado para preparar as soluções, volume final e concentração das soluções estoque.

HPA	Concentração da ampola ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Volume final da solução padrão estoque (mL)	Concentração final da solução padrão estoque (mg L^{-1})
Acenaftileno	5000	10	500
Acenafteno	5000	10	500
Fluoreno	5000	10	500
Fenantreno	5000	10	500
Antraceno	200	10	20
Benzo(a)antraceno	100	10	20

Benzo(b)fluoranteno	1000	10	100
Benzo(k)fluoranteno	1000	10	100

Fonte: Autora.

Tabela 7– Quantidade de massa pesada de HPA sólido utilizado para preparar as soluções, volume final e concentração das soluções estoques.

HPA	Quantidade de massa pesada (g)	Volume final da solução padrão estoque (mL)	Concentração final da solução padrão estoque (mg L ⁻¹)
Naftaleno	$5,0 \times 10^{-3}$	10	500
Fluoranteno	$5,0 \times 10^{-3}$	10	500
Pireno	$5,0 \times 10^{-3}$	10	500
Antraceno	$5,5 \times 10^{-3}$	10	550
Benzo(a)antraceno	$5,3 \times 10^{-3}$	10	530

Fonte: Autora.

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

3.6.2 Limpeza das vidrarias e utensílios

Os materiais utilizados para o preparo das soluções padrões, como também as vidrarias e utensílios, após a lavagem com detergente comercial, foram deixados em contato por pelo menos 24 h com uma solução contendo Extran 2% e um pequeno volume de acetonitrila para auxiliar na remoção dos HPAs. Posteriormente, os materiais foram lavados com água ultrapura.

3.6.3 Extração dos HPAs a 50 °C em água utilizando o DECAV

Primeiramente, para a realização do estudo de adsorção em água, foram feitas extrações com a mistura dos padrões de 5 HPAs (Acenafteno, Antraceno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno e Benzo(b)fluoranteno).

A primeira versão do dispositivo utilizado para extrações, foi desenvolvido por Ferraz (2015) para coleta de fumos de asfalto e determinações de HPAs (Figura 19). Contudo, visando reduzir o volume morto do sistema e assim melhorar a eficiência de extração dos compostos volatilizados, um novo dispositivo foi proposto nesse trabalho (Figura 20) baseado no anterior.

O DECAV consistiu na adaptação de um bloco de digestão, inserindo um copo metálico com óleo no sistema de aquecimento do bloco. Esse copo metálico estava envolto com papel alumínio, facilitando assim, a troca de calor com o sistema interno do bloco, onde havia o controle da temperatura por um termostato com temperatura máxima de 150 °C, com o óleo alcançando 130 °C. Com a finalidade de aquecer o gás de argônio, a serpentina do cilindro foi enrolada dentro do óleo, em contato com as paredes do copo metálico.

A fim de diminuir a perda de volatilização do projeto anterior, foi confeccionado um “*trap reator*” (Figura 17), onde a solução da mistura dos HPAs estava contida. O *trap reator* encontrava-se imerso no banho de óleo, onde estava diretamente conectado aos “*traps coletores*” em série contendo o solvente coletor. Os *traps coletores* (Figura 18) encontravam-se imersos em uma solução 1:1 de água:etilenoglicol refrigerada a -31,16°C.

Figura 17– *Trap Reator*.



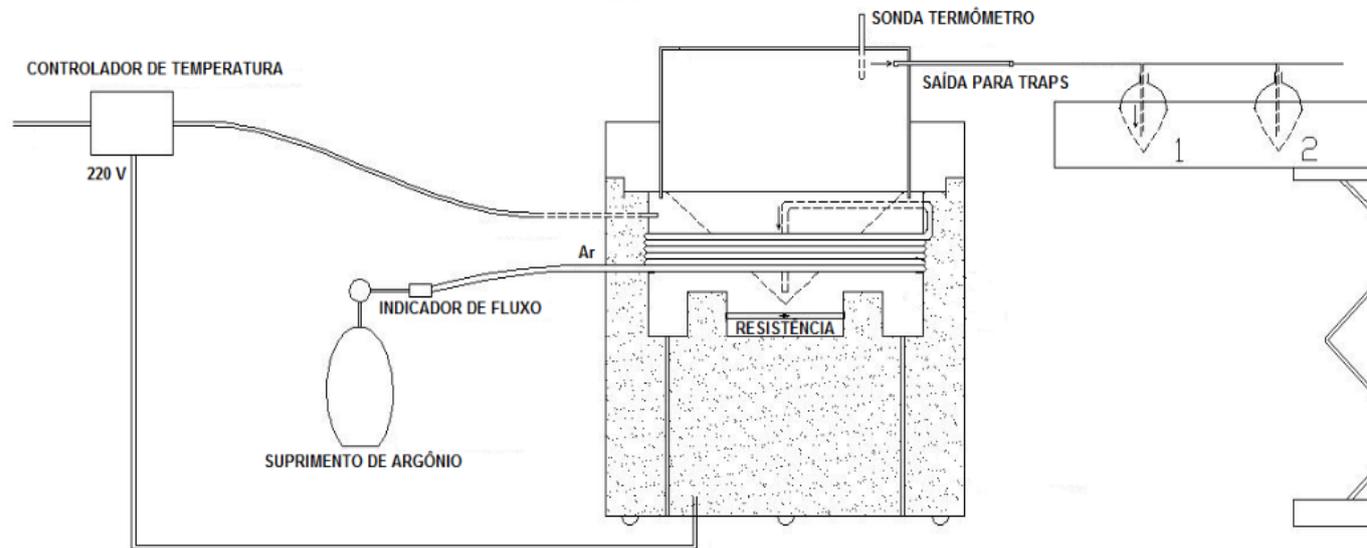
Fonte: Autora.

Figura 18– *Trap coletor*.

Fonte: Autora.

O processo de extração compreendeu-se na adição da solução de mistura dos HPAs, preparada em um balão volumétrico de 25 mL com água ultrapura no *trap reator*, com a temperatura do óleo estabilizada em 50 °C. Para iniciar o período de uma hora de extração, é borbulhado argônio sob vazão de 0,40 L.min⁻¹. Os vapores gerados são coletados nos *traps*, cada um contendo 25 mL de acetonitrila. Ao final do processo, são aferidos os volumes para 25 mL nos *traps* e no *trap reator* para dar seguimento as análises.

Figura 19– Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).



Fonte: Cargin (2017).

Figura 20– DECAV.



Fonte: Autor.

O número de mol e as concentrações dos HPAs na solução mistura de trabalho encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8– Concentrações e número de mol de cada HPA na solução de trabalho.

HPA	Concentração na solução de trabalho (mg L ⁻¹)	Número de mol na solução de trabalho
Acenafteno	0,6015	3,9037x10 ⁻⁶
Antraceno	0,6952	3,9005x10 ⁻⁶
Fluoranteno	0,7890	3,9058x10 ⁻⁶
Benzo(b)fluoranteno	0,9842	3,9015x10 ⁻⁶
Benzo(a)antraceno	0,8905	3,9003x10 ⁻⁶

Fonte: Autora.

3.6.4 Extração dos HPAs a 130 °C em quatro diferentes amostras asfálticas

A fim de estudar o comportamento dos adsorventes em amostras asfálticas, realizou-se primeiramente as extrações em quatro amostras de diferentes refinarias do Brasil. O procedimento de extração está descrito no item 3.6.3. Necessitou-se realizar pequenas modificações para concentrar os compostos nos *traps*, como diminuir o volume do solvente coletor para 10 mL. As massas pesadas das diferentes amostras encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9– Massas pesadas das amostras asfálticas.

Amostra	Massa pesada (g)
REFAP	10,30
REGAP	10,23
LUBNOR	10,12
AMP	10,12

Fonte: Autora.

3.6.5 Extração dos HPAs a 130 °C em quatro diferentes amostras asfálticas com fortificação

Após as extrações das diferentes amostras do item 3.6.4, constatou-se a presença de onze HPAs no total das amostras. Assim sendo, foram feitos os estudos de extração e recuperação dos onze compostos em cada amostra com a adição de 0,025 mg de cada HPA. Somente na amostra LUBNOR a adição foi de 0,05 mg.

Na Tabela 10, encontram-se as massas pesadas de cada amostra utilizada nesse estudo.

Tabela 10– Massas pesadas das amostras asfálticas.

Amostra	Massa pesada (g)
REFAP	10,211
REGAP	10,799
LUBNOR	10,035
AMP	10,147

Fonte: Autora.

3.6.6 Adsorção

Para o estudo de adsorção dos seis adsorventes em água a 50 °C, foram selecionadas três massas diferentes de preenchimento das colunas, 0,100, 0,075 e 0,049 g. O procedimento de adsorção está descrito no item 3.6.3 com o acoplamento da coluna conforme mostra a Figura 21.

Figura 21– Procedimento de adsorção.



Fonte: Autora.

Para o estudo de adsorção nas quatro amostras, foi selecionada a massa de 0,100 g para o preenchimento das colunas e o procedimento está descrito no item 3.6.5. O estudo de adsorção com a EPU foi feito com as quatro amostras, já o estudo com os demais adsorventes foi feito com a amostra REGAP, por ser a mais rica em compostos.

3.6.6.1 Granulometria

O método mais usual de análise granulométrica é o peneiramento que consiste na passagem do material sólido por uma série de peneiras padronizadas (ASTM), em ordem crescente de malha (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). A quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material.

O adsorvente EVA foi submetido ao processo de moagem criogênica (modelo 6750 Freezer Mill, Spex Certiprep). A moagem criogênica foi realizada em atmosfera de nitrogênio, utilizando um ciclo de congelamento e moagem por dois minutos, com 20 batidas por segundo. Foi utilizado também para a moagem da EPU um moinho de facas da Büchi (modelo Mixer B400). Após esse processo, realizou-se a remoção de impurezas. Em seguida, utilizou-se peneiras granulométricas Bertel na determinação da dimensão das partículas sólidas, com as classificações dispostas a seguir na Tabela 11.

Tabela 11– Classificação das partículas utilizadas para os processos de adsorção após o peneiramento.

Adsorvente	Mesh (malha)
XAD-2	32
EPU	115
PEAD	60
CAG	32
Si	115

EVA	60
-----	----

Fonte: Autora.

3.6.6.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM tem sido uma importante ferramenta no estudo das propriedades de superfície dos materiais (LEITE, 2002). No presente estudo, utilizou-se a microscopia de força atômica para analisar a topografia, contraste de fase, bem como, as propriedades viscoelásticas e as forças de adesão na superfície da amostra pré e pós o processo de adsorção.

As medidas por microscopia de força atômica foram realizadas em um instrumento Park NX10 (Park Systems, Suwon - Coréia) equipado com o software SmartScan versão 1.0. RTM 11a. Os materiais foram colocados em pequenos pedaços quadrados de mica clivada e mapeados no modo contato intermitente. As medições foram realizadas usando uma sonda de silício monolítico girado de alta frequência (TAP300-G BudgetSensors, Bulgária) com uma frequência de ressonância nominal de 300 kHz e constante de força de 40 N.m^{-1} . Todas as medições foram feitas em condições ambientais à temperatura ambiente de $23 \pm 5 \text{ }^\circ \text{C}$ e uma umidade relativa de $50 \pm 10\%$ com uma taxa de varredura de 0,5 Hz. As imagens foram tratadas offline usando o software XEI versão 4.3.4 Build 22. RTM 1. Além disso, o software XEI foi usado para calcular a rugosidade média da superfície (R_a).

3.6.6.3 Confeção da coluna de adsorção

Primeiramente, a coluna era pesada e colocava-se uma pequena quantidade de lã de vidro na extremidade mais próxima do ponto de conexão com o *trap reator*, de modo a direcionar o empacotamento do adsorvente o mais próximo possível dessa extremidade. A seguir, a massa desejada do adsorvente era adicionada à coluna e, uma pequena quantidade de lã de vidro era utilizada para concluir a fixação do adsorvente na coluna, como mostra a seguir na Figura 22.

Figura 22– Confeção da coluna de adsorção com XAD-2.



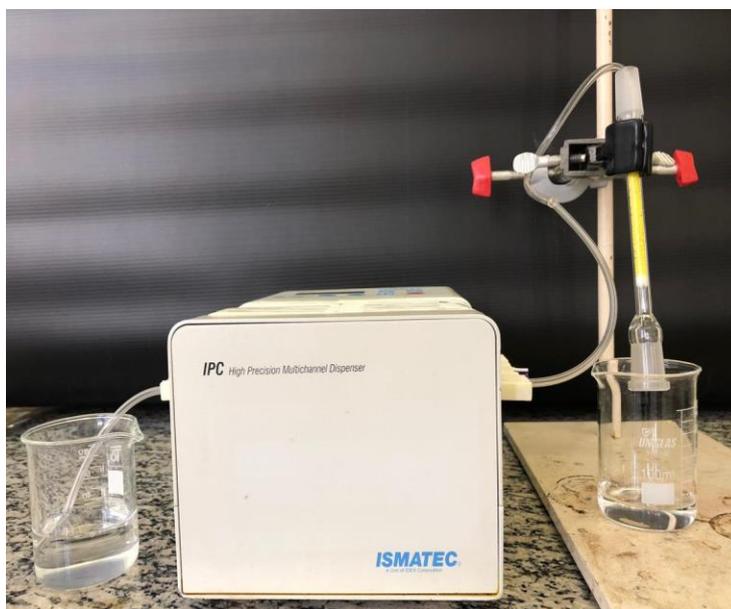
Fonte: Autora.

3.6.6.4 Dessorção dos HPAs da coluna de adsorção

Após o procedimento de adsorção, acoplava-se a coluna a uma bomba peristáltica no sentido contrário da conexão com o *trap reator*, onde havia maior concentração de HPAs, como mostra a Figura 23. Em seguida, eluíam-se os compostos adsorvidos com acetonitrila numa vazão de $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O objetivo da dessorção é retirar o adsorvato retido com o menor volume de solução eluente, sem destruir a capacidade do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de retenção/dessorção (GASPAR, 2003).

Primeiramente, percolava-se 25 mL de acetonitrila. Em seguida, percolava-se 10 mL e por fim mais 10 mL de acetonitrila. Aferia-se o volume das soluções de acetonitrila após a passagem pela coluna para posterior análise.

Figura 23– Procedimento de dessorção da coluna com o auxílio de uma bomba peristáltica percolando-se 25 mL + 10 mL + 10 mL de acetonitrila sob vazão de 2,5 mL min⁻¹.



Fonte: Autora.

3.6.6.5 Limpeza dos adsorventes

Antes da confecção das colunas para os procedimentos de adsorção, cada adsorvente passou por um processo de limpeza para remoção das impurezas que poderiam interferir nas análises químicas subsequentes. Para verificar a eficiência da limpeza, utilizou-se a espectrometria de absorção molecular UV-VIS. Os ensaios foram realizados até que a solução em contato com o material não apresentasse sinais nos comprimentos de onda utilizados.

A Si foi lavada com ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, em seguida, lavada com água ultrapura e secagem em estufa a 120 °C por 24 h. O CAG, foi lavado com metanol, sem seguida, lavado com água ultrapura e secagem em estufa a 120 °C por 24 h. Para o PEAD não foi necessário nenhum tipo de tratamento de limpeza.

Com o intuito de diminuir e substituir a utilização da acetonitrila, testou-se diferentes volumes de uma solução 1:1 de hexano:acetona. Para o EVA, o mesmo método foi empregado. Após o procedimento de limpeza, os adsorventes foram secos a temperatura ambiente.

Para a realização das medidas fez-se uso de um espectrofotômetro Hewlett Packard (modelo 8453), equipado com lâmpada de Deutério e Tungstênio. Utilizou-se uma célula de quartzo com caminho óptico de 10 mm e em cada experimento foi feita uma varredura de 200 a 400 nm (região UV-VIS do espectro).

3.6.6.6 Custos dos materiais adsorventes

Esta é provavelmente uma das características mais importantes na escolha dos adsorventes, pois, através dela, se analisa a viabilidade do investimento em um processo de adsorção. Os custos associados com o adsorvente são dependentes de vários fatores, dentre eles, o tipo e a concentração do contaminante, a massa a ser carregada, a concentração, necessidades de tempo e local (KNAEBEL, 1999).

3.6.7 Método instrumental para a análise de HPAs

Vários métodos foram propostos para a análise de HPAs, sendo os mais comuns a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia gasosa (GC). Os métodos de CLAE são mais comumente utilizados devido a facilidade na determinação de compostos termicamente lábeis, semi ou não voláteis. Também são mais sensíveis, específicos e reprodutíveis do que alguns métodos por GC (KUMAR et al., 2014; U.S. EPA, 1986; 2003; SAKUMA et al., 2011).

Para a análise dos HPAs utilizou-se um método por CLAE-DAD desenvolvido por Barichello (2016). O estudo, consistiu na análise de formulações de nutrição parenteral em recipientes com tampas de borrachas. A composição das tampas de borrachas contém ingredientes como negro de fumo, considerado, segundo IARC (2010), possivelmente cancerígeno para humanos, visto que, ao entrar em contato com a solução, acarreta na migração de espécies como HPAs.

O método cromatográfico, foi adaptado de metodologias já propostas pela U.S. EPA para análise de poluentes ambientais em água, ar, material biológico, solo, entre outros, utilizando detectores UV e fluorescência. (U.S. EPA, 1984; 1986). A adaptação consistiu principalmente na mudança de detector para a análise de contaminações por HPAs em formulações de nutrição parenteral. O método proposto pela U.S. EPA (CLAE) analisava quatro HPAs por detecção UV (naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno) e o restante dos 12 HPAs prioritários por detecção fluorescente. A coluna utilizada no método cromatográfico consistiu em uma fase reversa C18 ligados a grupos difenílicos que utilizam as ligações de hidrogênio dipolo-dipolo e pi-pi para uma maior seletividade com compostos orgânicos.

O método de preparo de amostra (*clean up*) proposto por Barichello (2016), não foi utilizado nesse estudo, apenas a filtração das amostras por filtros de PTFE seguiu-se como

recomendado. Para o trabalho, não houve também alterações necessárias dos parâmetros do método, que podem ser vistos a seguir na Tabela 12.

Tabela 12– Parâmetros cromatográficos do método desenvolvido por Barichello (2016) para a análise de HPAs

Coluna cromatográfica	Coluna Pursuit 3 PAH, 10 cm de comprimento, d.i. de 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 µm
Temperatura	21 °C
Fase móvel (gradiente)	Acetonitrila:água ultrapura (40:60 – 100:0)
Fluxo (gradiente)	1,8 mL/min – 2,2 mL/min
Comprimento de onda (225 nm)	Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoranteno e pireno
Comprimento de onda (254 nm)	Fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno
Volume de injeção	20 µL

Fonte: Autora.

Primeiramente, para a utilização do método, foi construída uma curva de calibração utilizando acetonitrila como solvente no preparo dos padrões. Preparando-se inicialmente a solução mais concentrada (sexto ponto da curva analítica), e, a seguir, os demais pontos foram obtidos por diluições convenientes até a concentração do primeiro ponto da curva ser alcançada. As concentrações dos HPAs em cada ponto da curva analítica podem ser vistas na Tabela 13.

