

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

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA
EXTRAÇÃO E COLETA DE FUMOS DE ASFALTO E
APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**

TESE DE DOUTORADO

Luís Manoel do Rosário Ferraz

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA
EXTRAÇÃO E COLETA DE FUMOS DE ASFALTO E
APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**

por

Luís Manoel do Rosário Ferraz

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação
em Química, Área de Concentração Química Analítica, da Universidade
Federal de Santa Maria (UFSM)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil
2015

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

do Rosário Ferraz, Luis Manoel
DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO E COLETA
DE FUMOS DE ASFALTO E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS / Luis Manoel do
Rosário Ferraz.-2015.
115 p. ; 30cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento
Coorientador: Denise Bohrer do Nascimento
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2015

1. Asfalto 2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
3. Petróleo 4. Emissões 5. Ligante Asfáltico I. do
Nascimento, Paulo Cícero II. Bohrer do Nascimento,
Denise III. Título.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO E
COLETA DE FUMOS DE ASFALTO E APLICAÇÃO NA
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

elaborado por
Luís Manoel do Rosário Ferraz

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cícero do Nascimento, Dr
Presidente/Orientador – UFSM

Leandro Machado de Carvalho, Dr.
UFSM

Leni Figueiredo Mathias Leite, Dr^a
PETROBRAS

Luciano Pivoto Specht, Dr.
UFSM

Sergio Roberto Mortari, Dr.
UNIFRA

Santa Maria, 16 de março de 2015

Dedico este trabalho à minha esposa Simone e à
filha Manoela, companheiras nesta caminhada.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, meus sinceros agradecimentos pela orientação, confiança e amizade nestes anos de trabalho.

A prof^a Dr^a Denise Bohrer do Nascimento pelas sugestões, conselhos e amizade.

Aos professores Dr. Leandro Machado de Carvalho, Dr. Marcelo Barcellos da Rosa, Dr. Luciano Pivoto Spechte e Dr. Sergio Roberto Mortari pelas colaborações na qualificação/defesa da tese.

À Dr^a Leni Figueiredo Mathias Leite, pelas sugestões na etapa de qualificação e pela avaliação na defesa da tese.

Aos engenheiros João Bolli e Evelyn Paniz e a arquiteta Danielle Faccin pelos desenhos e sugestões.

Aos amigos Lucas Bressan, Marcella schmidt e Henrique Faccin, por estarem sempre dispostos a contribuir e pela torcida sincera.

A Rejane Carginin pelas longas horas dedicadas em me apoiar neste trabalho.

A todos os colegas e amigos do LACHEM e do LABNEURO, pela convivência e apoio.

A minha filha e minha esposa por entenderem alguns momentos de ausência.

Ao meu velho pai Antônio Ferraz, por entender os longos períodos sem visitá-lo.

Aos meus irmãos e em especial à “mana” Ozilda, pelo apoio e por sempre acreditar que tudo daria certo.

Ao CNPq e à Petrobras, pela bolsa de estudos e pelo suporte financeiro ao projeto.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de cursar o doutorado.

“Nenhuma decisão sensata pode ser tomada sem que se leve em conta o mundo não apenas como ele é, mas como ele virá a ser”

Isaac Asimov

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO E COLETA DE FUMOS DE ASFALTO E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

AUTOR: LUIS MANOEL DO ROSÁRIO FERRAZ
ORIENTADOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

Santa Maria, 16 de março de 2015

O presente trabalho trata da construção e utilização de um dispositivo (DEC- Dispositivo de Extração e Coleta) capaz de gerar e coletar fumos produzidos pelo aquecimento de amostras de cimento asfáltico. O DEC foi desenvolvido para utilização em bancada de laboratório, e a geração dos fumos se dá através do aquecimento do ligante asfáltico em sistema fechado, com temperatura controlada em atmosfera não oxidante utilizando-se para isso argônio aquecido como gás de arraste. As extrações dos fumos são feitas a partir de pequenas massas de ligante asfáltico. O sistema desenvolvido foi aplicado na geração e coleta de fumos de ligantes asfálticos comercializados no Brasil. Os fumos coletados foram analisados quanto aos teores de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) cujo monitoramento é recomendado pela Organização Mundial da Saúde devido ao seu potencial carcinogênico. O DEC pode ser operado numa ampla faixa de temperaturas que cobre todas as temperaturas usuais de aplicação de asfalto, sem perdas significativas dos analitos e sem risco de ignição em virtude da atmosfera inerte presente. O dispositivo pode operar com diferentes solventes em contato com a massa de cimento asfáltico, e também sem a presença destes solventes, pelo aquecimento direto da amostra. A influência do efeito da temperatura da massa de cimento asfáltico sobre o teor de HPA observado, foi discutido neste trabalho. O DEC permite a coleta dos fumos tanto

diretamente em fase líquida (soluções absorventes) quanto em fase sólida (adsorventes sólidos). Na análise dos fumos coletados no DEC foram encontrados 14 dos 16 HPA considerados prioritários pela EPA (*Environmental Protection Agency*).

Palavras-Chave: asfalto, fumos de asfalto, ligantes asfáltico, petróleo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, emissões.

ABSTRACT

Doctorate Thesis in Chemistry

Post-Graduate in Chemistry

Federal University of Santa Maria

DEVICE DEVELOPMENT FOR EXTRACTION AND COLLECTION OF ASPHALT FUMES AND APPLICATION IN DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

Author: Luis Manoel do Rosário Ferraz

Advisor: Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, March 16th, 2015

The given work presents the development and usage of a device (DEC – Device for Extraction and Collection) capable of generate and collect fumes produced by the heating of asphalt cement samples. The DEC was elaborated aiming its employment on laboratory bench. The heating of the asphalt binder in a closed system generates the fumes. This process occurs under controlled temperature and non-oxidizing atmosphere with hot argon gas as carrier. The fumes are then extracted from small portions of asphalt binder. The developed system was applied on the generation and collection of asphalt binder fumes commercially available in Brazil. The levels of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) for the collected fumes were determined. According to the World Health Organization, these compounds must be monitored, regarding their carcinogenic potential. The DEC can operate over a wide temperature range that covers all usual asphalt application temperatures, without any significant losses of the components and without risk of ignition, due to the inert atmosphere. Besides, the present device may operate using different solvents for extraction or even no solvents,

through the heating of the sample in question. In addition, the effect of the asphalt cement mass temperature on the PAH levels was discussed in this work. The DEC allows the fume collection either straight from the liquid phase (absorbent solutions) or in solid phase (adsorbent solids). The analysis of the collected fumes using the DEC reported 14 out of the 16 PAH considered high priority by the EPA (Environmental Protection Agency).