Tabela 13– Concentrações de cada HPA na curva analítica construída

HPA	1° ponto da curva	2° ponto da curva	3° ponto da curva	4° ponto da curva	5° ponto da curva	6° ponto da curva
Naftaleno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Acenaftileno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Acenafteno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Fluoreno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000

Fenantreno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Antraceno	0,031	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000
Fluoranteno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Pireno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Benzo(a)antraceno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Benzo(b)fluoranteno	0,063	0,125	0,250	0,500	1,000	2,000
Benzo(k)fluoranteno	0,094	0,188	0,375	0,750	1,500	3,00

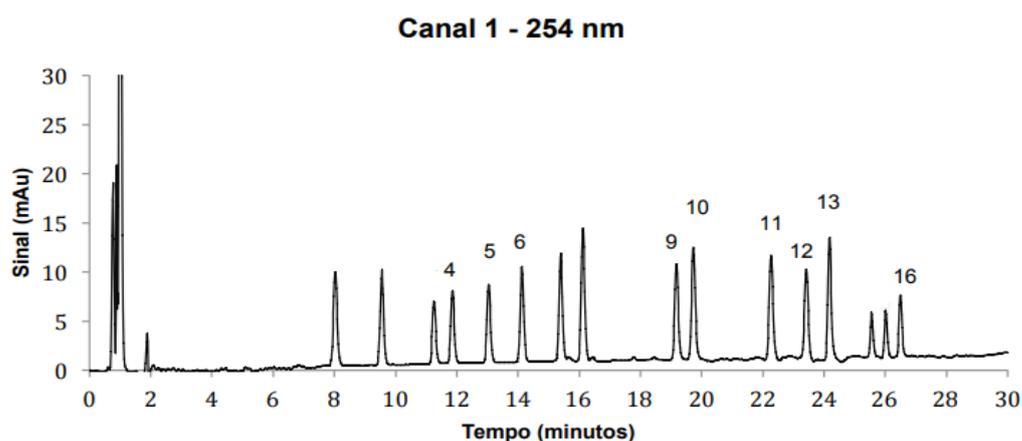
Fonte: Autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CLAE-DAD

As análises cromatográficas para detecção dos 16 HPAs prioritários listados pela U.S. EPA, foram feitas pelo método desenvolvido por Barichello (2016). Os parâmetros cromatográficos do método estão descritos no item 3.6.7. A seguir, as Figuras 41 e 42 mostram os cromatogramas dos dois canais selecionados pelo método para a análise dos HPAs. Como se observa na figura 41 os HPAs, fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno (1,2,3-cd)pireno são vistos com uma maior intensidade em comparação com o comprimento de onda 225 nm (Figura 24). Apesar dos HPAs poderem ser analisados em ambos os canais, optou-se escolher pela canal de maior intensidade, assim, ocorrendo uma diminuição no limite de detecção do analito. Portanto, na Figura 25, foram analisados no comprimento de onda 225 nm, os HPAs, naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoranteno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, pois, apresentam maior absorvidade molar nesse comprimento de onda.

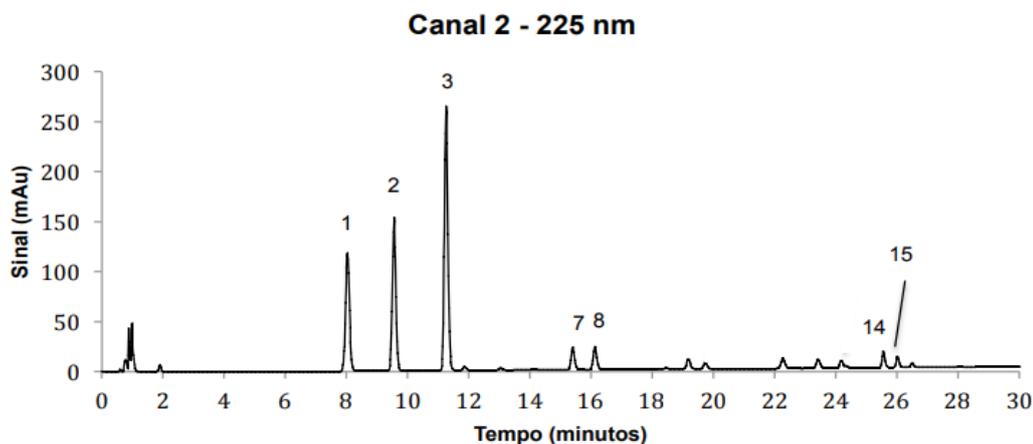
Figura 24– Cromatograma com a numeração dos compostos analisados pelo canal 254 nm.



Legenda: Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 254 nm (canal 1): 4-Fluoreno; 5-Fenantreno; 6-Antraceno; 9-Benzo(a)antraceno; 10-Criseno; 11-Benzo(b)fluoranteno; 12-Benzo(k)fluoranteno; 13-Benzo(a)pireno; 16-Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Fonte: Adaptação de Barichello (2016).

Figura 25– Cromatograma com a numeração dos compostos analisados pelo canal 225 nm.



Legenda: Coluna Pursuit 3 PAH; gradiente da fase móvel acetonitrila-água (40:60) a 100% de acetonitrila em 29 min.; gradiente de fluxo: 1,8 a 2,2 mL/min.; volume injetado: 20 µl; detecção por arranjo de fotodiodos (DAD) – 225 nm (canal 1): 1-Naftaleno; 2-Acenaftileno; 3-Acenafteno; 7-Fluoranteno; 8-Pireno; 14-Dibenzo(a,h)antraceno; 15-Benzo(g,h,i)perileno.

Fonte: Adaptação de Barichello (2016).

Para quantificação dos HPAs, foi feita uma curva de calibração exibida a seguir pela Tabela 14.

Tabela 14– Faixa de trabalho, equação da reta e R^2 da curva de calibração para análise dos 16 HPAs.

HPAs	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação da reta	R^2
Naftaleno	0,063-2,000	$y = 2 \cdot 10^7 x + 113399$	1
Acenaftileno	0,063-2,000	$y = 2 \cdot 10^7 x + 72869$	1
Acenafteno	0,063-2,000	$y = 3 \cdot 10^7 x + 80180$	1
Fluoreno	0,063-2,000	$y = 8 \cdot 10^6 x - 4330,6$	1
Antraceno	0,031-1,000	$y = 5 \cdot 10^7 x + 130315$	1
Fenantreno	0,063-2,000	$y = 2 \cdot 10^7 x + 65841$	1

Fluoranteno	0,063-2,000	$y = 1.10^7x + 1323,6$	0,9998
Pireno	0,063-2,000	$y = 8.10^6x + 60410$	0,9998
Benzo(a)antraceno	0,063-2,000	$y = 1.10^7x - 34707$	1
Criseno	0,063-2,000	$y = 2.10^7x + 10452$	1
Benzo(b)fluoranteno	0,063-2,000	$y = 2.10^7x - 59214$	1
Benzo(k)fluoranteno	0,094-3,000	$y = 1.10^7x - 114388$	0,9999
Benzo(a)pireno	0,188-6,000	$y = 1.10^7x + 19572$	0,9999
Dizeno(a,h)antraceno	0,094-3,000	$y = 1x10^7x - 91043$	0,9999
Indeno(1,2,3- cd)pireno	0,063-2,000	$y = 1.10^7x - 38018$	1
Benzo(g,h,i)perileno	0,063-2,000	$y = 1.10^7x - 127671$	0,9999

Fonte: Autora.

4.2 ADSORÇÃO GÁS-SÓLIDO DE HPAs EM MEIO AQUOSO A 50 °C

4.2.1 Seleção dos HPAs para o estudo

Inicialmente, o trabalho desenvolvido para a avaliação do comportamento dos adsorventes com padrões, foi realizado utilizando cinco HPAs presentes na lista dos 16 HPAs prioritários da U.S. EPA. Os cinco HPAs selecionados foram: acenafteno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno.

A abundância dos HPAs no ar atmosférico, vapor e material particulado é, em grande parte, condicionada por seu peso molecular e volatilidade. Compostos com dois anéis aromáticos, existem como gases; aqueles com três e quatro anéis aromáticos, são distribuídos em ambas as fases, enquanto, compostos com cinco ou mais, estarão presos em materiais particulados (BARRADO et al., 2013).

A escolha dos HPAs se deu pelas diferenças no número de anéis aromáticos e ainda a variação da massa molecular de compostos com o mesmo número de anéis. Acenafteno e antraceno possuem dois anéis aromáticos, e suas massas moleculares são de 154,21 e 178,23 g mol⁻¹ respectivamente. Fluoranteno possui três anéis aromáticos e, por fim, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno possuem quatro anéis aromáticos, com massa molecular de 228,29 e 252,31 g mol⁻¹, respectivamente.

4.2.2 Parâmetros experimentais

Para avaliar as capacidades de adsorção foram feitos testes com massas de 0,049, 0,075 e 0,100 g, sendo 0,100 g a massa comercializada no cartucho ORBOTM 43 recomendado pelo NIOSH. As condições experimentais foram: 1 h de adsorção à uma vazão de 0,40 mL min⁻¹.

As condições experimentais utilizadas nesse estudo, basearam-se nos trabalhos de Cargnin (2017) e Ferraz (2015). A determinação da vazão (CARGNIN, 2017) é fundamental, uma vez que, afeta a eficiência da adsorção, interferindo na retenção do composto pelo adsorvente (altas taxas de vazão dificultam essa interação). O fluxo de argônio também auxilia o transporte dos HPAs presentes no *trap reator*, visto que, devido a agitação da solução, há a formação de um aerossol em que os HPAs estão inclusos, sendo esse aerossol transportado pela corrente de gás até o adsorvente ou *trap coletor*.

O tempo de adsorção ficou condicionado a resultados obtidos anteriormente em amostras de asfalto, Ferraz (2015) onde a maior quantidade de HPAs é esgotada na primeira hora de extração. Desta forma, 1 h foi o tempo selecionado para os procedimentos no presente estudo.

A temperatura de 50 °C foi escolhida com base no estudo de Cargnin e colaboradores que avaliou a eficácia de várias temperaturas na extração de diferentes HPAs. Segundo os autores, 50 °C é a temperatura ideal para minimizar a influência dos vapores de água liberados pelo dispositivo de extração. A temperatura de 130 °C foi escolhida com base nas proximidades da temperatura de aplicação do asfalto, assim, havendo uma maior similaridade com as emissões que ocorrem na prática.

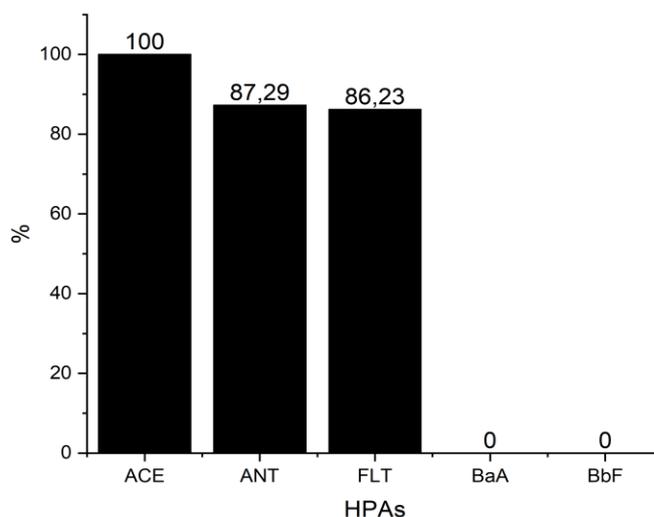
O solvente água foi selecionado baseado em estudos anteriores (CARGNIN, 2017). De fato, o estudo em água é importante, visto que, a poluição e a falta de acesso a água são problemas globais devido a expansão das atividades industriais e agrícolas. Em consequência disso, nas últimas décadas, compostos como HPAs, foram frequentemente encontrados em ambientes aquáticos. Os HPAs apresentam alta persistência na água ou nas fases associadas ao

sedimento devido às suas características lipofílicas (ADENIJII, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I., 2019; MOJIRI, A. et al., 2019; SUN et al., 2017). Portanto, tornou-se apropriado investigar o comportamento dos HPAs em água.

4.2.3 Avaliação da emissão dos HPAs a 50 °C

Compostos orgânicos são encontrados no ambiente aquático na forma de emulsões, dissolvidos, e associados a material orgânico e inorgânico (STERLIN et al., 2003). O procedimento de extração em solvente aquoso na temperatura selecionada, está descrito no item 3.6.3. A seguir, a Figura 26 mostra as porcentagens de emissão dos HPAs.

Figura 26– Resultado da emissão dos HPAs a 50 °C.



Legenda: Acenafteno (ACE); Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Benzo(a)antraceno (BaA) e Benzo(b)fluoranteno (BbF).

Fonte: Autora.

A constante de Henry descreve a capacidade de uma molécula química se distribuir entre as fases gasosa e aquosa (ZHANG, ZENG, 2014). A constante está diretamente relacionada com a solubilidade e a pressão de vapor. De acordo com o trabalho de Alae e colaboradores (1996), o valor da constante de Henry está relacionado também massa molecular. Em experimentos com benzeno, naftaleno, antraceno e fenantreno utilizando água do mar e água deionizada, os HPAs com menor peso molecular mostraram um aumento no valor da constante de Henry com o aumento da temperatura, apresentando maiores concentrações na fase gasosa

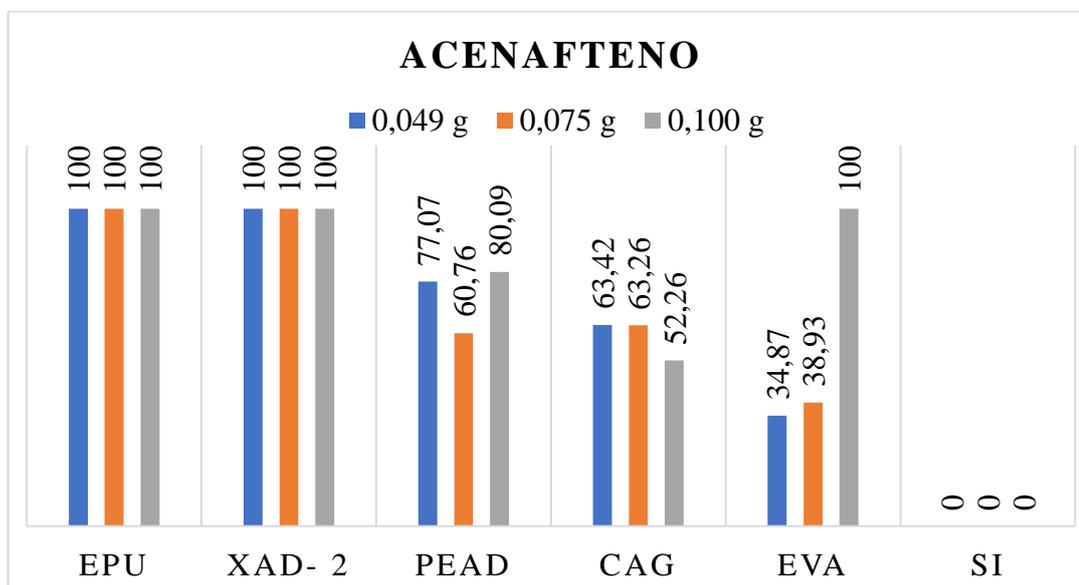
em comparação a compostos com maior peso molecular. O que corrobora com este estudo, visto que as concentrações de emissão são maiores para os compostos de menor peso molecular.

Compostos como o benzo(a)antraceno e o benzo(b)fluoranteno, apresentam baixa pressão de vapor e acabam não sendo suficientemente volatilizados para ocorrer o carreamento de suas moléculas até o *trap coletor*.

4.2.4 Efeito da variação da massa e do tipo de adsorvente

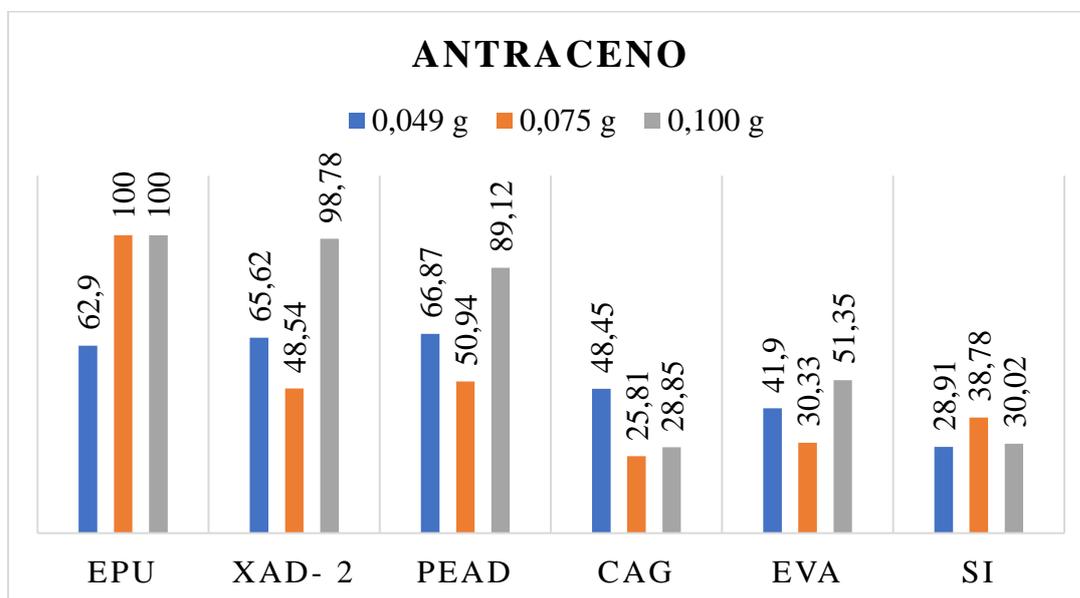
Os ensaios envolvendo a variação de massa dos adsorventes visaram definir a massa mais adequada às adsorções a partir das amostras analisadas. O procedimento de adsorção é o mesmo descrito para a extração. A modificação está no acoplamento da coluna conforme mostra a Figura 21. As Figuras 27, 28, 29 a seguir, mostram os resultados obtidos para as diferentes massas de adsorventes testadas.

Figura 27- Resultado da adsorção gás-sólido do acenafteno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.



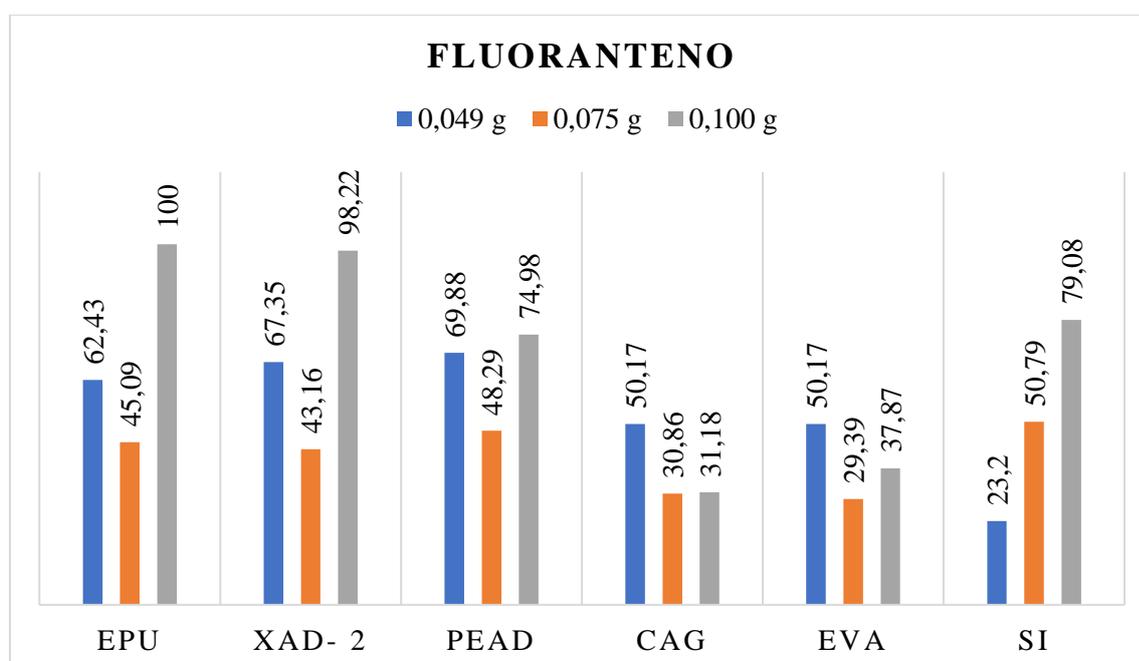
Fonte: Autora.

Figura 28- Resultado da adsorção gás-sólido do antraceno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.



Fonte: Autora.

Figura 29- Resultado da adsorção gás-sólido do fluoranteno em diferentes adsorventes a 50 °C em água.



Fonte: Autora.

O comportamento da adsorção dos analitos frente à massa dos adsorventes, mostrou que para as menores massas de adsorventes os percentuais de adsorção não variam significativamente em relação às colunas com as maiores massas. Contudo, deve-se observar que para as massas intermediárias houve uma diminuição do percentual de adsorção (exceto para a Si), que pode estar relacionado às diferenças no empacotamento da coluna.

A massa de 0,100 g apresentou os maiores percentuais de adsorção, principalmente em relação a EPU que mostrou ser o melhor adsorvente (exceto para o carvão ativado que apresentou uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da massa de adsorvente), estando de acordo com a literatura, pois ocorre o aumento do caminho percorrido pelo gás dentro da coluna, como também uma maior área de contato entre o adsorvente e o adsorvato (ALFREDO, 2013).

Os ensaios com o carvão ativado, mostraram uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da massa. Estudos recentes (ARAÚJO et al., 2018; LACERDA et al., 2020; BORGES et al., 2018) também mostraram que o carvão ativado apresenta maiores capacidades de adsorção em ensaios utilizando menores massas desse adsorvente.

Observando-se os resultados referente a sílica, pode-se inferir que o adsorvente apresenta uma alta afinidade por compostos com maior número de anéis aromáticos em suas estruturas, apresentando 79,08% de adsorção para o fluoranteno com a massa de 0,100 g. A presença de anéis aromáticos, ocasiona um aumento de elétrons π na molécula, o que favorece as interações por forças de van der Waals com o adsorvente (ARAÚJO et al., 2008). No entanto, também, o vapor de água é fortemente adsorvido na sílica, podendo deslocar as moléculas adsorvidas (HARPER, 2000). A interação entre antraceno e a superfície de Si foi provavelmente insuficiente para suprimir o filme de hidratação em torno das partículas de Si, o que diminuiu a retenção desse composto.

O EVA foi o polímero que apresentou menor capacidade de adsorção, no entanto, se mostrou melhor em relação ao CAG e a Si. Poucos estudos são apresentados na literatura a respeito desse polímero *in natura*. Grande parte dos trabalhos utilizam o EVA revestido com vidro para a retenção de compostos orgânicos (HARNER et al., 2003; WILCOCKSON; GOBAS, 2001; TUCCA; MOYA; BARRA, 2014; ST. GEORGE et al., 2011; KENNEDY et al., 2007; CÁRDENAS-SORACÁ et al., 2019), no entanto, a fabricação do filtro, requer o uso de solventes clorados que são prejudiciais ao meio ambiente. O seu uso *in natura* mostrou ter percentuais de adsorção bons e baixo custo em comparação a XAD-2, PEAD, CAG e Si.

Os procedimentos de adsorção foram estudados nos diferentes polímeros indicados anteriormente levando-se sempre em consideração a possibilidade de uma eluição parcial dos

analitos, o que acarretaria em problemas no método. Contudo, a permanência dos analitos nas colunas, pôde ser descartada a partir da eluição primeiramente com volume de 25 mL e na sequência de 10 mL (seção 3.6.6.4). Em nenhum caso, foram detectados analitos na segunda eluição.

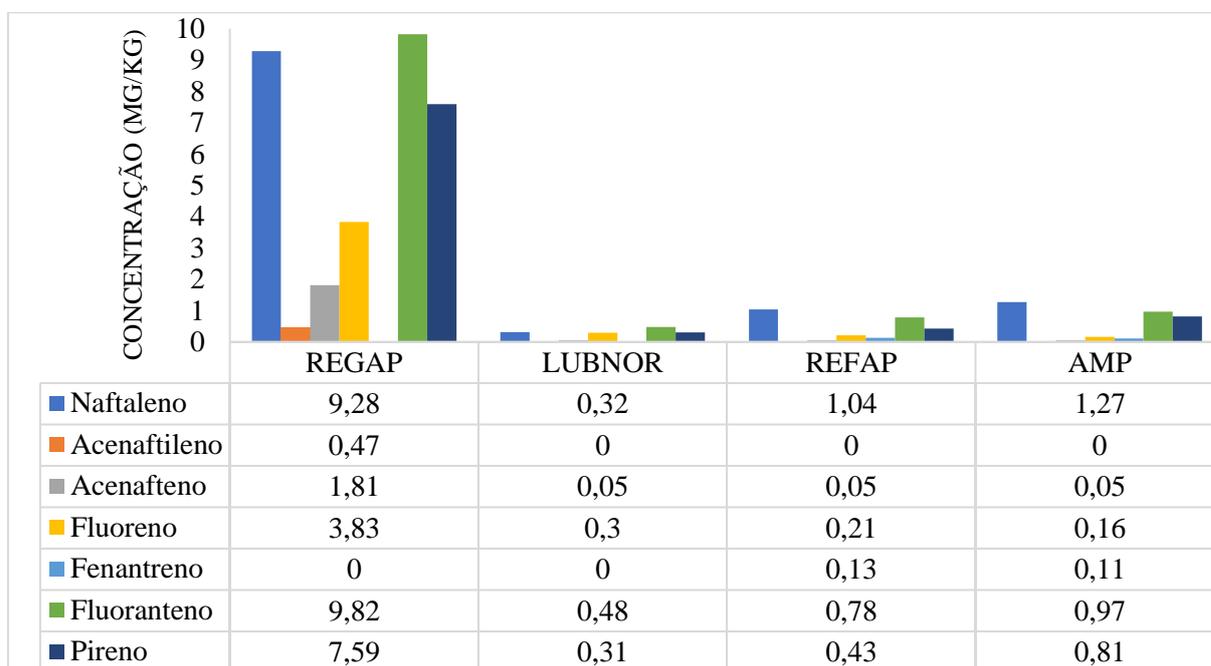
4.3 ADSORÇÃO EM AMOSTRAS DE CAP A 130 °C

4.3.1 Avaliação da emissão das amostras de CAP

Os HPAs contendo dois e três anéis aromáticos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno) estão associados predominantemente à fase gasosa. Aqueles com quatro anéis aromáticos (pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e criseno) são distribuídos quase igualmente entre à fase de material particulado e à fase gasosa. Aqueles com cinco e seis anéis (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno) estão completamente associados à fase de partículas (RÉ et al., 2015).

O estudo desenvolvido por Mo et al. (2019) mostrou que as quantidades e componentes químicos dos fumos de asfalto são altamente dependentes da fonte e da temperatura de emissão. A Figura 30 mostra as emissões das amostras de quatro diferentes refinarias do Brasil investigadas no presente estudo, evidenciando a variabilidade das concentrações dos HPAs emitidos por cada amostra.

Figura 30- Resultados das emissões do HPAs nas quatro diferentes amostras de CAP a 130 °C.



Legenda: n.d. (não detectado).

Fonte: Autora.

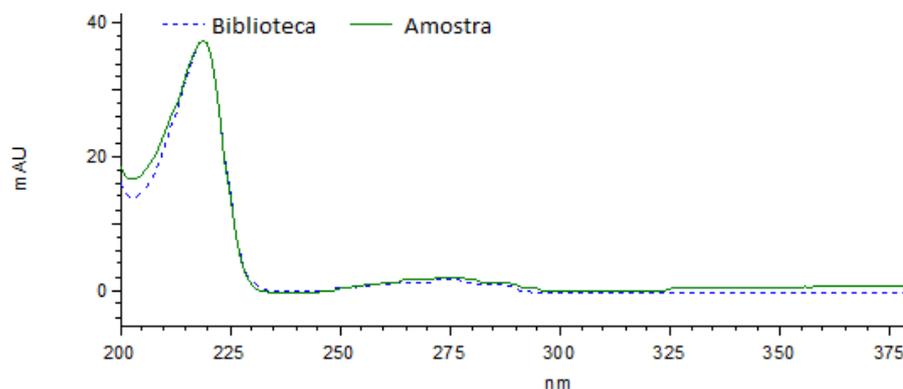
Através da tabela anterior, é possível confirmar que HPAs de menor massa molecular são dominantes na fase vapor dos fumos (MO et al., 2019). Também é possível verificar que as concentrações dos HPAs emitidos pela amostra AMP modificada com borracha, é maior (3,38 mg Kg⁻¹ em HPAs totais) em comparação com a amostra que provém da mesma refinaria, REFAP (2,65 mg Kg⁻¹ em HPAs totais), portanto o modificador utilizado, não é benéfico no sentido de reduzir as emissões. Além disso, a aplicação do asfalto borracha é feita em temperaturas mais elevadas que o asfalto convencional, havendo a liberação de substâncias desconhecidas, muitas vezes mutagênicas e carcinogênicas (FORTES, 2014).

A REGAP, apresentou as maiores concentrações de emissões entre as amostras. De acordo com a Tabela 5, a amostra apresenta um menor grau de penetração e densidade (Tabela 5). Uma maior quantidade de compostos pode ser explicada pelo menor grau de penetração, visto que, esse parâmetro está relacionado com a viscosidade, portanto, uma maior viscosidade, significa que ela apresenta mais compostos entre as amostras. E também, uma menor densidade, quer dizer que as moléculas que compõe o sistema estão mais separadas entre si, logo, há uma maior.

Para a confirmação dos compostos extraídos, criou-se uma biblioteca espectral no software do CLAE-DAD a partir dos padrões analíticos dos HPAs. Todos os compostos foram

confirmados com porcentagens acima de 80%. A Figura 31 mostra a comparação entre o espectro do naftaleno, obtido na amostra REGAP, com o espectro do naftaleno da biblioteca espectral.

Figura 31– Comparação de espectros do naftaleno entre a amostra de CAP e a biblioteca espectral com similaridade de 95%.



Fonte: Autora.

4.3.2 Escolha dos HPAs para a fortificação e resultados de recuperação

Visto que, o total de HPAs emitidos pelas amostras foram oito (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno), as recuperações foram avaliadas nos ensaios de fortificação em todas as amostras. Três HPAs foram utilizados nesses ensaios (antraceno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno) para avaliar se a presença deles não é passível de quantificação pelo método. A tabela a seguir mostra os resultados de recuperação a partir da fortificação das amostras com os onze HPAs investigados.

Tabela 15– Recuperação dos compostos nas amostras.

HPA	REGAP				LUBNOR				REFAP			
	M.S.F. (mg)	F (mg)	M.E. (mg)	R (%)	M.S.F. (mg)	F (mg)	M.E. (mg)	R (%)	M.S.F. (mg)	F (mg)	M.E. (mg)	R (%)
NAF	0,19	0,025	0,22	101,67	0,01	0,05	0,10	170,74	0,02	0,025	0,05	117,92
ACY	0,01	0,025	0,03	87,92	-	0,05	0,05	104	-	0,025	0,02	60,40
ACE	0,04	0,025	0,04	70,48	0,01	0,05	0,05	99,41	0,01	0,025	0,05	181,82
FLU	0,08	0,025	0,05	46,26	0,01	0,05	0,03	53,60	-	0,025	0,02	65,22
PHE	-	0,025	0,01	26	-	0,05	0,01	20,8	0,01	0,025	0,01	18,18
ANT	-	0,025	0,01	9,2	-	0,05	0,01	11,6	-	0,025	0,01	8,00
FLT	0,20	0,025	0,23	103,67	0,01	0,05	0,01	29,96	0,01	0,025	0,01	29,96
PYR	0,15	0,025	0,05	30,94	0,01	0,05	0,01	17,76	0,01	0,025	0,01	14,29
BaA	-	0,025	-	-	-	0,05	-	-	-	0,025	-	-
BbF	-	0,025	-	-	-	0,05	-	-	-	0,025	-	-
BkF	-	0,025	-	-	-	0,05	-	-	-	0,025	-	-

Legenda: M.S.F. (Massa Sem Fortificação); F (Fortificação); M.E. (Massa Encontrada); R (Recuperação).
 Naftaleno (NAF); Acenaftileno (ACY); Acenafteno (ACE); Fluoreno (FLU); Fenantreno (PHE); Antraceno (ANT); Fluoranteno (FLT); Pireno (PYR); Benzo(a)antraceno (BaA); Benzo(k)fluoranteno (BkF) e Benzo(b)fluoranteno (BbF).

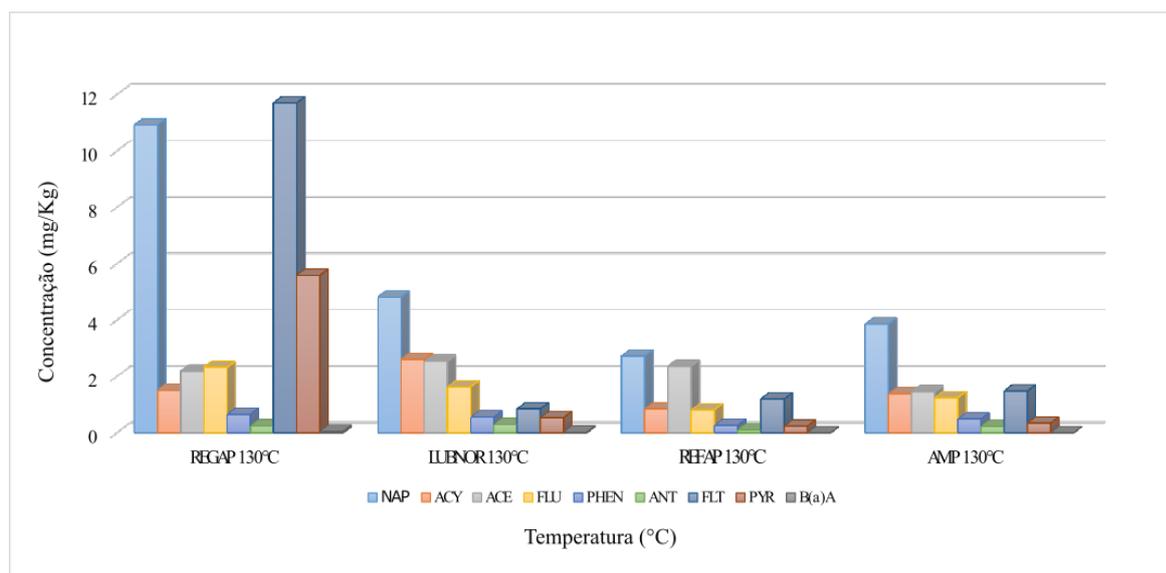
Fonte: Autora.

As maiores recuperações foram para HPAs de baixo peso molecular (180,98 - 46,3%). Estes compostos parecem ser menos dependentes da origem dos CAPs, além disso, apresentam uma maior pressão de vapor, encontrando-se preferencialmente na fase vapor. Os resultados deste estudo corroboram com o trabalho desenvolvido por Subramanyam et al. (1994) onde os compostos menos voláteis que o pireno raramente se encontram na fase vapor, portanto, a não emissão de compostos como benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, em temperaturas próximas àquela de aplicação do asfalto (130 °C), confirmam essa afirmação.

As baixas recuperações calculadas para o pireno e fluoranteno, se devem em parte pelas baixas volatilidades (comparando com o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno) e, em parte, pela dificuldade de integração do sinal analítico destes compostos no comprimento de onda de 225 nm, que foi utilizado no método.

As baixas recuperações para o antraceno e fenantreno, de certo modo, não seguem o comportamento esperado considerando os valores de recuperação de compostos menos voláteis como o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno. Pode-se atribuir esse comportamento às interações internas entre os analitos e os componentes da matriz, conforme indicado por Redelius e Soenen (2015). Uma melhor visualização da variabilidade das concentrações dos HPAs após a fortificação, pode ser observada na Figura 32.

Figura 32– Emissões das amostras de CAP com a fortificação.



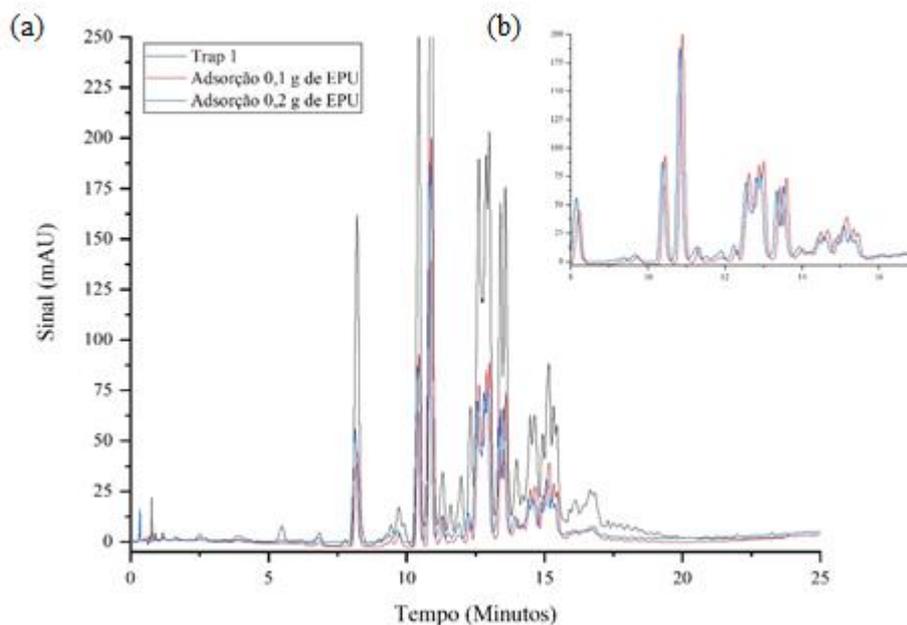
Legenda: Naftaleno (NAP); Acenaftileno (ACY); Acenafteno (ACE); Fluoreno (FLU); Fenantreno (PHEN); Antraceno (ANT); Fluoranteno (FLT); Pireno (PYR) e Benzo(a)antraceno (B(a)A).

Fonte: Autora.

4.3.3 Estudo de adsorção em EPU

Considerando os resultados obtidos para a adsorção dos HPAs emitidos a 130 °C pelas quatro amostras de diferentes refinarias com a fortificação. Inicialmente, foram testadas duas massas de adsorventes: 0,100 g (recomendado pelo NIOSH) e 0,200 g. A Figura 33 mostra os espectros utilizando essas duas massas de adsorventes na amostra que emitiu uma maior concentração de compostos.

Figura 33– Cromatograma do *trap* 1 da emissão com a fortificação sobreposta aos cromatogramas de eluição das colunas de adsorção de 0,100 g e 0,200 g de espuma de poliuretano da amostra REGAP.



Legenda: (a) Sobreposição dos cromatogramas do Trap 1 da amostra REGAP sem a coluna de adsorção, da eluição da coluna de 0,100 g de EPU e da eluição de 0,200 g de EPU. (b) Sobreposição dos cromatogramas de 0,100 g de EPU e 0,200 g de EPU.

Fonte: Autora.