Keywords: asphalt, asphalt fumes, asphalt binder, oil, polycyclic aromatic hydrocarbons, emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas das quatro frações do ligante asfáltico. (Adaptado de Gasthauer, 2007).	26
Figura 2: Representação esquemática da composição coloidal do ligante asfáltico (Adaptado de PFEIFFER e SAAL, 1989).	27
Figura 3: Esquema experimental para separação da amostra de ligante asfáltico em quatro frações Método SARA. (adaptado de SUGANO et al, 2011).	28
Figura 4: Reações de hidrogenação e oxidação das frações do ligante asfáltico. (adaptado de JONES e PUJADO, 2006).....	30
Figura 5: Diagrama esquemático do fumo de Ligante Asfáltico (Fonte: Asphalt Institute).....	33
Figura 6: Composição dos fumos emitidos por Ligantes Asfálticos aquecidos (Adaptado de GAUDEFROY et al, 2010)	34
Figura 7: Estrutura do Benzo[a]pireno	37
Figura 8: Mecanismo de formação radicalar de um Hidrocarboneto Policíclico Aromático por meio de pirólise (Fonte: LOPES e ANDRADE, 1996)	38
Figura 9: Comparação dos mecanismos de formação de HPA a partir do benzeno em duas diferentes. (adaptado de SAHA et al, 2010)	40
Figura 10: Distribuição de compostos orgânicos semivoláteis de acordo com a partição entre fases orgânica, aquosa e gasosa.	42
Figura 12: Ativação metabólica e formação de Adutos de DNA pelo benzo(a)pireno (adaptado de MOSEROVÁ, 2009)	46
Figura 13: Sistema de geração de fumos utilizado nos ensaios comparativos de amostradores. (Fonte: EKSTRÖM et al, 2001).....	52
Figura 14: Sistema de geração de fumos de asfalto câmara de exposição (Fonte: BONNET, 2000)	54

Figura 15: Representação esquemática geral do gerador de fumos utilizado por Binet et al, 2002	56
Figura 16: Representação esquemática em detalhe do gerador de fumos utilizado por Binet et al, 2002.	56
Figura 17: Representação esquemática da coleta de fumos em tanque de asfalto (A) e sistema de regeneração de condensado de fumos (B), sem escala. (Adaptado de POHLMANN et al, 2006)	57
Figura 18: Forno para geração e coleta de fumos de asfalto (CRAVO et al, 2010)	58
Figura 19: Espectro de massas de um extrato de fumos de asfalto coletados no dispositivo desenvolvido.....	69
Figura 20: Cromatogramas de uma amostra de fumos coletada no dispositivo desenvolvido.	70
Figura 21: Sistema montado para testes preliminares de geração e coleta de fumos de asfalto	73
Figura 22: Frasco lavador de gases (trap) utilizado na coleta dos fumos.....	74
Figura 23: <i>Traps</i> em série montados em banho de resfriamento, com um dos traps em destaque.....	75
Figura 24: (A) Vista lateral do corpo cilíndrico de fundo cônico. (B) Vista superior da tampa do DEC – Modelo I. (medidas em milímetros)	76
Figura 25: Vista geral e detalhes construtivos do primeiro modelo de DEC construído.....	77
Figura 26: A) Detalhes construtivos do DEC. B) DEC inserido na manta de aquecimento.....	78
Figura 27: Vista em corte longitudinal do Dispositivo para Extração e Coleta de fumos. Modelo 2.....	80
Figura 28: Vista frontal mostrando o encaixe da tampa (peça 1) no bloco de alumínio (peça 2).....	81
Figura 29: A) Vista do fundo do bloco de alumínio onde é encaixada a resistência elétrica. B) Vista da parte superior com fundo cônico onde é depositada a amostra.	81

Figura 30: Vista da montagem da serpentina de cobre para aquecimento e condução do gás argônio no DEC.....	82
Figura 31: A) Montagem do bloco de alumínio dentro a panela. B) Instalação de isolante térmico entre o bloco e as paredes da panela.	83
Figura 32: Representação esquemática do Dispositivo de Extração e Coleta de fumos de asfalto.	84
Figura 33: Vista frontal do Dispositivo de Extração e Coleta completo em funcionamento.....	86
Figura 34: Material acumulado no <i>trap</i> durante extração de fumos de ligante 50-70 pen a 300°C/4 horas.	88
Figura 35: Espectro de absorção molecular do extrato nos cinco traps contendo metanol após extração do benzo(a)pireno da água.	92
Figura 36: Total extraído em relação ao tempo de extração do benzo(a)pireno da água a 80°C.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar de ligante asfáltico obtido a partir de diversos óleos brutos (adaptado de ASPHALT INSTITUTE E EUROBITUME, 2011)	25
Tabela 2: Especificação Brasileira de Cimento Asfáltico de Petróleo (ANP, 2005 <i>apud</i> BERNUCCI, 2008).....	31
Tabela 3: Estrutura dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos analisados neste trabalho.....	43
Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários.....	48
Tabela 5: Resultados comparativos das quantificações de HPAs coletados em amostradores adotados em diferentes países (adaptado de EKSTRÖM <i>et al</i> , 2001)	52
Tabela 6: Concentrações das soluções estoque dos padrões de analitos quantificados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.	65
Tabela 7: Soluções de padrões de hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos utilizados nos testes do funcionamento do Dispositivo de Extração de Coleta.	66
Tabela 8: Concentração da solução estoque de padrões utilizados no ensaio de recuperação na operação do DEC	67
Tabela 9 : Parâmetros do espectrômetro de massas otimizados para a análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes em fumos de asfalto coletado do Dispositivo desenvolvido.	71
Tabela 10: Variação da temperatura do DEC durante uma hora de operação com a temperatura ajustada em 170 °C.....	89
Tabela 11: Resultados obtidos para a quantificação por espectrofotometria de absorção molecular do acenaftileno extraído de solução aquosa a 80°C.	91
Tabela 12: Porcentagem de HPA extraída do total adicionado ao DEC em água e etilenoglicol.....	96
Tabela 13: Resultados do ensaio de recuperação de padrões da HPA adicionados a uma amostra de ligante asfáltico.....	98

Tabela 14: Comparativo entre intervalos de concentrações de HPAs referenciados na literatura e valores encontrados neste trabalho.	101
Tabela 15: Teor de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos determinados em amostras de ligantes asfálticos brasileiros.	103
Tabela 16: Teor de HPA (mg/kg) medidos nas extrações em duas temperatura.	104

LISTA DE SIGLAS, ABREVIações E SÍMBOLOS

DEC	Dispositivo de Extração e Coleta
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
EPA	Environmental Protection Agency
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Energia
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte
SHRP	Strategic Highway Research Program
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
K	Kelvin (unidade de medida de temperatura)
nm	Nanômetro
H ₂ S	Ácido Sulfídrico