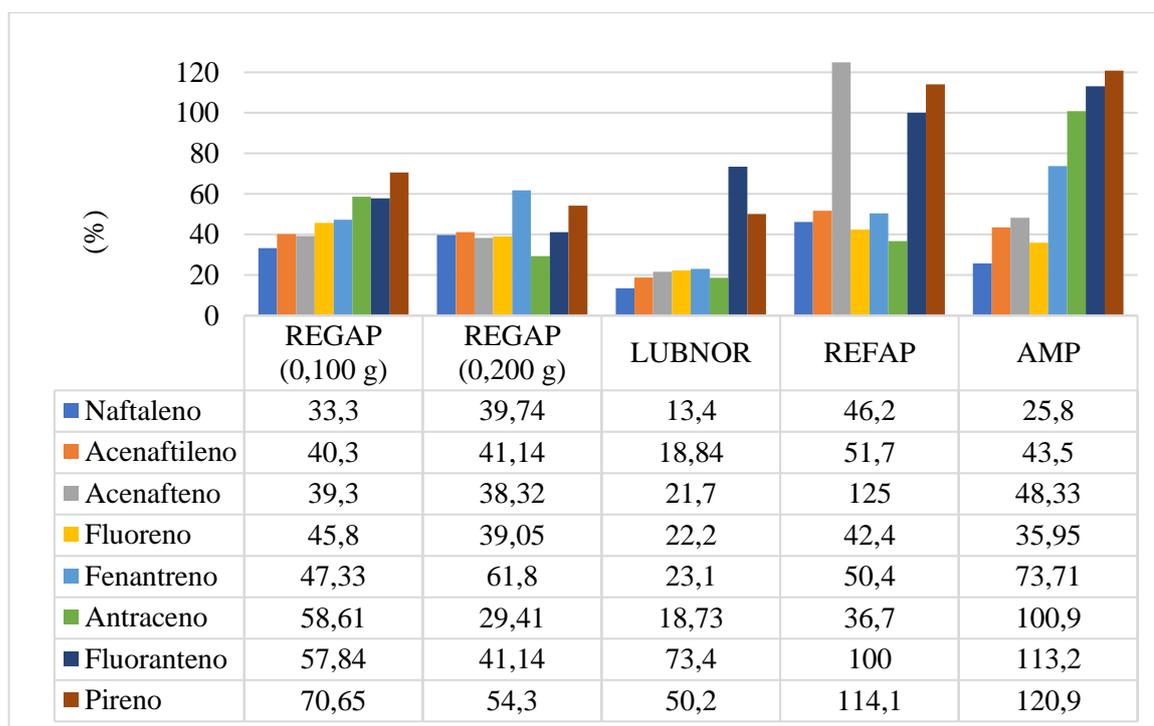
As principais emissões do asfalto incluem material particulado, material orgânico volátil, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos voláteis incluindo alcanos, monocicloparafinas, alquil-benzenos, alquilnaftalenos e alquil-benzotiofenos (LIN; HUNG; LENG, 2016; KRIECH et al., 2002). Essas diferentes tipos de emissões são observadas na Figura 33 (a). Após a utilização das colunas adsorventes há uma redução significativa no

número de sinais cromatográficos resultantes do total de compostos emitidos pelas amostras [Figura 33 (b)]. De fato, após o procedimento de adsorção utilizando a massa de 0,100 g observa-se um cromatograma com uma resolução melhor do que o cromatograma obtido sem a utilização dos adsorventes.

Após essa constatação, fez-se o mesmo procedimento, utilizando 0,200 g de adsorvente, para verificar se havia saturado a massa de adsorvente anterior, pois a EPU é caracterizada pela alta eficiência de adsorção de muitos compostos orgânicos (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002). Observou-se que não houve um acréscimo na massa de compostos adsorvidos utilizando 0,200 g de adsorvente, contudo, a análise do cromatograma do Trap 1, [Figura 33 (a)] mostra picos maiores em comparação com as duas adsorções, essa constatação se seguiu para todos os cromatogramas das demais amostras. Uma hipótese para isso, é que houve a liberação de espécies que absorvem no mesmo comprimento de onda dos analitos de interesse e acabaram co-eluído. Para matrizes complexas como o asfalto que contém misturas com isômeros de HPAs e de outros compostos alquilados, requerem um método de maior sensibilidade e resolução como a Cromatografia Gasosa com detecção de Massas (GC/MS) que pode ser utilizada para confirmar a identidade dos HPAs (NIOSH, 2000).

A partir dos resultados preliminares, a massa foi definida em 0,100 g. A seguir a Figura 34 mostra as porcentagens de adsorção da EPU para cada HPA.

Figura 34- Porcentagens de adsorção dos HPAs no substrato sólido EPU nas quatro amostras de CAP.



Legenda: Naftaleno (NAF); Acenaftileno (ACY); Acenafteno (ACE); Fluoreno (FLU); Fenantreno (PHEN); Antraceno (ANT); Fluoranteno (FLT); Pireno (PYR); Benzo(a)antraceno (BaA); Benzo(k)fluoranteno (BkF) e Benzo(b)fluoranteno (BbF).

Fonte: Autora.

As interações principais que governam a retenção de HPAs por espumas de poliuretano são as interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002). Segundo Polhmann et al (2006), durante o processo de adsorção, moléculas que apresentam maior pressão de vapor, são mais fracamente adsorvidas, pois permeiam com maior facilidade pelos poros do adsorvente, do que moléculas com baixa pressão de vapor. Essa afirmação está de acordo com os resultados obtidos nas amostras da REFAP e AMP. O naftaleno que apresenta dois anéis aromáticos, variou a adsorção de 13,40 – 46,20%, já o fluoranteno que apresenta três anéis, variou a adsorção de 41,14 – 113,20%.

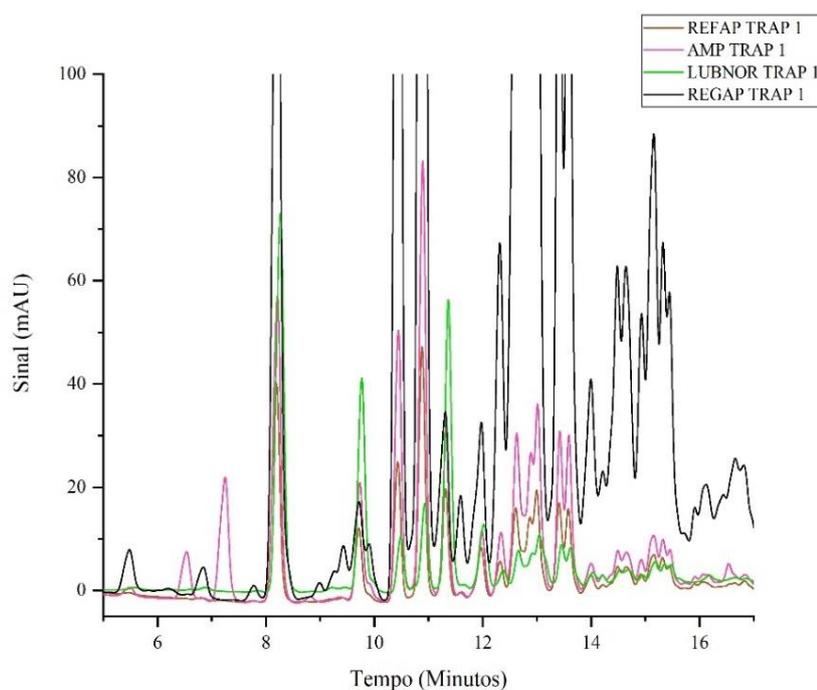
De acordo com a Figura 34, amostras que apresentaram maior emissão mostraram adsorções menores do que amostras com baixas concentrações de emissão, indicando que talvez uma competição pelos sítios dos adsorventes com outras espécies presentes na matriz asfáltica possam explicar esse comportamento. Um aumento na massa do adsorvente, não aumentou a taxa de adsorção, excluindo a possibilidade de saturação da coluna.

Uma hipótese para a diminuição de compostos adsorvidos, com 0,200 g, pode ser que com o aumento da massa, há um aumento da aglutinação das partículas do adsorvente dentro da coluna, portanto, há uma diminuição na área para adsorção.

4.3.4 Escolha da amostra representativa e estudo com os demais adsorventes

A amostra REGAP foi escolhida para os estudos com os demais adsorventes, visto que o perfil cromatográfico de todas as amostras foi muito semelhante (Figura 35). Contudo, a amostra REGAP mostrou emissões muito mais intensas (com ou sem fortificação) A massa utilizada para as demais adsorções continuou sendo 0,100 g.

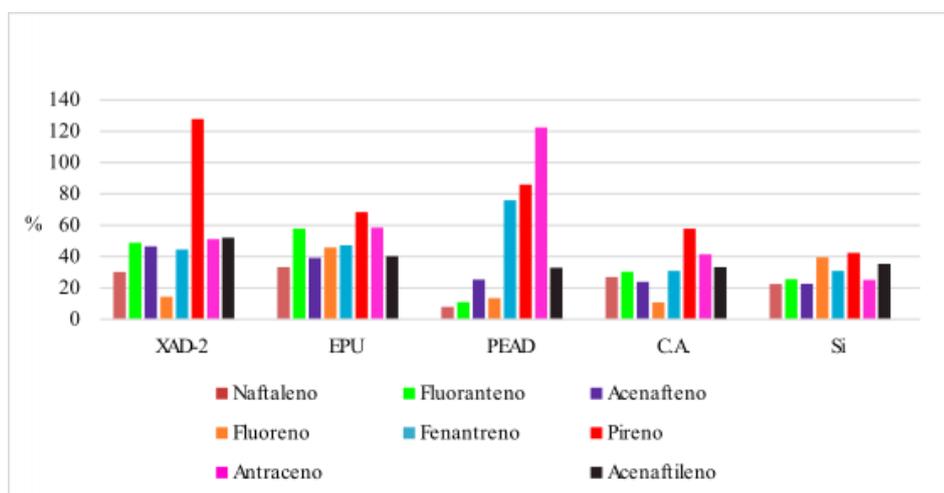
Figura 35– Cromatogramas das emissões das quatro amostras de CAP sobrepostos.



Fonte: Autora.

A Figura 36, a seguir, mostra as porcentagens de adsorção com XAD-2, PEAD, CAG, Si e EPU.

Figura 36– Porcentagens de adsorção dos HPAs presentes na REGAP com os cinco adsorventes utilizados nesse estudo.



Fonte: Autora.

A partir das porcentagens de adsorção pode-se concluir que os HPAs apresentam diferentes afinidades para cada adsorvente. Os compostos acenaftileno, acenafteno e pireno apresentaram maiores percentuais de adsorção com a XAD-2, sendo de 52,10%, 46,52% e 127,84% respectivamente. Os compostos fenantreno e antraceno, apresentaram maiores afinidades pelo PEAD, sendo os seus percentuais de adsorção de 75,94% e 122,40% respectivamente. Os compostos naftaleno, fluoreno e fluoranteno apresentaram maiores afinidades pela EPU, sendo os seus percentuais de adsorção de 33,30%, 57,84% e 45,80%.

A espuma de poliuretano e a XAD-2 apresentaram percentuais de adsorção semelhantes corroborando com os trabalhos de Viera (2013) e Cargnin (2017). No entanto, a eficácia de adsorção da EPU é maior para cinco HPAs (naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno e fluoranteno), enquanto a XAD-2 apresentou maior eficácia apenas para três HPAs (acenaftileno, acenafteno e pireno).

De acordo com o estudo de Lamichhane, Krishna e Sarukkalige (2016), o uso do carvão ativado granular na remoção de HPAs é extremamente eficiente em soluções aquosas, em que o contato do adsorvente com a solução é maior que 1 h, com o uso de agitação, elevação da temperatura e solventes que auxiliam no processo de adsorção. No presente estudo, em adsorção gás-sólido, o empacotamento da coluna recheada com CAG foi menor do que o empacotamento com os demais adsorventes. É provável que, essa diminuição do empacotamento, gere caminhos pelos quais o gás contendo os HPAs permeie com maior facilidade pela coluna, diminuindo assim o contato do adsorvato com o adsorvente, sendo assim, uma alternativa para explicar o baixo percentual de adsorção do CAG.

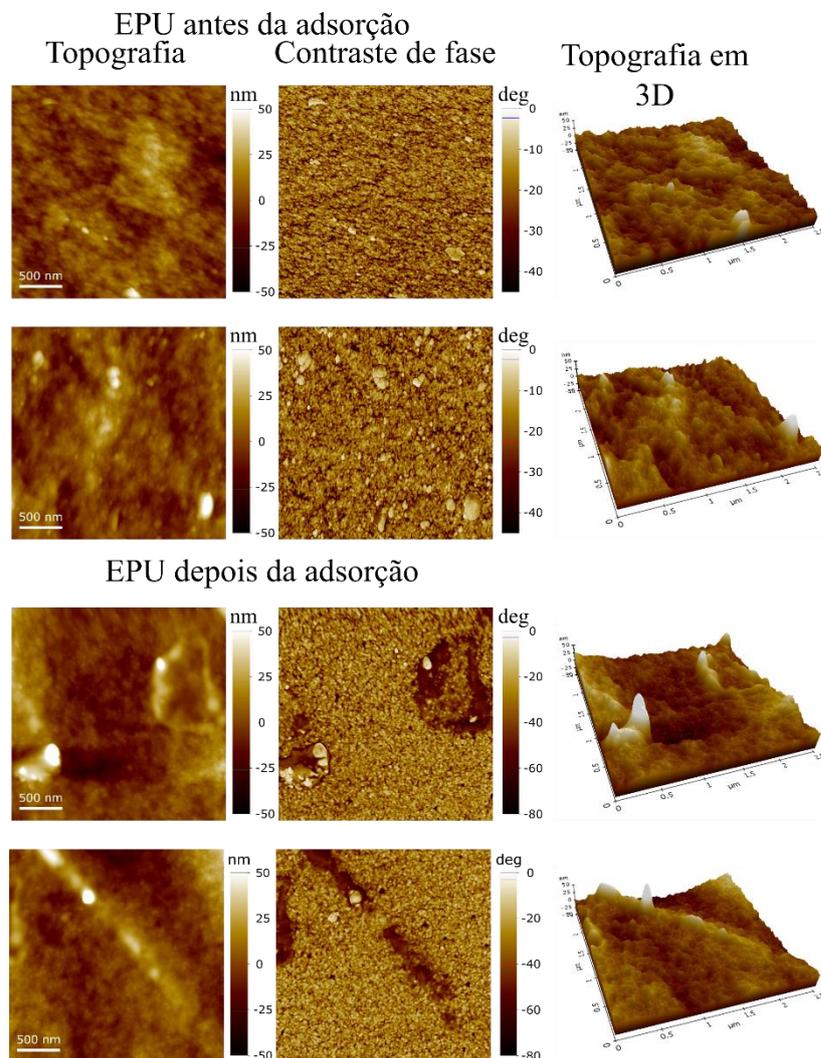
Comumente, a eficiência da sílica na adsorção de HPAs é limitada à presença de grupos hidroxilas (-OH) na superfície. Esses grupos interagem com moléculas de água que resultam na formação de um filme de hidratação ao redor das partículas da sílica. Portanto, a ligação de uma molécula de HPA tem que suprimir essa interação (NCUBE et al., 2018; HARPER, 2000), o que sugere o baixo percentual de adsorção do estudo com a sílica. Para aumentar a eficiência de adsorção da sílica, estudos como o de Regan e colaboradores (2019), funcionalizam a superfície da Si com grupos hidrofóbicos que assim, facilitam a captura de HPAs.

O processo de adsorção envolvido na retenção de HPAs, parece não estar diretamente relacionado a área superficial dos adsorventes, mas predominantemente às interações que ocorrem durante o processo em si, visto que, a emissão da matriz asfáltica apresenta diferentes tipos de compostos que interagem tanto quanto os HPAs, com o adsorvente em questão.

4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Figura 37 mostra imagens de topografia e contraste de fase da EPU antes e após a exposição aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Embora a amostra de EPU exiba algumas pequenas saliências na imagem da topografia antes da exposição aos HPAs, a superfície é muito plana quando comparada com muitos outros adsorventes: a área de superfície ($6,37 \pm 0,01 \mu\text{m}^2$) fica próxima à área geométrica ($6,25 \mu\text{m}^2$) e a rugosidade média da superfície (R_a) também é característica de superfícies planas, neste caso $6,25 \pm 1,20 \text{ nm}$.

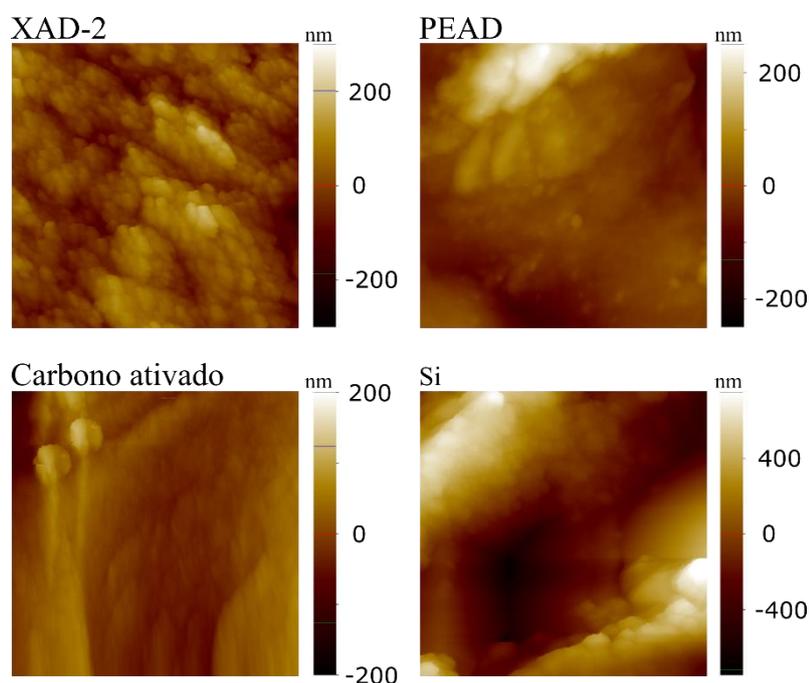
Figura 37– Imageamento por AFM da EPU antes e depois da adsorção dos HPAs.



Fonte: Autora.

Por outro lado, a dimensão fractal (uma medida qualitativa de quão complexa é a topografia) está em valores altos ($D = 2,29 \pm 0,06$). Para comparação, todos os outros adsorventes têm uma área de superfície muito maior que a área geométrica (alguns deles atingindo aproximadamente $12 \mu\text{m}^2$ ou 192% mais alto que a área geométrica), com a rugosidade da superfície em torno de 20 a 250 nm (Figura 38). Novamente, a dimensão fractal é diferente das outras medições e os valores encontrados para XAD-2 ($D = 2.16 \pm 0.13$), PEAD ($D = 2.08 \pm 0.06$), CAG ($D = 2.12 \pm 0.04$) e Si ($D = 2.15 \pm 0.07$) são significativamente inferiores à dimensão fractal encontrada para EPU.

Figura 38– Imageamento da topografia dos adsorventes após o processo de adsorção dos HPAs.



Fonte: Autora.

A teoria e análise fractal é um método analítico eficaz que pode definir e caracterizar a heterogeneidade da estrutura do material, ou seja, permite calcular um índice estatístico da complexidade de uma superfície. Para materiais porosos, a descrição inclui a rugosidade da superfície e a irregularidade dos poros. Estudos recentes demonstraram a partir da análise fractal (SUN et al., 2015), que a irregularidade dos poros é importante para processos de difusão, dinâmica de reação e adsorção. A capacidade de adsorção, varia de acordo com as formas variáveis dos poros, essas variáveis podem ser descritas como um parâmetro físico, ou seja, a dimensão fractal, possui uma relação com a capacidade de adsorção (NIU et al., 2019; PENG et al., 2017).

Após a exposição aos HPAs, apenas a amostra EPU exhibe modificações na superfície, onde protuberâncias compatíveis com substâncias adsorvidas são encontradas em todas as áreas escaneadas. De fato, as diferenças nas propriedades viscoelásticas e / ou químicas da superfície são claramente vistas nas imagens de contraste de fase. As regiões escuras nas imagens de contraste de fase correspondem aos pedaços observados nas imagens de topografia. Essas regiões escuras são originadas por um atraso de fase nas medições AFM e são características de uma região mais suave. Então, esses nódulos devem ser o resultado de substâncias adsorvidas no subsolo, provavelmente os HPAs. De fato, isso significa que a área superficial ou a

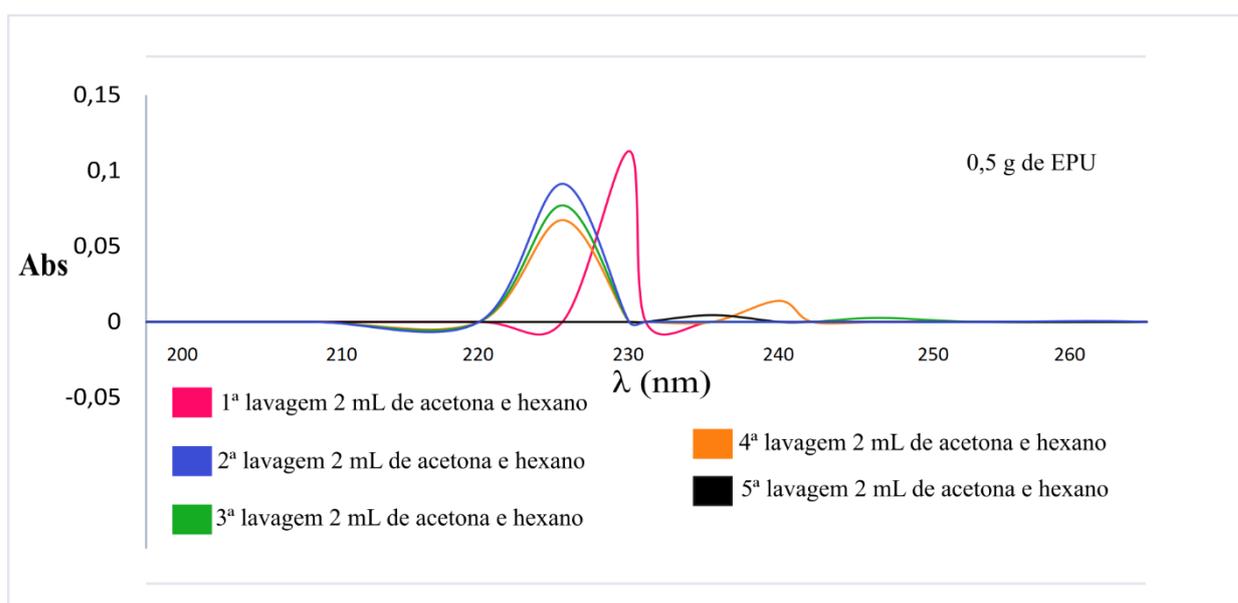
rugosidade não são decisivas para a adsorção, mas a dimensão fractal pode ser um indicativo para a adsorção dos HPA.

4.5 PRÉ-TRATAMENTO DOS ADSORVENTES

O uso da acetonitrila na preparação de adsorventes é comumente relatado na literatura (SAINI; CLARKE; HARNER, 2019; CARGNIN, 2017). De fato, a acetonitrila é eficiente na remoção de compostos orgânicos devido as suas propriedades químicas, no entanto, o seu uso acarreta no descarte/tratamento de grandes volumes de solvente

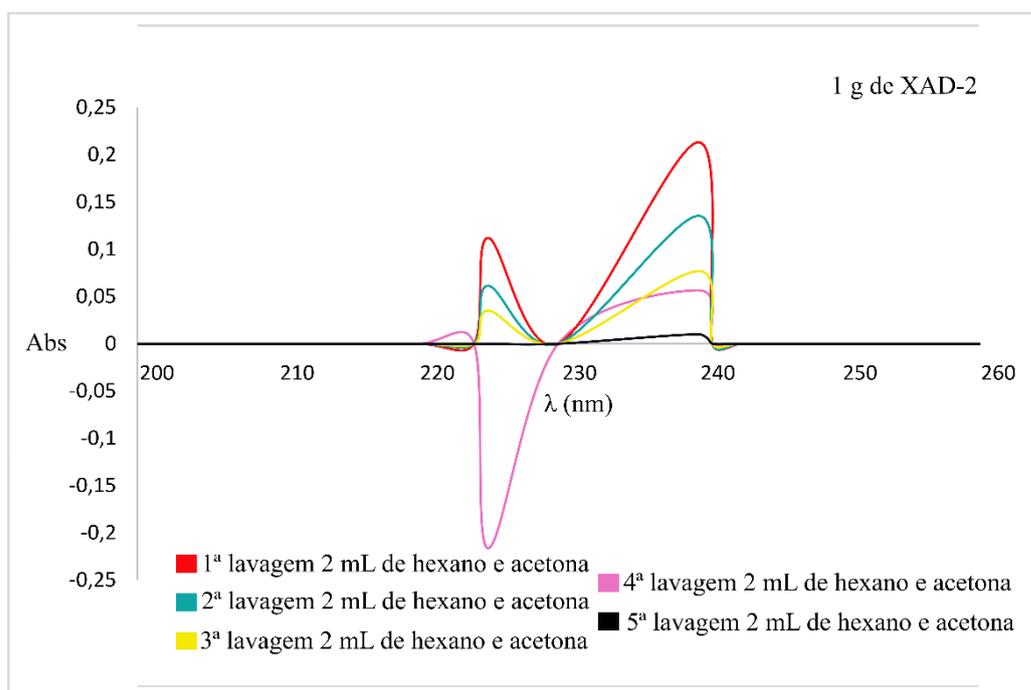
O estudo de Reis e colaboradores (2013) mostrou que o uso da mistura hexano:acetona é mais eficiente em comparação ao uso de acetonitrila para a eluição de compostos orgânicos encontrados nas estruturas dos adsorventes. Visando uniformizar a superfície dos adsorventes, utilizou-se a mistura hexano:acetona, cujo o processo de purificação do adsorvente foi acompanhado por espectrofotometria na região do UV-VIS. Sucessivos espectro foram obtidos após cada lavagem até a diminuição significativa dos sinais de absorção. Portanto, nesse estudo, testou-se diferentes volumes de uma solução hexano:acetona para a limpeza da EPU, XAD-2 e EVA (Figura 39, 41 e 41). O adsorvente era posto em contato com a solução, sendo mantido sob agitação por 5 minutos, a cada lavagem.

Figura 39– Método de limpeza da EPU.



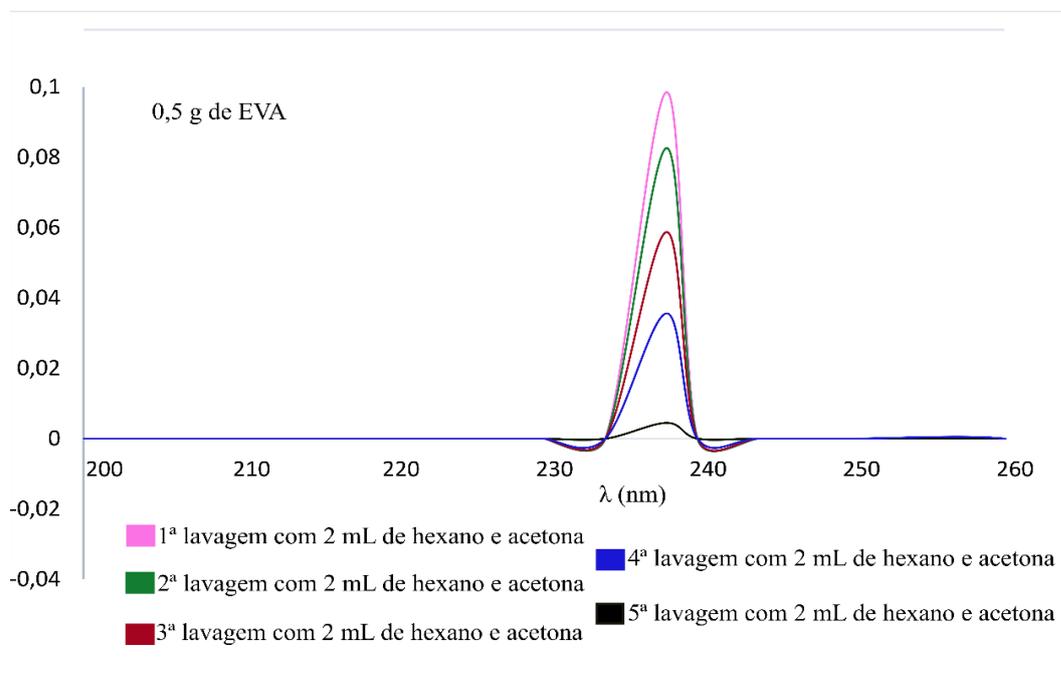
Fonte: Autora.

Figura 40– Método de limpeza do XAD-2.



Fonte: Autora.

Figura 41– Método de limpeza do EVA.



Fonte: Autora.

Vários compostos presentes nas eluições a partir da XAD-2 vêm de espaços intersticiais presentes no próprio adsorvente (DAIGNAULT et al, 1988). As impurezas presentes na EPU, são principalmente diisocianatos de tolueno, aminas alifáticas e fluorocarbonetos (DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002). A partir da Figuras 37, 38 e 39 observa-se a eficiência da mistura de solventes hexano:acetona na remoção de interferências, utilizando menores volumes de solvente em comparação a estudos utilizando menores massas de adsorvente e maiores volume de acetonitrila (CARGNIN, 2017). A cada lavagem, com apenas 2 mL da solução, houve a diminuição do sinal de absorbância. Sendo necessárias cinco lavagens (10 mL) para a limpeza do interferentes em XAD-2 e em EVA, e quatro lavagens necessárias para a EPU (8 mL).

5 ANÁLISE CRÍTICA E CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, investigou-se o desempenho de substratos sólidos passíveis de utilização em amostradores de lapela e que sejam economicamente viáveis, eficientes para a adsorção dos diferentes tipos de HPAs e que em etapa posterior a coleta permitam a quantificação de cada HPA. O que se observa na prática (e que norteou o presente estudo) é o uso de um único tipo de adsorvente para uma gama muito variada de HPAs, sem no entanto focar no efeito que o conjunto dos HPAs (na presença ou não de material particulado) tem nas eficiências de extração (via adsorção). Observou-se que nem todos os HPAs se adsorvem da mesma forma nos adsorventes investigados.

Analisando os limites do presente trabalho, fica ainda para o futuro um estudo físico-químico de cada HPA em cada adsorvente estudado, com o levantamento das respectivas isotermas de adsorção visando um aprofundamento na modelagem de adsorção em cada caso. Contudo, tal estudo considerando o número de adsorventes investigados aqui bem como o número de HPAs se tornaria inviável no tempo disponível de execução.

No âmbito estabelecido para essa pesquisa o comparativo dos seis adsorventes utilizados (XAD-2, PEAD, EPU, Si, CAG e EVA) teve como finalidade indicar alternativas à Resina Amberlite XAD-2, recomendada pelo NIOSH para amostradores passivos em trabalhadores expostos a HPAs. Levando-se em consideração os resultados obtidos cabe salientar que um dado importante, é a massa total de compostos adsorvidos em 100 mg (massa utilizada no adsorvente de lapela recomendada pelo NIOSH). Assim, a EPU adsorveu 0,301 mg de HPAs totais, XAD-2 0,298 mg, CAG 0,191 mg, Si 0,174 mg e PEAD 0,126 mg. Portanto, dentre todos os adsorventes investigados a EPU apresentou a maior massa de compostos adsorvidos. De fato, a EPU apresentou os maiores percentuais de adsorção para o naftaleno, fluoreno e fluoranteno. A XAD-2 apresentou os maiores percentuais de adsorção para acenaftileno, acenafteno e pireno, enquanto o PEAD, para antraceno e fenantreno. Assim, pode-se afirmar, que a composição de um adsorvente de lapela não deve ser baseada apenas na escolha de um único um substrato sólido, mas sim, na seleção de diferentes substratos cujas afinidades com diferentes compostos, são variadas, buscando o máximo de retenção de diferentes analitos.

Além do mecanismo de retenção ser importante, o processo de eluição desses compostos necessita ser eficiente e simples, visando a quantificação total de exposição dos trabalhadores.

A extração com solvente é um dos métodos de dessorção mais simples e foi o procedimento utilizado nesse estudo. De acordo com os resultados obtidos, a maior parte dos adsorventes permitiu a retirada completa dos analitos.

Outro fator que também deve ser levado em consideração na seleção de substratos sólidos para a composição do adsorvente de lapela, é o custo do adsorvente. A resina Amberlite XAD-2, recomendada pelo NIOSH, é comercializada e tem o seu preço de aproximadamente R\$ 800,00. As espumas de poliuretano utilizadas nesse estudo, são da 3M, e são comercializadas por R\$ 4,00. O EVA é comercializado por R\$ 2,00; o PEAD por R\$ 1.800,00; a Si por R\$ 1.400,00 e o CAG por R\$ 200,00.

Em resumo, o presente trabalho mostrou que um adsorvente de lapela deveria ter como composição majoritária EPU (70%), seguido de 20% de EVA, 5% de XAD-2 e 5% de PEAD. Essa conclusão se baseia nos resultados apresentados nas Figuras (35 e 29).

Parte dos resultados dessa pesquisa geraram um artigo científico no periódico Energy & Fuels que está como apêndice nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ACHTEN, C.; HOFMANN, T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals - A hardly recognized source of environmental contamination. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2461–2473, 2009.

ADENJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Sediment of Buffato River Estuary, South Africa and Their Health Risk Assessment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, p. 657-669, 2019.

AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.

AKIMOTO, H. Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere. **Pure & Appl. Chem.**, v. 67, n. 12, p. 2057, 1995.

ALAE, M.; WHITTAL, R. M.; STRACHAN, W. M. J. The effect of water temperature and composition on Henry's Law Constant for various PAH's. **Chemosphere**, v. 32, n. 6, p. 1153–1164, 1996.

ALLEN, J. O. et al. Measurement of C₂₄H₁₄ polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 13, p. 1928–1932, 1998.

ALFREDO, C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, PR, 2013.

ALVEZ, M. **Parâmetros texturais de pós analisados por técnicas de adsorção de gases**. 1999. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

AMSTAETTER, K.; EEK, E.; CORNELISSEN, G. Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 573–578, 2012.

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, n. 2–4, p. 330–354, 2015.

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

ARAÚJO, L. S. et al. Characterization and evaluation of factors influencing microcystin-LR removal by granular activated carbon produced from different raw material. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1131–1142, 2018.

ARIM, A. L.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F. Análise da eficiência de adsorção do corante vermelho do congo por semente de mamão formosa (*Carica papaya* L.) seca em leito fixo com fluxo de ar paralelo. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

ATKINS, P. W. Físico Química, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, Editora: S. A., 1999.

BARBOSA, J.; RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces. **Environmental Research**, v. 101, n. 3, p. 304–311, 2006.

BARRADO, A. I. et al. Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1678–1684, 2013.

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.

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

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.

BORRÁS, E.; TORTAJADA-GENARO, L. A. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 583, p. 266-276, 2007

BORGES, J.F. et al. Carvão ativado produzido a partir da casca do cupuaçu e sua aplicação na adsorção do corante dianix azul royal cc. **Anais Digitais da 4ª SEALIM**, p. 4–9, 2018.

BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. *Environmental Science: Earth as a living planet*, 2 ed. John Wiley & Sons, Nova Iork, 1995.

BOWEN, B. H. J. M. Adsorption by Polyuretane Foams: New Method of Separation. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1082 – 1085, 1970.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CÁRDENAS-SORACÁ, D. M. et al. Development of an analytical methodology for the determination of organochlorine pesticides by ethylene-vinyl acetate passive samplers in marine surface waters based on ultrasound-assisted solvent extraction followed with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1605, 2019.

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.

CEN, European Committee of Normalisation. Air quality-field test procedure to demonstrate reference equivalence of sampling methods for the MP10 fraction of suspended particulate matter (SPM), Brussels, 1997.

CHO, Y. M. et al. Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 3815–3823, 2009.

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.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Editora: Moderna, São Paulo, SP, 1981.

CLARISSE, M.D. **Síntese e caracterização de resinas porosas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa**. 2005. 192 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 03/90.

Disponível on-line em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html.

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

CRALLEY, L. W.; SHEA, T. E.; CRALLEY, L. J. J. A modification of the sílica gel method for the determination of atmospheric organic solvent vapors. **Indust. Hyg. & Toxicol.**, 1943.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1180–1189, 2008.

DAIGNAULT, S. A., et al. A Review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water, **Water Research**, Vol. 22, No. 7, pp. 803 – 813, 1988.

DAT, N. D.; CHANG, M. B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 682–693, 2017.

DEBASTANI, R.; IAVANOVI, I. N. A compilation of physical spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Photochemistry and Photobiology**, v. 70, p. 1-10, 1999.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, vol.34, n.5, pp.764-770, 2011.

DEEPAK, D.; VARSHA, S.; YOGESH, C. S. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 841-847, 2014.

DEWAR, M. J. S. A molecular orbital theory of organic chemistry. **J. Am. Chem.**, 1952.

DILETTI, G. et al. Isotope dilution determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive pomace oil by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1062, n. 2, p. 247–254, 2005.

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

DOS REIS, L. G. T. et al. Study of passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas phase using Amberlite XAD resins as filling materials of semipermeable membranes. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 494–500, 2013.

DOTTO, G. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo E amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

EUROPEAN COMMISSION (EC) Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Position paper. EC/DG Environment, 2002.

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

FERREIRA, R. S. **Otimização da metodologia para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em material particulado na atmosfera**. 2016. 55f. Monografia – Centro de Ciências e Tecnologia do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2016.

FINLAYSSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N., JR. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press, 2000.

FORTES, R. **Asfalto Borracha: Vantagens e Desvantagens. Workshop de SMS do Segmento da Pavimentação Asfáltica**, 2014.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Z. physik. Chem.**, v. 57, p. 385-471, 1926.

FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; SHINGU, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. **J. Chem. Phys.**, v. 20, p. 722, 1952.

FULVIO, P. F. **Synthesis and Characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite material A**. 2009. Tese (Doutorado) – Ken State University, 2009.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

GEANKOPLIS, C. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. Tercera ed. México: Compañía Editorial Continental, S. A. De C. V. México, 1998.

GHOSH, U. et al. In-situ sorbent amendments: A new direction in contaminated sediment management. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1163–1168, 2011.

GILLESPIE, H. In a Century of Progress: The History of Hot Mix Asphalt. Published by National Asphalt Pavement Association, 1992.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GREGG, S. J; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. **Academic Press**, Londres, p. 41, 1982.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 381–394, 2007.

HARNER, T. et al. Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 11, p. 2486–2493, 2003.

HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1–2, p. 129–151, 2000.

HINES, A.L.; MADDOX, R.N. Mass Transfer – Fundamentals and Applications. **Prentice-Hall**, Englewood Cliffs, N. J., 1985.

HOFKO, B. et al. Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 49, n. 3, p. 829–841, 2016.

IDOWU, O. et al. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment International**, v. 123, n. October 2018, p. 543–557, 2019.

ILER, R. K. The chemistry of silica. 3ed. John Wiley & Sons, Nova Iork, 1979.

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

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS): Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic PAHs. World Health Organization (WHO), Geneva, 1998.

JOHN, V. M., VILELA, L. O., WUL. e YUKI, M. A. Materiais Betuminosos para Pavimentação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

KATZ, M.; CHAN, C. Comparative Distribution of 8 Polycyclic Aromatic- Hydrocarbons in Airbone-Particulates Collected by Conventional High-Volume Sampling and by Size Fractionation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 14, 1980.

KENNEDY, K. E. et al. A field comparison of ethylene vinyl acetate and low-density polyethylene thin films for equilibrium phase passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 27, p. 5778–5787, 2007.

KNAEBEL, K. S. Adsorbent Selection. **Adsorption Research**, Dublin, Ohio, 1999.

KONTIN, P. et al. Aromatic Hydrocarbons. I. Presence in the Los Angeles atmosphere and the carcinogenicity of atmospheric extracts. **A. M. A. Arch. Ind. Hyg.**, v. 9, n. 2, p. 153, 1954.

KRIECH, A. J. et al. Determination of polycyclic aromatic compounds in asphalt and in corresponding leachate water. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 22, n. 3–4, p. 517–535, 2002.

KUMAR, B; VERMA, V. K.; GAUR, R; KUMAR, S; SHARMA, C. S.; AKOLKAR, A. B. Validation of HPLC method of determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in waste water and sediments. **Advances in Applied Science Research**, v. 5, n. 1, p. 201-209, 2014.

LACERDA, F. A. et al. **A Produção do Conhecimento na Engenharia Química 2**. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEITE, F. L. **Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando microscopia de força atômica**. 2002. 204 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2002.