NO _x	Óxidos de Nitrogênio
DNA	Deoxidribonucleic acid
CYP	Citocromo P-450
BaP	Benzo(a)pireno
BPDE	Benzo(a)pireno-7-8-dihidrodiol-9-10-epoxido
g.mol ⁻¹	Gramas por mol
°C	Graus Celsius
log _{KOW}	Coeficiente de Partição Octanol/água
µg/L	Micrograma por litro
IARC	International Agency for Research on Cancer
WHO	World Health Organization
ACGI	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
µg/m ³	Micrograma pro metro cúbico
mg/m ³	miligrama por metro cúbico
PTFE	Politetrafluoretileno
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello
LC-MS	Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
APCI	Atmospheric- Pressure Chemical Ionization

psi	Pound force per square inch
L/min	litro por minute
V	Volts
PVC	Policloreto de Vinila
mm	milímetro
<i>trap</i>	Armadilha (da língua inglesa)
ΔT	Variação de temperatura
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Ligante Asfáltico	24
2.1.1 Classificação do Ligante asfáltico	31
2.1.2 Fumos oriundos do Ligante Asfáltico	33
2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	36
2.2.1 Propriedades Físico-Químicas dos HPA	41
2.2.2 Toxicologia dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	45
2.3 Sistemas para geração e coleta de fumos para análise.	50
3 ORGANOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	60
4 OBJETIVO GERAL	61
4.1. Objetivos específicos	61
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
5.1 Materiais	62
5.1.1 Instrumentação.....	62
5.1.2 Reagentes e Solventes	63
5.1.3 Amostras	64
5.2 Métodos	64
5.2.1 Limpeza e preparo do material.....	64

5.2.2 Soluções padrão.	65
5.2.3 Solventes	67
5.2.4 Medidas Instrumentais	68
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1 Sistema para testes preliminares.....	72
6.2 Traps.....	73
6.2.1 Resfriamento dos Traps	74
6.3 D.EC – Modelo I	75
6.3.1 Operação e avaliação do DEC – Modelo I	78
6.4 DEC – Modelo II	79
6.4.1 Operação e avaliação do DEC – Modelo II	85
6.4.2 O funcionamento do DEC – Modelo II em altas temperaturas	87
6.4.2.1 Estabilidade da temperatura durante as extrações.....	88
6.4.3 Definição do número de <i>traps</i> necessários.	90
6.4.4 Tempo de extração	93
6.4.5 Extrações de HPA a partir de outros solventes	95
6.4.6 Ensaios de recuperação.....	97
6.4.7 Avaliação dos resultados obtidos no DEC em comparação com outros geradores de fumos.	99
6.4.8 Aplicação do DEC na extração de HPA de ligantes comercializados no Brasil.	102
7 CONCLUSÕES	105
7.1 Sugestões para trabalhos futuros	106
7.1.1 Modificação na saída dos fumos.....	106
8 REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

O material preto ou marrom escuro, que neste trabalho será referido como Ligante Asfáltico de Petróleo recebe outros nomes ao redor do mundo. Na Europa é conhecido como Betume ou Betume Asfáltico enquanto que na América do Norte é nomeado Asfalto ou Cimento Asfáltico. No entanto, o termo Asfalto também é utilizado na América do Norte para descrever a mistura de betume com materiais minerais e outros componentes com a finalidade de adequar suas propriedades físicas (ASPHALT INSTITUTE, 2011).

No Brasil o termo Ligante Asfáltico de Petróleo ou simplesmente Ligante Asfáltico vem sendo utilizado, embora o termo asfalto também possa ser encontrado referindo-se ao mesmo material em publicações brasileiras. Conforme BERNUCCI *et al*, 2008, no que diz respeito à terminologia, há uma preferência dos europeus em utilizar o termo betume para designar o ligante obtido do petróleo, enquanto os americanos, inclusive os brasileiros, utilizam mais comumente o termo asfalto para designar o mesmo material. A sigla CAP (de Cimento Asfáltico de Petróleo) é adotada na identificação e classificação de ligantes asfálticos comercializados no Brasil e será abordada na revisão bibliográfica deste trabalho.

Atualmente o ligante obtido nos processos de refino do petróleo é predominante, mas os asfaltos naturais provenientes de “lagos” formados a partir de depósitos de petróleo que sofreram perdas de outras frações por processos naturais foram a única fonte deste material até o início do século XX quando as técnicas de exploração e refino de petróleo foram dominadas. Outro produto com propriedades semelhantes ao ligante asfáltico de petróleo é o alcatrão, produto obtido da destilação do carvão e de madeiras resinosas (READ e WHITEAOK 2003). Ainda de acordo com estes autores, já foram relatados mais de 250 diferentes aplicações para os ligantes asfálticos.

O consumo mundial atual de ligante asfáltico é estimado em mais de 100 milhões de toneladas por ano. Deste total, 85% é utilizado nos processos de pavimentação (estradas, ruas, estacionamentos, pistas, etc.). Aproximadamente 10% é consumido

nos trabalhos de revestimentos impermeabilizantes de coberturas de edificações e em torno de 5% do total dá origem a centenas de produtos comerciais de base betuminosa (ASPHALT INSTITUTE, 2011). No Brasil, do total de asfalto produzido, 95% é utilizado em pavimentação e apenas 5% é do tipo oxidado, utilizado na produção de asfaltos industriais.

Durante a produção do ligante nas refinarias, a matéria prima sofre processos de destilação e/ou extração, resultando na formação de compostos aromáticos, bem como sulfetos, dissulfetos, vapor de água e outros. Estes sofrem transformações a uma variedade de outros compostos como cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, fenóis e seus derivados bem como a compostos organossulfurados e organonitrogenados. Uma fração dos compostos voláteis formados é removida na refinaria por processos de exaustão e coleta destas espécies, no entanto outra fração permanece no produto final da refinaria (BOCZKAJ *et al* 2014).

À temperatura ambiente, o ligante asfáltico é sólido ou líquido extremamente viscoso e não apresenta qualquer risco à saúde ou ao meio ambiente. No entanto, para facilitar o manuseio durante o transporte, estocagem e uso, a massa de ligante é aquecida e mantida no estado fundido. O principal risco ocupacional associado ao manuseio do material nestas condições é a queimadura de pele, mas este é um risco bem conhecido e controlado. Porém, quando o ligante asfáltico é aquecido, parte dos compostos voláteis remanescentes na massa asfáltica é liberada levando a emissões de gases, vapores, partículas sólidas e condensadas. De acordo com RILEY, 2004, a fase vapor é às vezes denominada “semi-voláteis” e os fumos de betume (fumaça azul) são chamados de fase aerossol e coletivamente são conhecidos como “emissões do betume”.