LEITER, J.; SHEAR, M. J. Quantitative experiments on the production of subcutaneous tumors in strain A mice with marginal doses of 3,4-benzopyrene. **J. Nat. Cancer Inst.**, 1943.

LIAO, C. M.; CHIANG, K. C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1610–1619, 2006.

LIN, S.; HUNG, W.; LENG, Z. Air pollutant emissions and acoustic performance of hot mix asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 1–10, 2016.

LINNERT, H. V. Adsorção de Solução. Instituto de Química, USP, p. 1–19, 2009.

LOPES, W. A. **Determinação De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Associados Ao Material Particulado Atmosférico**. 2007. 184 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2007.

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

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 2011.

MARTINES, C. C. **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, península Antártica.** 2001. 116 f. Dissertação (mestrado) - Instituto Oceanográfico - USP, São Paulo, 2001.

MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*, Editora UFRJ: Rio de Janeiro, 1997.

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

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.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. **Science of The Total Environment**, v. 696, 2019.

MORET, S.; CONTE, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 245-248, 2000.

MORI, M. e CASSELLA, R.J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, Vol. 32, No. 8, pp. 2039 – 2045, 2009.

MURRAY, J. J.; POTIE, R. F.; PUPP, C. Vapor-Pressures and Enthalpies of Sublimation of 5 Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. **Can. J. Chem.**, v. 52, 1974.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1972. *Particulate Polycyclic Organic Matter*. Washington, DC: The National Academies Press, 1972.

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

NETTO, A.D.P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): uma revisão metodológica, **Química Nova**, Niterói, No 23, pp. 765 – 773, 2000.

NIELSEN, T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of large city. **Atmos. Environ.**, 1996.

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

NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health. (2000). Health effects of occupational exposure to asphalt. Worker Health Chartbook, 2000 (Report no. 2000-127). U.S. Department of Health and Human Services.

NIU, Q. et al. Fractal study of adsorption-pores in pulverized coals with various metamorphism degrees using N₂ adsorption, X-ray scattering and image analysis methods. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 176, n. July 2018, p. 584–593, 2019.

NOLAN, D. P. Physical Properties of Hydrocarbons. **Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles**, p. 33–48, 2011.

ORBO™, SUPELCO: Disponível em: <http://lsc.gr/attachments/File/ORBO_SOLVENT_DESORPTION_TUBES.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2020.

OSCIK, J. Adsorption. Wiley, New York, 1982.

OYENEYIN, B. Integrated Sand Management for Effective Hydrocarbon Flow Assurance. **Developments in Petroleum Science**, Elsevier, v. 63, 2015.

PAGLIUCA, G. et al. Determination of high molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical Italian smoked cheese by HPLC-FL. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 17, p. 5111–5115, 2003.

PALMES, E. D.; GUNNISON, A. F. Personal monitoring device for gaseous contaminants. **Am. In. Hyg. Assoc. J.**, 1973.

PAYNE, B. Chapter Eleven – Henry’s Law and Monitoring Methane in Groundwater Wells. **Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection**, v. 1, p. 275-319, 2017.

PELTONEN, K.; KULJUKKA, T. Air Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. **J. Chromatogr. A**, v. 710, n. 93, 1995.

PENG, C. et al. Fractal analysis of high rank coal from southeast Qinshui basin by using gas adsorption and mercury porosimetry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, n. March, p. 235–249, 2017.

PERERA, F. P. Environment and câncer: who are susceptible? **Science**, v. 278, 1997.

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.

RÉ, N. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Gas and Particle Phases and Source Determination in Atmospheric Samples from a Semiurban Area of Dourados, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, n. 1, p. 69–80, 2015.

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

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **J. Phys. Chem.**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

REGAN, J. et al. Modified silica gels as recyclable adsorbents of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 12, n. 4, p. 435–443, 2019.

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

SAINI, A.; CLARKE, J.; HARNER, T. Direct measurements of polyurethane foam (PUF) – air partitioning coefficients for chemicals of emerging concern capable of equilibrating in PUF disk samplers. **Chemosphere**, v. 234, p. 925–930, 2019.

SAKUMA, T; LEIGH, D; SETO, C; SCHREIBER, A; WITTRING, R. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Alkylated Derivatives, and Photo-degradation Products in Environmental and Food Samples Using LC-FLD-MS/MS with Q TRAP Technology. **Food & Environmental**, 4520411-01, 2011.

SCHUSTER, J. K. et al. Assessing polychlorinated dibenzo- p -dioxins and polychlorinated dibenzofurans in air across latin american countries using polyurethane foam disk passive air samplers. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 3680–3686, 2015.

SILVA, S. M. T. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao PM10 na atmosfera do Recôncavo Baiano: variação sazonal, caracterização de fontes e avaliação de risco. 2009. 153f, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2009.

SING, K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 11, p. 603–619, 1985.

SOLTANI, N. et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 712-723, 2015.

STERLING, M. C. et al. Partitioning of crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 19, p. 4429–4434, 2003.

ST. GEORGE, T. et al. A rapidly equilibrating, thin film, passive water sampler for organic contaminants; Characterization and field testing. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 2, p. 481–486, 2011.

SU, J. et al. Contribution of Asphalt Products to Total and Bioaccessible Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, n. 3, p. 499–509, 2019.

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

SUN, C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: sediment–water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 1, p. 63–74, 2017.

SUN, W. et al. Fractal characterization and methane adsorption features of coal particles taken from shallow and deep coalmine layers. **Fuel**, v. 155, p. 7–13, 2015.

TUCCA, F.; MOYA, H.; BARRA, R. Ethylene vinyl acetate polymer as a tool for passive sampling monitoring of hydrophobic chemicals in the salmon farm industry. **Marine Pollution Bulletin**, v. 88, n. 1–2, p. 174–179, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants: method 610, 1984.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants: method 8310, 1986.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Office of Air & Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA's revised Particulate Matter Standards, 1997.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Determinative Chromatographic Separations: method 8000D, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Final staff paper for particulate matter, 2005. Disponível on-line em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_cr_sp.html. Acesso em janeiro de 2020.

VIANA, L. M. **Estudo teórico das relações entre estrutura e atividade biológica: hormônios, esteroides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 1981. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1981.

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

VIGNET, C. et al. Chronic dietary exposure to pyrolytic and petrogenic mixtures of PAHs causes physiological disruption in zebrafish - part II: behavior. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 24, p. 13818–13832, 2014.

VINHAL, J. O. et al. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 200–208, 2015.

XIE, Z.; EBINGHAUS, R. Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. **Analytica Chimica Acta**, v. 610, p. 156-178, 2008.

ZHANG, X.; ZENG, Y. Calculations of Henry's law constants for organic species using relative Gibbs free energy change. **Fluid Phase Equilibria**, v. 376, p. 234–238, 2014.

WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes and modeling. Berlim/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.

WILCOCKSON, J. B.; GOBAS, F. A. P. C. Thin-film solid-phase extraction to measure fugacities of organic chemicals with low volatility in biological samples. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 7, p. 1425–1431, 2001.

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.

YAN, B. et al. Combined application of $\delta^{13}\text{C}$ and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 6, p. 674–687, 2006.

YANG, H. H. et al. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 7, p. 1266–1274, 2006.

APÊNDICE

APÊNDICE A- Artigo publicado no periódico da *American Chemical Society - Energy & Fuels*.**energy&fuels**

pubs.acs.org/EF

Article

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. Carginin, Denise Bohrer, Leandro M. de Carvalho, Thiago A. L. Burgo, Margareth C. Cravo, and Luis A. H. do Nascimento

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c0191>

3



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.

2 INTRODUCTION

Asphalt is one of the most widely used construction materials all over the world. It is mainly used for building roads due to favorable characteristics such as flexibility and adhesion.¹ However, despite many advantageous engineering properties, its use can be a cause for concern, primarily because of the inhalation of fumes by pavement workers.² In general, asphalt mixtures need to be heated at temperatures around 130 °C to facilitate its handling.³ Thus, a considerable amount of fumes containing volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are emitted during the placement and compaction of asphalt pavements.²⁻⁴ Some of the PAHs in asphalt fumes are classified by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as either known or suspected human carcinogens.⁵ The Environmental Protection Agency (EPA) also established a list of 16 priority PAHs, and while its purpose is to investigate industrial water pollution, it has also been extensively used to investigate a large number of environmental situations.⁶

Most studies in the literature on asphalt fumes focus on occupational exposure due to the toxicological properties of the PAHs.⁷⁻⁹ However, some studies aim to quantify the chemical components of asphalt emissions.^{3,10-15} Thus, extracting the PAHs from the vapor phase is a critical step that must be carefully considered before measures can be taken. For this purpose, different asphalt fume generators have been used.^{3,10-15} In general, two points can be highlighted in relation to these existing devices: (I) samples were heated under ambient air, which can lead to the oxidation of the sample and the fumes generated,¹⁶ and (II) in most of them, the Amberlite XAD-2 resin was used as an adsorbent to collect the fumes.^{3,10,14,15}

The first of these can be improved by using an inert gas to transfer the PAHs from the vapor phase to the solid substrate where the fumes are collected.¹⁶⁻¹⁸ Mastral et al. used

helium for this task in two studies that assessed the retention capacity of active carbons when a flow of constant concentration of PAHs passed through the adsorbent.^{17,18} Alternatively, Cargnin et al.¹⁶ used heated argon to evaluate the amount of PAHs transferred from aqueous solutions and the capacity of solids substrates to retain them. For this purpose, a device for extraction and collection (DEC) of PAHs was used, in which the inert gas was bubbled into the sample at a controlled temperature to extract the analytes. In this study, the same device,¹⁶ with some modifications, was employed to evaluate the extraction capacity of PAHs from asphalt samples by transference to the vapor phase, followed by collection in different adsorbents.

Received: June 15, 2020

Revised: August 10, 2020

Published: August 11, 2020

The accumulation of substances at the interface of two phases occurs during the adsorption process as a result of physical–chemical interactions between the adsorbent and the adsorbate.²⁰ Many factors can affect the adsorption phenomena, such as particle size and surface area, surface functional groups, material hydrophobicity, system temperature, carrier gas flow, contact time, and initial PAH concentrations.^{19,20} Thus, the choice of adsorbents depends on their collection efficiency, selectivity, adsorbent capacity, chemical stability, ease of recovering the adsorbed vapors, and low blank levels.¹⁷ Several adsorbents have been used to remove PAHs from aqueous matrices and the air, including activated carbon,¹⁹ high-density polyethylene (HDPE),²⁰ polyurethane foams (PUF),²¹ silica gel,²² modified silica,²³ XAD (-2, -4, and -16) resins,²⁴ magnetic nanomaterials,²⁵ molecularly imprinted polymers,²⁶ and adsorbents of natural origin like sugar cane bagasse, green coconut shells, chitin, and chitosan.²⁷ However, as described in the literature, XAD-2 resin is the most common adsorbent used to trap the vapor phase in asphalt fume generators.^{3,10,14,15} However, there is scarcely any information about other adsorbents that can be used for this purpose and the factors influencing their effectiveness. This highlights the need to study and compare different sorbate– sorbent pairs to expand the applicability of collecting and extracting PAHs from asphalt fumes. Thus, this study aims to compare the performances of Amberlite XAD-2, high-density polyethylene (HDPE), silica (Si), polyurethane foam (PUF), and granular activated carbon (GAC) to remove the PAHs naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Py), and benzo[a]anthracene (BaA) from the vapor phase, using high-performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD) for analyte quantification.

3 MATERIALS AND METHODS

2.1. Reagents, Solutions, Adsorbents, and Samples. Acetonitrile and methanol (LiChrosolv HPLC grade) were obtained from Merck (Darmstadt, Germany). Acetone (HPLC grade) and ethylene glycol were purchased from Tedia (Rio de Janeiro, Brazil) and Synth (Sao Paulo, Brazil), respectively. Ultrapure water was obtained using a purification system (Milli-Q system, Millipore, Bedford, MA, U.S.A.), with a resistivity of 18.2 MΩ cm.

Analytical grade standard solutions of acenaphthylene (Acy, 5000 mg L⁻¹), acenaphthene (Ace, 5000 mg L⁻¹), fluorene (Flu, 5000 mg L⁻¹), phenanthrene (Phe, 5000 mg L⁻¹), anthracene (Ant, 200 mg L⁻¹), benzo[a]anthracene (BaA, 100 mg L⁻¹), benzo[b]fluoranthene (BbF, 1000 mg L⁻¹), and benzo[k]fluoranthene (BkF, 1000 mg L⁻¹) were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, U.S.A.). Stock solutions of the PAHs were prepared by diluting 1 mL of the analytical standards in a 10 mL volumetric flask containing methanol. Stock solutions of fluoranthene (Flt, 500 mg L⁻¹), naphthalene (Nap, 500 mg L⁻¹), and pyrene (Py, 500 mg L⁻¹) in methanol were prepared by dissolving the analytical standards of Nap (98% purity), Flt (98% purity), and Py (98% purity) purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, U.S.A.). These solutions were stored at -30 °C in amber glass.

Energy & Fuels

HDPE (Sigma-Aldrich, St. Louis, U.S.A.), Si (Sorblin, Santa Maria, Brazil), PUF (Scotch-Brite, 3M), and GAC (Synth, Sao Paulo, Brazil).

The four asphalt cements (AC-01 to AC-04) analyzed were provided by the Petrobras Research and Development Center (Centro de Pesquisas Leopoldo Americo Miguez de Mello, CENPES). The samples were obtained from different Brazilian refineries. AC-01, AC-02, and AC-03 were classified as AC 50/70 according to Brazilian specifications, and AC-04 was a polymermodified asphalt. Their main chemical and physical properties are shown in Table 1.

2.2. Instrumentation.

2.2.1. Extraction and Collection (DEC).

The extraction and collection of PAHs from asphalt samples were performed using the DEC described by Cargnin et al.,¹⁶ with some modifications to the vapor generation chamber. In fact, this chamber was replaced by a smaller glass reactor to reduce the dead volume. The sample was heated in a closed system with controlled temperature and constantly mixed with a controlled flow of heated argon bubbling into the sample. The inert gas was also used to transfer the PAHs from the vapor phase directly into the traps containing cooled acetonitrile (-4 °C), where they were collected. The traps were

pubs.acs.org/EF

Article

Table 1. Main Physical and Chemical Properties of the Brazilian Asphalt Cements

sample	ductility (cm)	density (g cm ⁻³)	penetration (0.01 mm)	flash point (°C)	softening point (°C)
AC-01	>150	1.010	55	314	49.8
AC-02	>150	NI ^a	61	>300	47.6
AC-03	>147	1.000	57	>236	48.6
AC-04	NI ^a	1.004	58	>236	67

^a NI = Not informed.

The working solutions were prepared daily by suitable dilutions of the stock solutions with purified water.

The adsorbents used were Amberlite XAD-2 resin (Sigma-Aldrich, St. Louis, U.S.A.),

connected in series and immersed in a solution of water/ethylene glycol (1:1) maintained at ca. -30 °C. For transferring the PAHs from the vapor phase to the adsorbents, a glass column (60 × 3 mm) was attached

before the traps. The columns were packed with 0.1 g of each adsorbent. Glass fiber was fixed in both tips of the columns to prevent the loss of the adsorbents as well as to retain the particulate matter present in the fumes.

At the end of each adsorption procedure, the compounds were eluted with 25 mL of acetonitrile (2.5 mL min^{-1}) by using a peristaltic pump. The elution was repeated twice with 10 mL of acetonitrile. Each of the solutions obtained was filled to the appropriate volume (10 or 25 mL) and subsequently analyzed. The quantification of the PAHs was carried out on an Agilent 1260 infinity HPLC liquid chromatograph (Agilent, Germany) equipped with a diode array detector (WR G7115A). Chromatographic separation was carried out by a C18 Pursuit 3 PAH column (Agilent) with dimensions of $4.6 \times 100 \text{ mm}$ and particle size of $3 \mu\text{m}$ at a column temperature of $21 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Granulometry and Cleaning of Adsorbents. A mixer with ceramic cutting blades (Büchi Mixer B-400, Germany) was used for particle size reduction of the PUF. The other adsorbents evaluated (XAD-2, HDPE, Si, and GAC) were already in an appropriate form and no grinding procedure was necessary. Afterward, the adsorbents were subjected to a cleaning procedure to remove impurities. The efficiency of the procedure was evaluated by UV–vis molecular absorption spectrometry. All measurements were carried out using a Hewlett-Packard spectrophotometer model 8453 (Agilent, U.S.A.) equipped with a quartz cell (10 mm optical path) and spectral resolution of 1 nm in the range 200–400 nm. The blank spectrum was recorded with ultrapure water.

After removing the impurities, granulometric analysis of the adsorbents was performed using standardized Bertel sieves with different openings. Table 2 shows the size of the solid particles determined.

2.4. Atomic Force Microscopy (AFM). The samples for AFM measurements were

placed in scotch double sided tapes and imaged tapping mode. Topography maps ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ and 512×512

Table 2. Granulometric Analysis of the Adsorbents

adsorbent	mesh
Amberlite XAD-2	32
polyurethane foam (PUF)	115
high-density polyethylene (HDPE)	60
silica (Si)	115
granular activated carbon (GAC)	32

pixels) were recorded on a Park NX10 microscope (NX10 Park Systems, Suwon, Korea), using a high frequency rotated monolithic silicon probe with a symmetric tip shape (BudgetSensors TAP300G, Sofia, Bulgaria). All measurements were conducted under ambient conditions at a room temperature of $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ and relative humidity of $55 \pm 10\%$. The images were treated offline using Park XEI software version 4.3.4 Build22.RTM1. For statistical representativeness, each sample was imaged in at least four different regions.

2.5. Experimental Procedure.

2.5.1. Cleaning Procedure. Si and GAC were washed, respectively, with an HCl solution (1 mol L^{-1}) and methanol. They were then washed with ultrapure water and dried at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. The cleaning procedure for XAD-2 and PUF consisted of placing the adsorbents in contact with 2 mL of a hexane/ acetone solution (1:1) for 5 min with constant stirring. The procedure was repeated until the solution in contact with the solid material did not show absorbance signals in the range of 200–400 nm. The cleaning had to be performed four times for PUF and five times for XAD-2. Then, the adsorbents were dried at room temperature. HDPE was used without any treatment.

2.5.2. Extraction and Collection (DEC). For preliminary tests, 25 mL of the aqueous working solution containing the PAHs Ace, Ant, Flt, BaA, and BbF at the same molar concentration ($0.156 \text{ mmol L}^{-1}$) were placed in the glass reactor of the DEC and heated at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for an extraction period of 60 min. The

heated argon flux (0.4 L min^{-1}) was constantly bubbled into the solution. The vapor generated was carried by the inert gas to the two traps containing 25 mL of cooled acetonitrile ($-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$). At the end of the process, the contents of the traps were collected and filled to 25 mL. For experiments with the asphalt samples, ca. 10 g of asphalt cement was weighed in the glass reactor and heated at $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The system conditions were the same as those used for aqueous solutions, i.e., the heated argon flux was maintained at 0.4 L min^{-1} and the extraction time was 60 min. The vapor generated was collected in two traps containing 10 mL of acetonitrile each. At the end of the process, the contents of the traps were collected and filled to 10 mL with acetonitrile. The recovery experiments were performed using two fortification levels of the PAHs (0.025 and 0.05 mg) for different samples.

For collecting the PAHs by adsorption in the solid phase, the traps were changed by the columns containing the adsorbents. Initially, 25 mL of a mixing solution containing Ace (0.60 mg L^{-1}), Ant (0.69 mg L^{-1}), and Flt (0.79 mg L^{-1}) was used to evaluate the retention capacity in relation to the mass of the five solid materials tested. The masses of the adsorbents used were 0.05 and 0.1 g. The PUF retention capacity (0.1 and 0.2 g) was also assessed by submitting the samples AC-01–AC-04 ($m = 10 \text{ g}$) to the extraction and collection process described above. The other adsorbents were evaluated using the representative sample AC-01.