A mistura destas espécies forma a névoa que pode ser observada durante a aplicação de asfalto nos serviços de pavimentação de estradas. Todavia, outras operações que envolvem o aquecimento do ligante asfáltico levam às emissões citadas. De acordo com MOTTA *et al*, 2012, alguns compostos presentes nas emissões podem contribuir como gases de efeito estufa e também afetar a saúde dos trabalhadores de pavimentação. Para POSNIAK, 2005, os dados bibliográficos disponíveis indicam que

os processamentos do betume em altas temperaturas (140°C a 200°C) emitem misturas de multicomponentes tóxicos nos locais de trabalho e entre estes compostos, uma pequena quantidade de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

Embora o nível de exposição dos trabalhadores aos HPAs oriundos dos fumos emitidos durante a manipulação à quente do ligante asfáltico seja baixo, existe a possibilidade de efeitos na saúde em longo prazo devido à exposição crônica por inalação ou contaminação da pele (BINET *et al*, 2002).

Os ligantes asfálticos possuem composição química complexa e extremamente variável, contendo uma multiplicidade de compostos em baixas concentrações e sem predominância de nenhum composto. (NEUMEISTER, 2003). Esta composição química variável e elevada complexidade faz da análise dos ligantes asfálticos e suas emissões um grande desafio. Considerando que estas emissões têm importância para a saúde ocupacional, a demanda por novas metodologias, materiais e equipamentos para analisar estas emissões também é de grande importância.

Neste contexto, a presente pesquisa pretende contribuir com o desenvolvimento científico e tecnológico aplicado à análise química de emissões de asfaltos, através do desenvolvimento de equipamento e procedimentos para geração e coleta dos fumos gerados durante o aquecimento de ligantes asfálticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica será apresentada neste trabalho dividida em três partes. A primeira mostra os conceitos acerca do ligante asfáltico e tem o objetivo de situar o leitor no assunto. A segunda parte apresenta os conceitos sobre os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e pretende dar entendimento sobre sua importância como substância nociva ao ser humano. Finalmente, a terceira parte da revisão trata dos métodos e equipamentos utilizados para geração e coleta de fumos de asfalto para análise.

2.1 Ligante Asfáltico

As características físico-químicas do ligante asfáltico dependem principalmente da origem do óleo bruto utilizado em sua produção, pois a natureza desse óleo determina a estrutura interna do ligante e é dependente da composição química dos compostos presentes nesta estrutura.

Entre estes compostos a predominância é dos hidrocarbonetos, mas uma pequena quantidade de espécies heterocíclicas estruturalmente análogas e grupos funcionais contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio também contribuem na composição do ligante, que ainda apresenta quantidades vestigiais de metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio, que ocorrem na forma de sais, óxidos ou estruturas de porfirinas (READ e WHITEOAK, 2003). A análise elementar de ligantes fabricados a partir de uma variedade de óleos brutos apresentada na Tabela 1 mostra os principais componentes.

Tabela 1: Análise elementar de ligante asfáltico obtido a partir de diversos óleos brutos (adaptado de ASPHALT INSTITUTE E EUROBITUME, 2011)

Elemento	Faixa	Média
Carbono, %	80,2 – 84,3	82,8
Hidrogênio, %	9,8 – 10,8	10,2
Enxofre, %	0,9 – 6,6	3,8
Oxigênio, %	0,4 – 1,0	0,7
Nitrogênio, %	0,2 – 1,2	0,7
Níquel, ppm	10 – 139	83
Vanádio, ppm	7 – 1590	254
Ferro, ppm	5 – 147	67
Manganês, ppm	0,1 – 3,7	1,1
Cálcio, ppm	1 – 335	118
Magnésio, ppm	1 – 134	26
Sódio, ppm	6 – 159	63

A composição química do ligante asfáltico também é afetada pela variação do processo de refino, que é projetado para atender a especificações de desempenho e não em termos de constituintes químicos. (US EPA, 2006).

De acordo com MORALES *et al*, 2004, o ligante asfáltico é composto basicamente por maltenos e asfaltenos. Os maltenos são constituídos por compostos saturados, aromáticos e resinas e apresentam baixa polaridade e os asfaltenos constituem a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico. As propriedades do ligante estão relacionadas às proporções destas frações na composição da massa asfáltica.

Os quatro grupos não são totalmente definidos e existe alguma sobreposição entre eles, todavia isto permite estudar as propriedades reológicas do asfalto em relação à sua composição química. As quatro frações do ligante asfáltico são normalmente separadas por técnicas como extração a solvente, adsorção, filtração, cromatografia e destilação (READ e WHITEOAK, 2003).

Estes componentes formam uma estrutura coloidal: micelas de asfaltenos estabilizados pelas resinas adsorvidas na superfície, dispersos numa fase maltênica. (FERNANDES *et al*, 2013). As estruturas que representam estas frações são demonstradas na Figura 1.

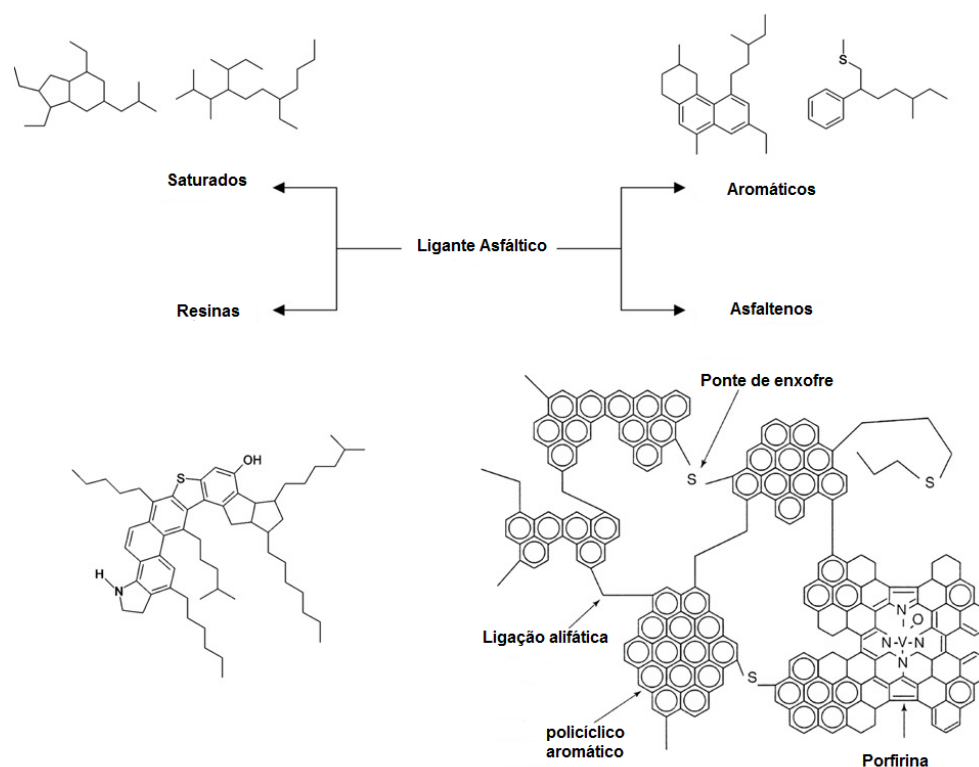


Figura 1: Estruturas das quatro frações do ligante asfáltico. (Adaptado de Gasthauer, 2007).

PFEIFFER e SAAL, 1989, propõe uma representação esquemática (Figura 2) para o sistema coloidal do ligante asfáltico, no qual os asfaltenos formam o centro das micelas, que são formadas pela adsorção e talvez parcialmente por absorção de maltenos na superfície e no interior das partículas de asfaltenos.

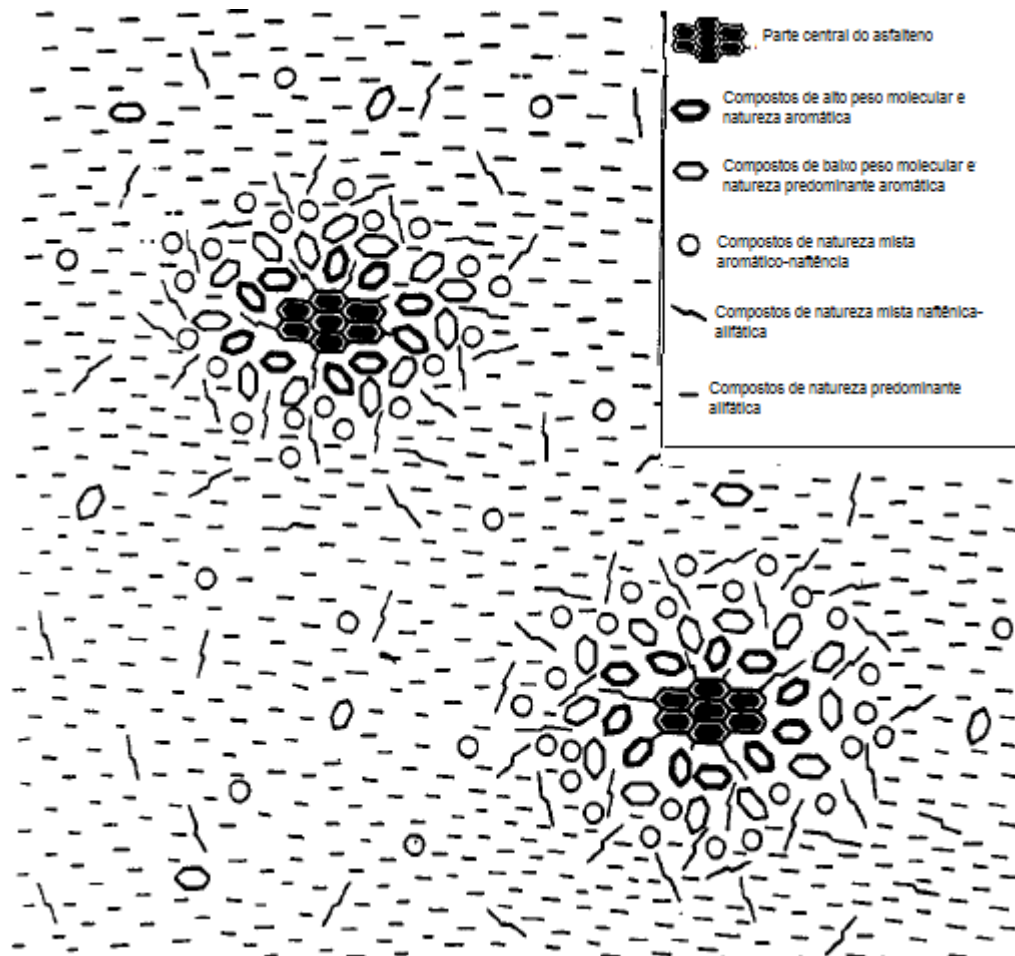


Figura 2: Representação esquemática da composição coloidal do ligante asfáltico (Adaptado de PFEIFFER e SAAL, 1989).

De acordo com READ e WHITEOAK, 2003, a análise química completa de um ligante é extremamente laboriosa, talvez impossível, e geraria uma grande quantidade de dados que não seriam correlacionados com as propriedades reológicas do ligante asfáltico.

A separação dos componentes do ligante nestas quatro frações é conhecida como método SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos). Outro método similar é normalizado pela norma ASTM D 4124-01 (ASTM = American Society for Testing and Materials). Este separa as seguintes frações: saturados,

nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos, (BERNUCCI *et al*, 2008). A Figura 3 mostra o esquema experimental para a separação de amostra de ligante asfáltico nas quatro frações.

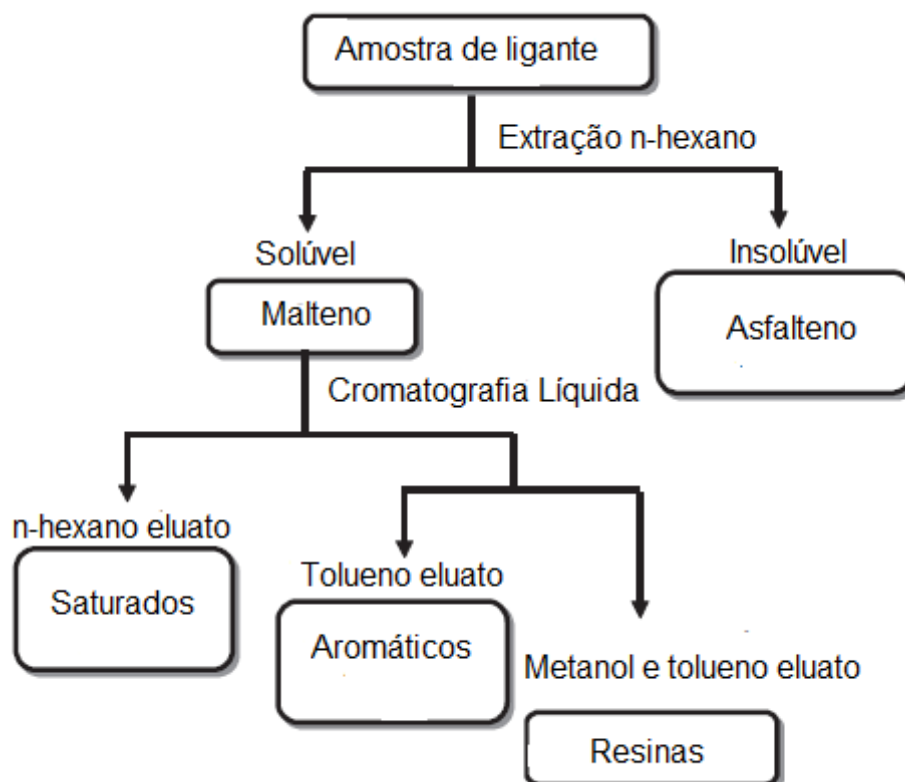


Figura 3: Esquema experimental para separação da amostra de ligante asfáltico em quatro frações Método SARA. (adaptado de SUGANO *et al*, 2011).