2.6. HPLC-DAD. The PAHs were analyzed with HPLC-DAD. Acetonitrile (A) and water (B) were used as the mobile phase at a flow rate of $1.8\text{--}2.2 \text{ mL min}^{-1}$ according to the following gradient program: 40% A at 0–4 min (1.8 mL min^{-1}), 90% A at 4–23 min (1.8 mL min^{-1}), 93% A at 23–24.5 min (2.2 mL min^{-1}), and 100% A at 24.5–29 min (2.2 mL min^{-1}). The injection volume was 20 μL , and the separated compounds were detected

at two wavelengths: 225 nm for Nap, Acy, Ace, Flt, and Py and 254 nm for Flu, Phe, Ant, BaA, BbF, and BkF. The method for determining the PAHs was in accordance with that proposed by ref 28. Table 3 summarizes the calibration parameters obtained by measuring the standard solutions that contained the 11 PAHs at six different concentration levels.

4 RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Total Emission of the PAHs from Water at 50 °C.

Initially, five representative PAHs were selected from the 16 compounds classified as priority pollutants by the US EPA, namely Ace, Ant, Flt, BaA, and BbF. These compounds were chosen based on their structure and molecular weight, as both characteristics greatly influence the physical–chemical properties of PAHs.²⁹ In general, the vapor pressure and water solubility of the PAHs increase with decreasing molecular weight.³⁰ Thus, low-weight PAHs, i.e., with two and three rings, tend to be in the vapor phase and have more hydrophilic characteristics, while PAHs with four rings exhibit intermediate behavior.²⁹ Heavier PAHs have higher boiling points and octanol–water partition coefficients, which means that they are generally lipophilic and occur mainly in the particulate phase.³¹ Ace and Ant PAHs have three aromatic rings but differ in their molecular weights, which are, respectively, 154 and 178 g mol⁻¹. Similarly, both Flt and BaA have four rings, but their molecular weights are 202 and 228 g mol⁻¹,

solution containing Ace, Ant, Flt, BaA, and BbF was submitted to the extraction process in the DEC. The transference between the aqueous and gas phases was produced by the purge gas (0.4 L min⁻¹ argon flow) heated at 50 °C. This temperature was chosen based on a previous study by Cargnin et al.,¹⁶ which evaluated the efficacy of various temperatures (13, 50, 80, and 95 °C) in transferring the PAHs Acy, Flu, Phe, Py, and BkF from water samples. According to the authors, 50 °C was the best choice to minimize the influence of the water vapors released by the DEC during the extraction. Additionally, no loss of compounds was observed during the transition

Table 3. Calibration Parameters for PAHs Determination by HPLC-DAD

analytes	working range (mg L ⁻¹)	linear equation	R2	LOD (mg L ⁻¹)
naphthalene	0.063–2.000	$y = 2 \times 10^7 x + 113399$	1	0.001
acenaphthylene	0.063–2.000	$y = 2 \times 10^7 x + 72869$	1	0.002
acenaphthene	0.063–2.000	$y = 3 \times 10^7 X + 80180$	1	0.002
fluorene	0.063–2.000	$y = 8 \times 10^6 X - 4330.6$	1	0.005
phenanthrene	0.063–2.000	$y = 2 \times 10^7 X + 65841$	1	0.002
anthracene	0.031–1.000	$y = 5 \times 10^7 X + 130315$	1	0.001
fluoranthene	0.063–2.000	$y = 1 \times 10^7 X + 1323.6$	0.9998	0.020
pyrene	0.063–2.000	$y = 1 \times 10^6 X + 1200.6$	1	0.014
benzo[a]anthracene	0.063–2.000	$y = 1 \times 10^7 X - 34707$	1	0.004
benzo[b]fluoranthene	0.063–2.000	$y = 2 \times 10^7 X - 59214$	1	0.009
benzo[k]fluoranthene	0.094–3.000	$y = 1 \times 10^7 X - 114388$	0.9999	0.023

respectively. Meanwhile, BbF ($M_w = 252$ g mol⁻¹) has five rings. To assess the total emission of these selected PAHs from water, a mixing

time, which is the time needed for the temperature to reach the desired value. After an extraction period of 60 min, the PAHs were collected in two interconnected traps, each containing 10 mL of cooled ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) acetonitrile. Initially, a liquid phase was used instead of solid adsorbents to determine the total emission of the selected PAHs (Figure 1). The quantification

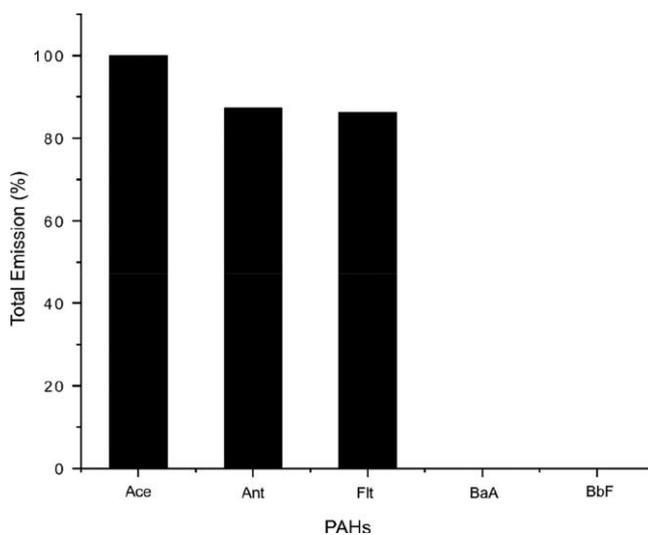


Figure 1. Total emission of the PAHs in aqueous solution at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and.

of the PAHs was performed by HPLC-DAD, using the chromatographic method described by ref 28. Although this method was initially proposed to evaluate the PAH contaminations in parenteral formulations and nutrition, it suits the purpose of the present study and no changes were needed. Figure S3 of the Supporting Information (SI) shows the chromatogram of the 16 PAHs, with their respective retention times.

Although the extraction temperature was much lower than the boiling points, the transfer of the PAHs from the aqueous phase to the vapor phase followed the same trend. For instance, the boiling points of Ace, Ant, and Flt are, respectively, 278, 340, and 384 $^{\circ}\text{C}$, and their total emissions also followed this order. However, BaA and BbF have higher boiling points (435 and 481 $^{\circ}\text{C}$, respectively), and no phase transfer was observed at 50 $^{\circ}\text{C}$. This tendency of PAHs to volatilize or remain in the aqueous phase can be explained by Henry's Law, which

combines aqueous solubility with vapor pressure to obtain the respective Henry's constant (H).³² In general, low molecular weight (LMW) PAHs ($M_w \leq 178\text{ g mol}^{-1}$) have higher vapor pressures and are more hydrophilic. As a result, they also have higher Henry constants.³¹ Thus, LMW PAHs are more likely to volatilize at sub-boiling temperatures than high molecular weight (HMW) PAHs ($M_w \geq 252\text{ g mol}^{-1}$), while semivolatile PAHs ($202\text{ g mol}^{-1} \leq M_w \leq 252\text{ g mol}^{-1}$) exhibit intermediate behavior.^{31,33} The LMW and semivolatile compounds were more easily released in the vapor phase. The extractions of Ace ($\log H = 1.47\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}$), Ant ($\log H = 0.71\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}$), and Flt ($\log H = 0.24\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}$)³⁴ were, respectively, 100, 87.3, and 86.2%. However, BaA and BbF, whose Henry's constant logarithms are -0.35 and $-0.78\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}$,³⁴ respectively, were not extracted at all. Similarly, extractions of two- and three-ring PAHs at temperatures up to 50 $^{\circ}\text{C}$ were also described by¹⁶

Besides Henry's constant, the number of rings and the structure of PAHs are also important factors that influence their thermostability. When comparing the total emission of the PAHs with the number of rings, it can be observed that PAHs with benzene rings connected by C-C are more volatile than PAHs with the same number of rings in which the benzene rings share the structure C-C. For example, Ace (3 rings) was more easily volatilized than Ant (3 rings), and the total emission of Flt (4 rings) was much higher than that of BaA (4 rings). The Ace, Ant, and Flt PAHs were selected for further studies.

3.2. Retention Capacity of Adsorbents. Several studies have been carried out to find effective and economical adsorbents for removing and collecting PAHs from liquid and gas phases. Among them, the solid materials XAD-2, HDPE, Si, PUF, and GAC can be highlighted.^{16,20} These adsorbents were also investigated in this study in different masses (0.05 and 0.1 g). To ensure the collection of compounds that were not

retained in the solid phase, two traps containing the liquid phase were connected sequentially at the end of the adsorption column. The results are shown in Figure 2.

It is important to point out that the retention capacity of the adsorbents toward the PAHs was initially evaluated in an aqueous medium to avoid competitive action by other compounds present in the asphalt matrix. The behavior of PAHs in the presence of the asphalt matrix was also evaluated later.

XAD-2 and PUF showed similar behavior, i.e., for these two adsorbents, the highest percentage of retention was obtained for Ace, followed by Ant and Flt, when 0.05 g was used. Additionally, the retention values were equal or very close. Increasing their masses to 0.1 g resulted in approximately 100% retention in the adsorption columns for the three analytes. This can be explained by the greater availability of adsorption sites to retain all PAHs volatilized from the aqueous solution.

Like XAD-2 and PUF, an increase in the mass of HDPE from 0.05 to 0.1 g also resulted in higher retention capacity for Ace, Ant, and Flt. However, the difference between the two masses tested was less pronounced. However, increasing the Si mass to 0.1 g resulted in an increase in the retention capacity for Flt but not Ant. The adsorption on Si is related to the π interactions of aromatic molecules; however, there is a competitive interaction governed by OH groups on its surface, which can interact with water molecules and displace adsorbed organic molecules.²⁶ The interaction between Ant and the Si surface was likely insufficient to suppress the hydration film around the Si particles.

Although 100% retention was not achieved, higher masses of Si and HDPE were not evaluated since the intention was to compare the retention capacity in relation to the same adsorbent mass. The only exception was GAC since the highest retention values for the three analytes were obtained by using 0.05 g of the adsorbent. A decrease in the adsorption capacity of the GAC was also observed by Borges et al.³⁶ and Araujo et al.

³⁷ The GAC particles were larger than those of the other adsorbents and equivalent to those of XAD-2 (Table 2). However, the irregular shape of the GAC particles led to poor column packing compared to the others. This decrease may be related to the difficulty of packaging larger columns with GAC.

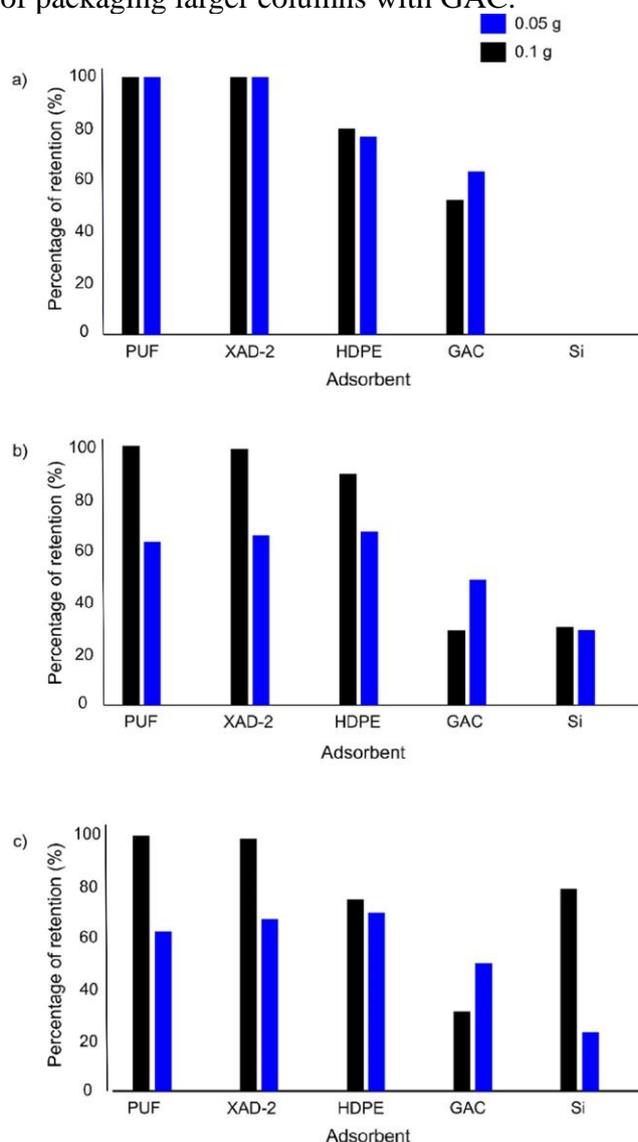


Figure 2. Retention (%) in the adsorbents PUF, XAD-2, HDPE, Si, and CA of the PAHs Ace (a), Ant (b), and Flt (c) released from water at 50 °C.

In general, the adsorptive behavior of the PAHs in aqueous solution seems to be related to their hydrophobic nonpolar moiety. Thus, the sequence of adsorption affinity is frequently very similar to that of hydrophobicity.³⁸ However, in this study, molecular weight and vapor pressure were

the dominant factors in the trend observed in removal efficiency, which is $Ace > Ant \approx Flt$, except for Si. According to Fick's law of diffusion, the rate of uptake depends on the concentration gradient and the diffusion coefficient of a substance.^{39,40} Since Ace was the lightest PAH among the studied compounds and the most abundant in the gas phase, it was probably adsorbed readily.

For further experiments, the mass of the solid phase was fixed at 0.1 g, considering that for most of the tested adsorbents, the best results were obtained with the increase in mass. Additionally, the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) recommends a mass of 0.1 g of XAD-2 for gas sampling.⁴¹

The regeneration of the adsorbents was also evaluated. Thus, after the elution of the compounds with acetonitrile, the adsorbents (0.1 g) were dried in an oven at 50 °C for 30 min and then allowed to cool at room temperature. Afterward, they were submitted to the same adsorption process to assess their regeneration. In general, it was observed that the reuse of adsorbents precludes the adsorption capacity since the percentage of retention decreases for all adsorbents. Namely, the highest reductions were from 80% to 53% for Ace in HDPE and 98% to 23% for Flt in XAD-2.

3.3. Total Emission of the PAHs from Asphalt Samples at 130 °C. A temperature of 130 °C was chosen to evaluate the emission of PAHs in the vapor phase from asphalt samples, which is the temperature typically used for the placement of conventional hot mix asphalt.¹² Initially, the vapor phase was collected directly in the traps containing the liquid phase to evaluate the total emission of the samples (Table 4).

Only eight among the 16 priority PAHs listed by the EPA were detected Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Flt, Py, and BaA. As expected, the LMW and semivolatile PAHs were easily transferred to the gas phase due to their higher vapor pressures, while PAHs with more than four rings were not detected. At temperatures normally used for paving, the molecular weight of PAHs in the vapor phase

is up to 228 g mol⁻¹, while the heavier PAHs are found in the particulate phase of asphalt fumes.^{12,42} In this study, the molecular weight of the detected PAHs ranged from 128 g mol⁻¹ for Nap to 228 g mol⁻¹ for BaA, which is consistent with the values previously reported in the literature.

The two major compounds in PAH emissions were Nap and Flt. These two PAHs appear to be less dependent on the origin of the asphalt compared to the other compounds. In fact, Nap has been reported to be the most abundant gas-phase PAH in different asphalt fumes.^{3,43,44}

Table 4. Emission of the PAHs from Asphalt Samples at 130 °C

analyte	AC-01(mg kg ⁻¹)	AC-02(mg kg ⁻¹)	AC-03(mg kg ⁻¹)	AC-04(mg kg ⁻¹)
naphthalene	9.28 ± 0.33	0.32 ± 0.02	1.04 ± 0.02	1.27 ± 0.01
acenaphthylene	0.47 ± 0.08	ND ^a	ND ^a	ND ^a
acenaphthene	1.81 ± 0.06	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.02
fluorene	3.83 ± 0.31	0.30 ± 0.08	0.21 ± 0.01	0.16 ± 0.01
phenanthrene	ND ^a	ND ^a	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.01
fluoranthene	9.82 ± 0.92	0.48 ± 0.05	0.78 ± 0.01	0.97 ± 0.02
pyrene	7.59 ± 0.85	0.31 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.81 ± 0.16
benzo[a]anthracene	0.14 ± 0.01	ND ^a	ND ^a	ND ^a
total emission	32.80 ± 2.36	1.46 ± 0.16	2.64 ± 0.1	3.37 ± 0.13

a

ND = Not detected; SD (n = 3).

Table 5. Percentage of Retention of the PAHs Emitted by the AC-01 Sample in XAD-2, PUF, HDPE, Si, and GAC Adsorbents^a

analyte	XAD-2 (%)	PUF (%)	HDPE (%)	Si (%)	GAC (%)
naphthalene	30.2 ± 0.08	33.3 ± 0.05	8.0 ± 0.25	22.6 ± 0.07	27.0 ± 0.04
acenaphthylene	46.5 ± 0.01	40.3 ± 0.01	25.3 ± 0.13	22.6 ± 0.14	24.0 ± 0.02
acenaphthene	52.1 ± 0.03	39.3 ± 0.02	32.8 ± 0.06	35.4 ± 0.07	33.2 ± 0.05
fluorene	14.5 ± 0.02	45.8 ± 0.02	13.5 ± 0.06	39.5 ± 0.08	10.9 ± 0.06
phenanthrene	44.5 ± 0.09	47.3 ± 0.15	75.9 ± 0.62	30.9 ± 0.07	30.9 ± 0.07
fluoranthene	48.8 ± 0.55	57.8 ± 0.84	11.1 ± 0.87	25.6 ± 0.93	30.5 ± 0.85
pyrene	107.5 ± 0.98	70.6 ± 0.78	86.0 ± 0.95	42.3 ± 0.95	47.8 ± 0.76
benzo[a]anthracene	0	0	0	0	0

a

SD (n = 3).

The concentration of three-ring PAHs (Ace, Acy, and Flu) were very similar in AC-02, AC-03, and AC-04 but differed significantly in AC-01, which had the highest concentrations. The exception was Phe, which was detected only in samples AC-03 and AC-04. This tendency of the AC-01 sample was also observed for the four-ring PAHs (Flt, Py, and BaA). In fact, BaA was detected only in this sample.

The total concentration of PAHs (\sum 8 PAHs) in AC-01, AC-02, AC-03, and AC-04 were, respectively, 32.80, 1.46, 2.64, and 3.37 mg kg⁻¹. In general, the variability of the results obtained can be attributed to the origin of the asphalt, its physical-chemical parameters, and the additives in the asphalt.¹² For instance, AC-03 and AC-04 are from the same refinery, but the latter is modified with rubber. The increase in the total concentration of PAHs in the asphalt-rubber mixture indicates an increase in its toxicological potential. Additionally, although the asphalt-rubber mixture has some advantages such as better resistance to rutting and cracking, its application requires a higher temperature than conventional asphalt.⁴⁵ As the temperature greatly influences the amount and composition of PAHs in asphalt fumes, this results in more hazardous gaseous emissions.

The four samples analyzed in this work are AC 50/70, and their physical-chemical parameters (Table 1) are similar. Thus, the variability observed in the total concentration of PAHs, mainly in AC-01 in relation to the others, can be explained by the asphalt source. This highlights the importance of the chemical analysis of asphalt fumes from different origins.

As mentioned before, although the five-ring PAHs were not detected in the vapor phase, this does not mean that they are absent in the samples, only that the temperature used was not sufficient to cause their volatilization. Thus, to confirm this assumption, recovery experiments were carried out by adding 0.025 mg or 0.5 mg of BbF and BkF to the samples. As expected, neither of the two

PAHs was recovered in the four samples evaluated.

Finally, in addition to belonging to the US EPA list, some of the PAHs emitted by the asphalt samples were listed as carcinogens in the California Environmental Protection Agency's⁴⁶ Proposition 65 and classified as substances of very high concern by the European Chemicals Agency (ECHA).⁴⁷ Thus, studying its emissions and assessing the adsorption capacity of different adsorbents that can be used as a personal air sampling are important for worker safety.