Métodos de análises mais complexos utilizando técnicas instrumentais como RMN (Ressonância Magnética Nuclear) identificam grupos químicos clássicos e confirmam que o ligante é uma mistura complexa, principalmente de hidrocarbonetos massa molecular elevada (CONCAWE, 1992). Todavia, a análise pelo método SARA ou ASTM D 4124 são bem consolidadas e difundidas na literatura para aplicação no estudo das propriedades dos ligantes, pois estas estão relacionadas com as proporções entre as quatro frações que compõe o ligante asfáltico. As diferenças entre as características físicas destas frações são explicadas pela sua composição, conforme descrição de ASPHALT INSTITUTE e EUROBITUME, 2011:

Asfaltenos – são sólidos amorfos pretos contendo, em adição com carbono e hidrogênio, algumas quantidades de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Quantidades “traço” de elementos como níquel e vanádio também estão presentes. Asfaltenos são geralmente considerados como material altamente polar e aromático, de alto peso molecular e constituem entre 5% e 31% da massa do ligante asfáltico.

Saturados – são compostos predominantemente pelos hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada presente nos ligantes juntos com alquilnaftanos e alquilaromáticos. O peso molecular, em média, é similar ao dos compostos cíclicos e esta fração forma de 5% a 20% da massa do ligante asfáltico.

Aromáticos (cíclicos/naftenos aromáticos) – Compreendem os compostos de menor peso molecular no ligante e são os que estão em maior proporção na dispersão. Formam um líquido viscoso escuro e compõe de 30% a 60% da massa total do ligante asfáltico. São compostos de núcleo naftênico e aromático de peso molecular médio entre 500 e 900.

Resinas – são sólidos ou semissólidos de cor escura. Apresentam peso molecular relativamente alto e possuem características adesivas. São o meio de dispersão dos asfaltenos e a sua proporção em relação a estes é relevante nas propriedades reológicas dos ligantes. As resinas têm peso molecular distribuído numa ampla faixa entre 800 e 2000, em média e constituem de 15% a 55% da massa total do ligante.

A relação entre as quantidades das quatro frações do ligante asfáltico é alterada por processos físico-químicos. Estes processos podem ocorrer sob condições controladas nas indústrias para ajustar alguma característica do produto ao fim que se destina. No entanto, existem etapas do processo de manufatura, transporte e aplicação dos ligantes que reúnem as condições necessárias para que as transformações aconteçam, ainda que estas sejam indesejadas.

A discussão dos mecanismos destas reações não é objetivo neste trabalho, no entanto é importante destacar que algumas reações podem ocorrer na mistura asfáltica durante os processos de sopragem para a produção de asfaltos industriais. Reações de

oxidação e hidrogenação são possíveis e úteis nos processos de fabricação dos ligantes e no estudo de suas propriedades reológicas.

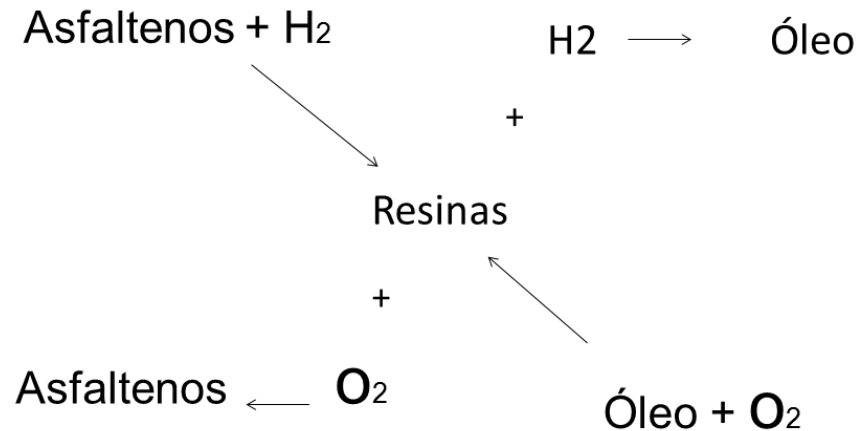


Figura 4: Reações de hidrogenação e oxidação das frações do ligante asfáltico. (adaptado de JONES e PUJADO, 2006)

Neste esquema proposto (Figura 4) pelo *Handbook of Petroleum Processing*, 2006, pode-se observar que a hidrogenação de asfaltenos leva à formação de resinas e a hidrogenação destas produz Óleos (compostos aromáticos e saturados da mistura). Os óleos podem ser oxidados formando resinas e estas podem ser oxidadas a asfaltenos.

Entre as transformações que ocorrem com o ligante asfáltico, seja na refinaria ou durante o transporte, armazenagem e aplicação, as de maior interesse para este trabalho são aquelas nas quais ocorre a liberação de alguns de seus compostos por volatilização ou arraste de partículas que formam os fumos de asfalto.

2.1.1 Classificação do Ligante asfáltico

Para melhor aproveitamento das propriedades dos ligantes, principalmente na aplicação em pavimentação, torna-se necessária uma classificação que permita o planejamento da aplicação do ligante. De acordo com BERNUCCI *et al*, 2008, a especificação brasileira dos asfaltos, até junho de 2005 considerava duas famílias de ligantes, os especificados por penetração e os especificados por viscosidade.

Em julho de 2005 foi aprovada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e energia (ANP) uma nova especificação de CAP válida para todo o Brasil. Esta nova classificação baseia-se em características dos ligantes obtidas em diversos ensaios, que estão resumidos na Tabela 2, entre eles penetração e viscosidade. A norma 095/2006 (DNIT, 2006) orienta quanto aos critérios de classificação dos CAP utilizados no Brasil.

Tabela 2: Especificação Brasileira de Cimento Asfáltico de Petróleo (ANP, 2005 *apud* BERNUCCI, 2008)

Características	Unidade	Limites				Métodos	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1 mm	30 a 45	50 a 70	85 a 100	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol							
a 135°C, mín	s	192	141	110	80	NBR 14950	E 102
a 150°C, mín		90	50	43	36		
a 177°C		40 a 150	30 a 150	15 a 60			
Viscosidade Brookfield							
a 135°C, mín., SP 21, 20 rpm, mín.	cP	374	274	214	155	NBR 15184	D 4402
a 150°C, mín.		203	112	97	81		
a 177°C, SP 21		76 a 285	57 s 285	28 a 114	28 a 114		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín.	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín.	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042

Ductibilidade a 25°, mín.	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar a 163°C por 85 minutos							
Varição em massa, máx.	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		D 2872
Ductibilidade a 25°, mín.	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx.	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín.	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Em 1987 o Congresso dos Estados unidos Implantou o programa *Strategic Highway Research Program* (SHRP) com o objetivo de melhorar o desempenho, a durabilidade e a segurança das estradas (COMINSKI *et al*, 1994). Um dos principais resultados do programa de pesquisa foi a proposição de novos métodos de avaliação dos ligantes asfálticos para pavimentação. As novas especificações propostas são conhecidas como SUPERPAVE (*Superior Performing Asphalt Pavements*) e privilegiam a avaliação do desempenho da mistura asfáltica. A proposta do SHRP é que os ligantes sejam avaliados em ampla faixa de temperaturas, que cubra todas as etapas do processo de mistura, espalhamento e compactação, além de considerar as temperaturas às quais o pavimento asfáltico estará sujeito ao longo de sua vida útil (BERNUCCI *et al*, 2008)

A especificação SUPERPAVE vem sendo utilizada no Brasil em diversos trabalhos, já existindo bibliografia disponível sobre o assunto, como LUCENA, *et al*, 2002; LEITE, *et al*, 2004; ARAÚJO, *et al*, 2009, SOARES, *et al*, 2000; SPECHT *et al*, 2006. Todavia, a classificação pelo grau de penetração ainda é a mais utilizada.

2.1.2 Fumos oriundos do Ligante Asfáltico

É normalmente aceito que à temperatura ambiente, o ligante asfáltico não oferece nenhum perigo para a saúde ou para o meio ambiente (CHAUHAN, 2010). No entanto, como as aplicações deste material são realizadas após algum aquecimento, faz-se necessário o estudo da composição das emissões nestas condições. De acordo com IARC, 1985, entre 90% e 95% do ligante consumido nas diversas aplicações é utilizado acima de 100°C.

Fumos emitidos por ligantes asfálticos aquecidos são compostos por gotículas de aerossol e gases, podendo conter agentes irritantes e pequenas quantidades de compostos aromáticos policíclicos. Entre estes compostos emitidos, uma parte é formada por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. (BINET *et al*, 2002, BONNET *et al*, 2000 KRIECH *et al*, 1999).

No entanto, para o *Asphalt Institute, 2011*, fumo é um “termo da arte” usado para descrever as emissões a partir do ligante asfáltico aquecido ou de um produto que o contenha. O sistema é um equilíbrio dinâmico como ilustrado na Figura 5.

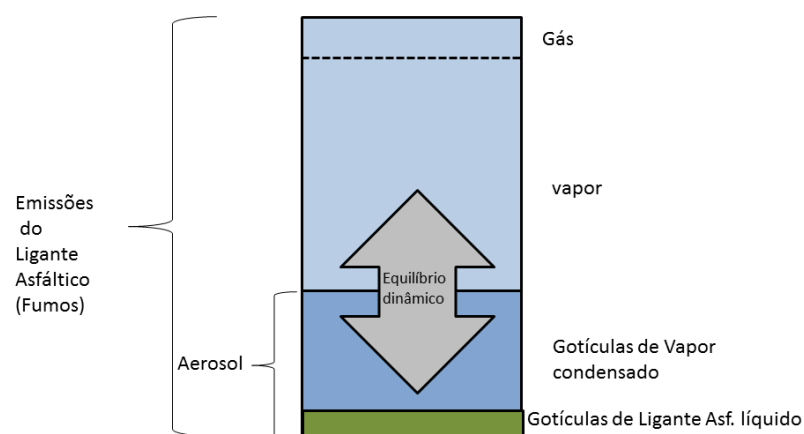


Figura 5: Diagrama esquemático do fumo de Ligante Asfáltico (Fonte: Asphalt Institute)

Conforme BERNUCCI *et al*, 2008, A 150°C as emissões de vapores e fumaças começam a ser percebidas e são compostas de hidrocarbonetos, pequenas quantidades de H₂S e de compostos policíclicos aromáticos (HPAs) liberados da massa asfáltica pelo aquecimento.