3.4. Selection of Adsorbent. AC-01 was chosen as the representative sample due to its higher PAH content in comparison to the other samples. The results are shown in Table 5. Unlike what was observed in the adsorption of the PAHs from the aqueous solution, PAH retention in the presence of the asphalt matrix did not seem to be governed solely by the vapor pressure of the compounds. The interaction of the PAHs with the other components of the matrix likely contributed to the results obtained.

The highest percentages of Nap, Flu, and Flt retention were observed when using PUF, while that of Acy, Ace, and Py were observed with XAD-2. For Phe, the highest percentage of retention was obtained with HDPE.

Under equivalent experimental conditions, Si and GAC showed similar behavior in PAH adsorption, i.e., none of the studied compounds had a higher percentage of retention in these two adsorbents. Additionally, for both adsorbents, the total amounts of PAHs retained were very similar, corresponding to only 27.3% (Si) and 29.9% (GAC) of the total PAH emissions. Although GAC proved to be extremely efficient in removing PAHs from aqueous solutions,^{19,38,48} the same was not observed in gas-solid adsorption. As mentioned before, inadequate column packing due to the irregular shape of the GAC particles may have resulted in paths through which the gas could permeate more easily, potentially resulting in the low adsorption of PAHs in the GAC.

Si is used as an adsorbent to remove PAHs from aqueous solutions²² and air.⁴⁸ Additionally, it is also used for sample cleanup after extracting PAHs from solid samples with organic solvents.²⁶ However, as mentioned before, the adsorption efficiency of Si is governed by the OH groups on its surface.^{26,48} This probably explains the low percentage of adsorbed PAHs observed in this study. In fact, to increase the adsorption efficiency of Si, its surface is often modified with hydrophobic groups to facilitate the capture of PAHs.²³

Although the use of HDPE resulted in the highest percentage of Phe retention compared to the other adsorbents, its efficiency in retaining the total amount of PAHs was lower, corresponding to only 19.4% of the total PAH emissions from the asphalt sample. For the gas–solid adsorption of the PAHs in the absence of the asphalt matrix (aqueous solution), it was possible to obtain 81.1% PAH retention with HDPE. This result was comparable with those obtained for liquid–solid adsorption,²⁰ which means that the asphalt matrix had a strong influence on the retention capacity of the PAHs. It is likely that the other compounds emitted by the asphalt matrix also interact with the adsorbents, significantly reducing the PAH yields.

XAD-2 and PUF were the adsorbents that showed the greatest capacity to remove the PAHs from the gas phase in the presence of the asphalt matrix; however, the retention was still relatively low, being 46.8% for XAD-2 and 47.2% for PUF. This is particularly important for personal air sampling, where an XAD-2 sorbent tube is typically used to collect the PAHs. First, this sorbent tube contains 100 mg of XAD-2 in the front bed and, according to NIOSH method 5515, is capable of operating for 8 h at 2 L min⁻¹.⁴¹ However, the results of this study demonstrated that the other compounds present in the asphalt matrix strongly influence the adsorption of PAHs on the XAD-2 resin, decreasing its ability to collect the PAHs. Although the experiments were carried out in a confined

environment, unlike when the analytes are dispersed in the air, this can still be considered a warning for lapel adsorbents. Second, the total amounts of PAHs retained by XAD-2 and PUF were very similar. However, only three of the eight compounds studied showed greater retention with XAD-2 instead of PUF, which means that PUF can be used as an economical alternative to XAD-2. Therefore, PUF was selected to study the retention of the PAHs emitted from the other asphalt samples evaluated in this study (Table 6). Additionally, the increase in the PUF mass in the adsorption column to 0.2 g was also evaluated to verify whether it would influence the retention of PAHs. However, no significant difference was observed and the adsorbent mass was maintained at 0.1 g.

In general, PAHs with HMW were retained more than PAHs with LMW. This trend was observed in all evaluated samples but was less pronounced in the AC-03 sample. For instance, the Nap retention ranged from 13.4% for AC-02 to 46.2% for AC-03, while the Flt retention ranged from 57.8% for AC-01 to 113% for AC-04. These results are opposite to those of the gas–solid adsorption of PAHs in aqueous solutions (see section 3.2), reinforcing the idea that the asphalt matrix has a great influence on the adsorption of PAHs.

Table 6. Percentage of Retention of the PAHs Emitted by Asphalt Samples Using PUF as Adsorbent^a

analyte	AC-01 (%)	AC-02 (%)	AC-03 (%)	AC-04 (%)
naphthalene	33.3 ± 0.05	13.4 ± 0.04	46.2 ± 0.05	25.8 ± 0.05
acenaphthylene	40.3 ± 0.01	18.8 ± 0.02	51.7 ± 0.01	43.5 ± 0.03
acenaphthene	39.3 ± 0.02	21.7 ± 0.02	125 ± 0.03	48.3 ± 0.04
fluorene	45.8 ± 0.02	22.2 ± 0.02	42.4 ± 0.05	35.9 ± 0.02
phenanthrene	47.3 ± 0.15	23.1 ± 0.13	50.4 ± 0.09	73.7 ± 0.10
fluoranthene	57.8 ± 0.84	73.4 ± 0.76	100 ± 0.97	113 ± 1.00
pyrene	70.6 ± 0.78	50.2 ± 0.98	114 ± 0.96	111 ± 0.90
benzo[a]anthracene	0	0	0	0

^a SD (n = 3).

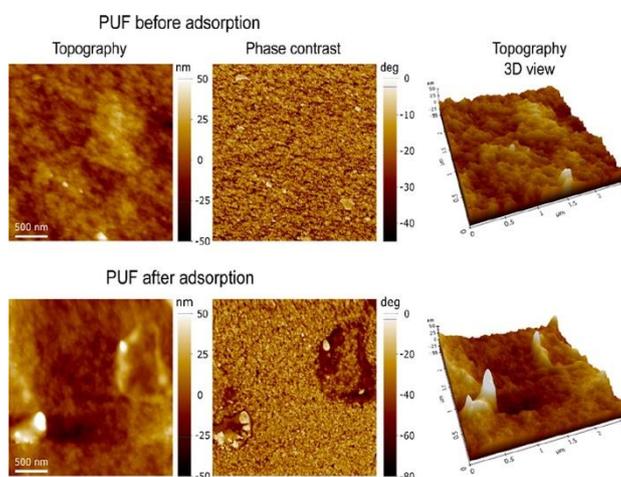


Figure 3. Topography and phase contrast images of PUF before (top) and after (bottom) exposure to PAH compounds.

3.5. Atomic Force Microscopy (AFM). Figure 3 shows topography and phase contrast images of the PUF adsorbent before and after exposure to the PAHs (please also see SI Figure S1). Although the PUF sample displays some small protrusions on the topography image before exposure to the PAHs, the surface is very flat when compared to many other adsorbents: the surface area ($6.37 \pm 0.01 \mu\text{m}^2$) is close to the geometric area ($6.25 \mu\text{m}^2$), and the surface roughness average ($6.25 \pm 1.20 \text{ nm}$) is also characteristic of flat surfaces. The same result was seen in scanning electron microscope (SEM) images of pure PUF, showing its defined porous structure and smooth surface.^{49,50} However, its fractal dimension a qualitative measurement of how complex topography is lies in high values ($D = 2.29 \pm 0.06$). For comparison, all the other adsorbents have a surface area much higher than the geometric area, some of them reaching roughly $12 \mu\text{m}^2$ or 192% higher than the geometric area, with the surface roughness lying around 20–250 nm (SI Figure S2). Again, the fractal dimension is different from the other measurements and the values of XAD-2 ($D = 2.16 \pm 0.13$), HDPE ($D = 2.08 \pm 0.06$), GAC ($D = 2.12 \pm 0.04$), and Si ($D = 2.15 \pm 0.07$) are significantly lower than the fractal dimension of PUF.

After exposure to the PAHs, only the PUF sample displays modifications on the surface, where protuberances compatible with adsorbed substances are found all over the scanned areas. In fact, the differences in the viscoelastic and/or chemical properties of the surface are clearly seen in the phase contrast images. Dark regions in the phase contrast images correspond to the lumps seen in topography images. These dark regions are from a phase lag in the AFM measurements and are characteristic of a softer region. Therefore, these lumps must be the result of adsorbed substances at the subsurface, probably the PAH compounds. In fact, this means that the surface area or roughness are not decisive for adsorption but the fractal dimension may be indicative of PAH adsorption.

CONCLUSIONS

This study demonstrated that low molecular weight and semivolatile PAHs like Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Flt, Py, and BaA are easily released from aqueous media and the asphalt matrix to the vapor phase even at temperatures much lower than their boiling points. These compounds are known or suspected to be human carcinogens, which pose health risks to construction workers. Thus, the study of their emissions is extremely important. Four asphalt samples, obtained from different refineries in Brazil, were evaluated. The results showed that characteristics such as the origin of the asphalt and the presence of additives greatly influences the amount and composition of the fumes generated. Additionally, the capacity of XAD-2, HDPE, Si, PUF, and GAC to collect the PAHs from the vapor phase by gas–solid adsorption was evaluated. The presence of other organic compounds in the asphalt matrix leads to low retention of the analytes in the solid materials tested. This is particularly important for passive sampling devices. Moreover, the results showed that the regeneration of these adsorbents precludes their adsorption capacity, and therefore, they should not be reused.

REFERENCES

- (1) Xu, G.; Wang, H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties. *Fuel* 2017, 188, 1–10.
- (2) Chong, D.; Wang, Y.; Zhao, K.; Wang, D.; Oeser, M. Asphalt fume exposures by pavement construction workers: Current status and project cases. *J. Constr. Eng. M.* 2018, 144 (4), 05018002.
- (3) Mo, S.; Wang, Y.; Xiong, F.; Ai, C. Effects of asphalt source and mixing temperature on the generated asphalt fumes. *J. Hazard. Mater.* 2019, 371, 342–351.
- (4) Cui, P.; Schito, G.; Cui, Q. VOC emissions from asphalt pavement and health risks to construction workers. *J. Cleaner Prod.* 2020, 244, 118757.
- (5) IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol 103. Bitumen and Bitumen Emissions, And Some Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; International Agency for Research on Cancer: Lyon.
- (6) Keith, L. H. The source of US EPA's sixteen PAH priority pollutants. *Polycyclic Aromat. Compd.* 2015, 35, 147–160.
- (7) Karaman, A.; Pirim, I. Exposure to bitumen fumes and genotoxic effects on Turkish asphalt workers. *Clin. Toxicol.* 2009, 47 (4), 321–326.
- (8) Bal, C.; Ağıs, E. R.; Büyükkercici, M.; Gündüzöz, M.; Tutkun, L.; Yılmaz, Ö. H. Occupational exposure to asphalt fume can cause oxidative DNA damage among road paving workers. *Am. J. Ind. Med.* 2018, 61 (6), 471–476.
- (9) Xu, Y.; Lindh, C. H.; Jönsson, B. A.; Broberg, K.; Albin, M. Occupational exposure to asphalt mixture during road paving is related to increased mitochondria DNA copy number: a cross-sectional study. *Environ. Health* 2018, 17 (1), 29.
- (10) Vu-Duc, T.; Huynh, C. K.; 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. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2007, 4 (S1), 245–248.
- (11) Gasthauer, E.; Maze, M.; Marchand, J. P.; Amouroux, J. Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel* 2008, 87 (7), 1428–1434.
- (12) Lange, C. R.; Stroup-Gardiner, M. Temperature-dependent chemical-specific emission rates of aromatics and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in bitumen fume. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2007, 4 (S1), 72–76.
- (13) Law, B. F.; Stone, S.; Frazer, D.; Siegel, P. D. Characterization of laboratory simulated road paving-like asphalt by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2006, 3 (7), 343–350.
- (14) Kurek, J. T.; Kriech, A. J.; Wissel, H. L.; Osborn, L. V.; Blackburn, G. R. Laboratory generation and evaluation of paving asphalt fumes. *Transp. Res. Rec.* 1999, 1661 (1), 35–40.
- (15) Binet, S.; Bonnet, P.; Brandt, H.; Castegnaro, M.; Delsaut, P.; Fabries, J. F.; Huynh, C. K.; Lafontaine, M.; Morel, G.; Nunge, H.; Rihn, B. Development and validation of a new bitumen fume generation system which generates polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations proportional to fume concentrations. *Ann. Occup. Hyg.* 2002, 46 (7), 617–628.
- (16) Cargnin, R. S.; do Nascimento, P. C.; Ferraz, L. M.; Barichello, M. M.; Brudi, L. C.; da Rosa, M. B.; de Carvalho, L. M.; do Nascimento, D. B.; Cravo, M. C.; do Nascimento, L. A. H. Investigation of extraction and collection of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions at different temperatures. *Polycyclic Aromat. Compd.* 2020, 40 (1), 40–49.
- (17) Mastral, A. M.; Garcia, T.; Callen, M. S.; Navarro, M. V.; Galban, J. Assessment of phenanthrene removal from hot gas by porous carbons. *Energy Fuels* 2001, 15 (1), 1–7.
- (18) Mastral, A. M.; Garcia, T.; Murillo, R.; Callen, M. S.; Lopez, J. M.; Navarro, M. V.; Galban, J. Study of the adsorption of polyaromatic hydrocarbon binary mixtures on carbon materials by gas-phase fluorescence detection. *Energy Fuels* 2003, 17 (3), 669–676. (19) Lamichhane, S.; Bal Krishna, K. C.; Sarukkalige, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. *Chemosphere* 2016, 148, 336–353.

- (20) Frescura, L. M.; Pereira, H. A.; da Silva, F. V., Jr; de Menezes, B. B.; Hilgemman, M.; Lazzaretti, A. P., Jr; do Nascimento, P. C.; da Rosa, M. B. A comparative study between high density polyethylene, polyurethane foam and Amberlite XAD-2 in the removal of different PAHs. *Polycyclic Aromat. Compd.* 2018, 1–15.
- (21) Dmitrienko, S. G.; Zolotov, Y. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. *Russ. Chem. Rev.* 2002, 71 (2), 159–174.
- (22) Hall, S.; Tang, R.; Baeyens, J.; Dewil, R. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel. *Polycyclic Aromat. Compd.* 2009, 29 (3), 160–183.
- (23) Regan, J.; Dolores, J.; Lepore, M.; Gualano, M.; Badson, J.; Zimnoch, A.; Capitani, J. F.; Fan, J. Modified silica gels as recyclable adsorbents of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. *Green Chem. Lett. Rev.* 2019, 12 (4), 435–443.
- (24) Lee, J. J.; Huang, K.-L.; Yu, Y. Y.; Chen, M. S. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents. *Atmos. Environ.* 2004, 38 (36), 6185–6193.
- (25) Zhou, Q.; Wang, Y.; Xiao, J.; Fan, H.; Chen, C. Preparation and characterization of magnetic nanomaterial and its application for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.* 2019, 371, 323–331.
- (26) Ncube, S.; Madikizela, L.; Cukrowska, E.; Chimuka, L. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2018, 99, 101–116.
- (27) Crisafully, R.; Milhome, M. A. L.; Cavalcante, R. M.; Silveira, E. R.; De Keukeleire, D.; Nascimento, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour. Technol.* 2008, 99 (10), 4515–4519.
- (28) Bohrer, D.; Barichello, M. M.; Viana, C.; Nascimento, P. C.; Carvalho, L. M. Newborn Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Through Parenteral Nutrition. *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.* 2018, 67 (5), 671–676.
- (29) Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ. Int.* 2013, 60, 71–80.
- (30) Lima, A. L. C.; Farrington, J. W.; Reddy, C. M. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—a review. *Environ. Forensics* 2005, 6 (2), 109–131.
- (31) Paris, A.; Ledauphin, J.; Poinot, P.; Gaillard, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. *Environ. Pollut.* 2018, 234, 96–106.
- (32) Schröder, B.; Santos, L. M.; Rocha, M. A.; Oliveira, M. B.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. Prediction of environmental parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons with COSMO-RS. *Chemosphere* 2010, 79 (8), 821–829.
- (33) Hussain, K.; Rahman, M.; Prakash, A.; Sarma, K. P.; Hoque, R. R. Atmospheric bulk deposition of PAHs over Brahmaputra Valley: characteristics and influence of meteorology. *Aerosol Air Qual. Res.* 2016, 16 (7), 1675–1689.
- (34) Parnis, J. M.; Mackay, D.; Harner, T. Temperature dependence of Henry's law constants and KOA for simple and heteroatom-substituted PAHs by COSMO-RS. *Atmos. Environ.* 2015, 110, 27–35.
- (35) Doong, R. A.; Chang, S. M.; Sun, Y. C. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J. Chromatogr. A* 2000, 879 (2), 177–188.
- (36) Borges, J. F.; Oliveira, T. P. C. I.; Brito, M. J. P.; Veloso, C. M. Carvão ativado produzido a partir da casca do cupuaçu e sua aplicação na adsorção do corante dianix azul royal cc. *Anais Digitais da 4ª SEALIM*, 2018.
- (37) Araujo, L. S.; Coutinho, A. D. R.; Alvarez-Mendez, M. O.; Moruzzi, R. B.; Calijuri, M. D. C.; Cunha, D. G. F. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias primas. *Eng. Sanit. Ambiental* 2018, 23 (6), 1131–1142.

- (38) Valderrama, C.; Gamisans, X.; De las Heras, X.; Farran, A.; Cortina, J. L. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *J. Hazard. Mater.* 2008, 157 (2–3), 386–396.
- (39) Yuan, M.; Tong, S.; Zhao, S.; Jia, C. Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *J. Hazard. Mater.* 2010, 181 (1–3), 1115–1120.
- (40) Hytönen, K.; Yli-Pirila, P.; Tissari, J.; Gröhn, A.; Riipinen, I.; Lehtinen, K. E. J.; Jokiniemi, J. Gas–particle distribution of PAHs in wood combustion emission determined with annular denuders, filter, and polyurethane foam adsorbent. *Aerosol Sci. Technol.* 2009, 43 (5), 442–454.
- (41) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM): Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by GC, Method 5515, 4th ed; Publication No. 94–113, US, 1994.
- (42) Burstyn, I.; Kromhout, H.; Boffetta, P. Literature review of levels and determinants of exposure to potential carcinogens and other agents in the road construction industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 2000, 61 (5), 715–726.
- (43) Ventura, A.; Lorino, T.; Le Guen, L. Modeling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons stack emissions from a hot mix asphalt plant for gate-to-gate Life Cycle Inventory. *J. Cleaner Prod.* 2015, 93, 151–158.
- (44) Sobus, J. R.; Waidyanatha, S.; McClean, M. D.; Herrick, R. F.; Smith, T. J.; Garshick, E.; Laden, F.; Hart, J. E.; Zheng, Y.; Rappaport, S. M. Urinary naphthalene and phenanthrene as biomarkers of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Occup. Environ. Med.* 2008, 66 (2), 99–104.
- (45) Liang, M.; Ren, S.; Fan, W.; Wang, H.; Cui, W.; Zhao, P. Characterization of fume composition and rheological properties of asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR. *Constr. Build. Mater.* 2017, 154, 310–322.
- (46) California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). The proposition 65 list. Chemicals known to the state to cause cancer or reproductive toxicity, 2020.
- (47) European Chemicals Agency (ECHA). Candidate list of substances of very high concern for authorization, 2018.
- (48) Harper, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *J. Chromatogr. A* 2000, 885 (1–2), 129–151.
- (49) Joy, J.; Abraham, J.; Sunny, J.; Mathew, J.; George, S. C. Hydrophobic, superabsorbing materials from reduced graphene oxide/MoS₂ polyurethane foam as a promising sorbent for oil and organic solvents. *Polym. Test.* 2020, 87, 106429.
- (50) Kumari, S.; Chauhan, G. S.; Ahn, J. Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistent removal of methylene blue from its aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2016, 304, 728–736.