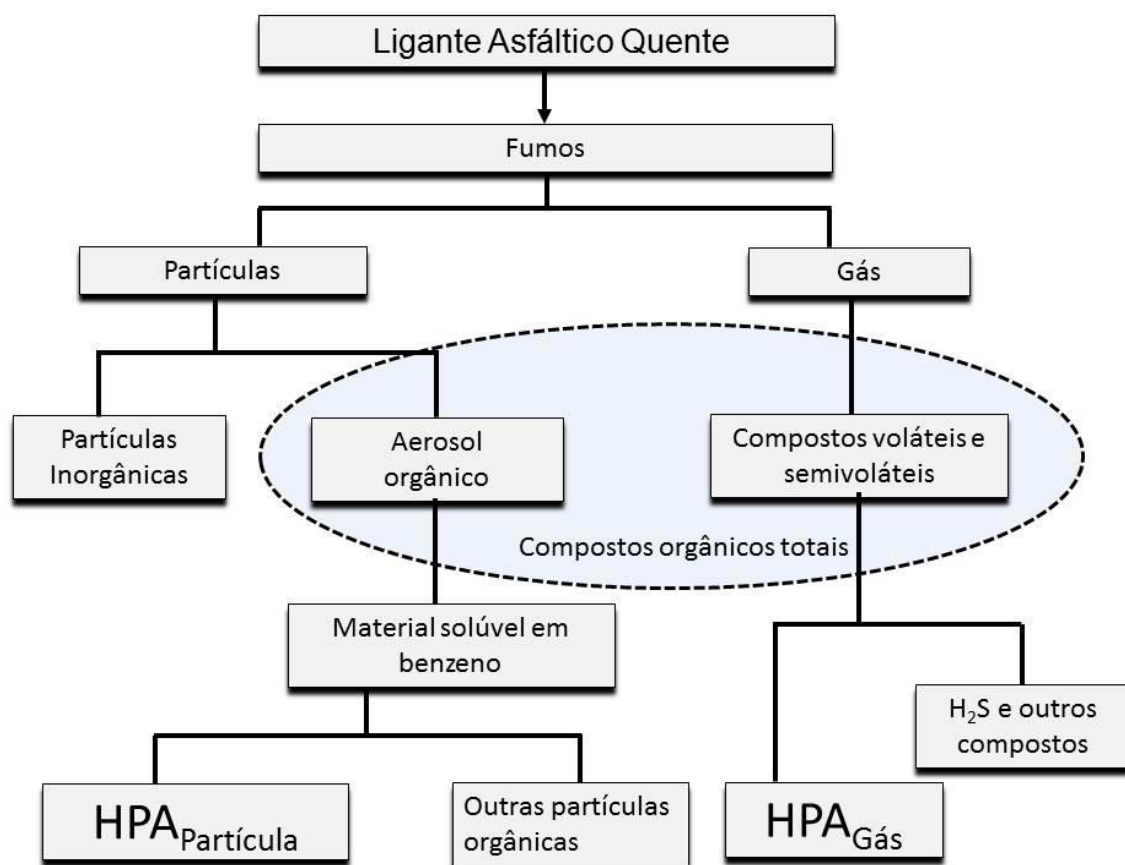


Figura 6: Composição dos fumos emitidos por Ligantes Asfálticos aquecidos (Adaptado de GAUDEFROY *et al*, 2010)

De acordo com GAUDEFROY *et al*, 2010, alguns estudos recentes têm sido focados principalmente nos HPA como componentes de emissões do asfalto, devido às propriedades cancerígenas de alguns de seus compostos, como por exemplo o benzo(a)pireno. A Figura 6 mostra a composição dos fumos divididos em três frações principais, partículas inorgânicas, aerosol orgânico e compostos voláteis e semivoláteis, destacando os HPA que podem estar presentes nos fumos como partículas ou como gás.

Em relação aos HPAs emitidos como partículas, LINTELMANN, 2007 *et al* e KAWANAKA *et al*, 2009, afirmam que partículas finas e ultrafinas provavelmente são responsáveis por inúmeros efeitos adversos para a saúde, porém, não está claro em que extensão a partícula em si ou os compostos orgânicos adsorvidos ou condensados sem sua superfície são responsáveis por estes efeitos.

Somente nos Estados Unidos, estima-se que mais de 400.000 trabalhadores sejam empregados na aplicação de asfalto e do total, em torno de 300.000 trabalham em serviços de pavimentação asfáltica e milhões de toneladas de ligante asfáltico são utilizados anualmente nos trabalhos de pavimentação e revestimento de coberturas e o potencial para exposição ocupacional aos fumos é bastante elevado. (KRIECH, 1999, LAW, 2006).

Embora este potencial seja alto, o nível de exposição é baixo, pois as concentrações das substâncias consideradas nocivas à saúde são pequenas. Por isso existe preocupação com os efeitos na saúde do trabalhador em longo prazo, devidos à exposição crônica aos fumos.

Em trabalho publicado em 2005, POSNIAK afirma que os dados da bibliografia acerca dos processos de aquecimento do ligante asfáltico indicam que em altas temperaturas, num range entre 140°C e 200°C são emitidas misturas de multicomponentes tóxicos no ar do local de trabalho.

A composição desta mistura é dependente da origem da matéria prima utilizada na fabricação do ligante, da temperatura do processo e da extensão da mistura (GASTHAUER, 2008).

A principal rota de exposição dos trabalhadores aos fumos de asfalto é a inalação, mas a rota dérmica de exposição, embora sua significância não esteja bem esclarecida, também requer atenção. É conhecido que em contato com o ar atmosférico, os fumos emanados do ligante se resfriam e condensam nas roupas ou diretamente na pele.

Estudos toxicológicos que envolvem a aplicação de condensados de fumos na pele são criticados porque estes condensados não representam quimicamente os

fumos aos quais os humanos estão expostos nos locais de trabalho (CONCAWE, 1992). No entanto, VAN ROOIJ e JONGENELEN, 2007 afirmam que existem evidências convincentes a partir de experimentos *in-vitro* e estudos com animais indicando que existem compostos nos fumos, como os HPA, que podem permear a pele e afetar a saúde.

Além de gases e vapores, os fumos são compostos também por material particulado e todas estas formas são consideradas prejudiciais à saúde dos trabalhadores.

Devido à grande variabilidade das amostras de ligante asfáltico e sua elevada complexidade, definir a composição química exata dos fumos gerados não é uma tarefa possível, mas de um modo geral pode-se destacar a presença de metano, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, gás sulfídrico e solventes aromáticos como benzeno, tolueno e xileno. No entanto, do ponto de vista da saúde ocupacional, os componentes mais importantes devido à sua ação carcinogênica são os HPAs (GODOI, 2011, FERNANDES *et al*, 2007, BOCZKAJ *et al*, 2014).

2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) também são conhecidos como Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares ou Poliarenos e constituem uma ampla classe de compostos orgânicos.

São formados por pelo menos 2 anéis aromáticos condensados, ligados de forma linear, angular ou agrupados. Por definição são compostos binários, contendo em sua estrutura somente carbono e hidrogênio. Os aromáticos policíclicos heterocíclicos análogos contêm um ou mais átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre associados em

sua estrutura (DABESTANI et al, 1999). A Figura 7 mostra a estrutura do benzo(a)pireno, o primeiro HPA isolado e considerado cancerígeno (LOPES e ANDRADE, 1996).

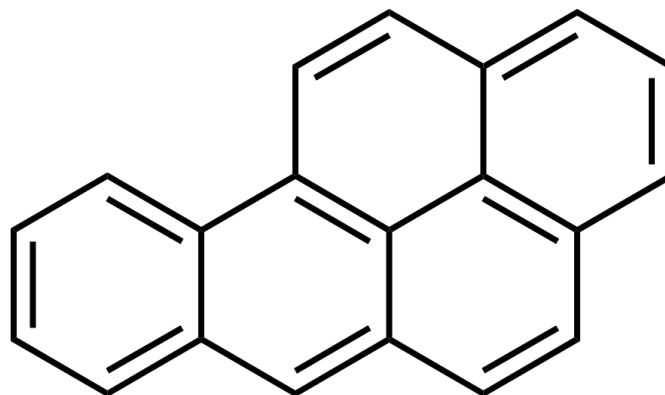


Figura 7: Estrutura do Benzo[a]pireno

Os HPA são formados em processos de combustão incompleta, em elevadas temperaturas e seus processos de formação pirolítica bastante variáveis e complexos também dependem de temperatura e pressão. CARUSO e ALABURDA, 2008, CONDE, 2004, afirmam que a quantidade de HPA nos fumos aumenta linearmente com a temperatura.

O mecanismo aceito para a formação pirolítica dos HPA envolve a polimerização, via radicais livres em várias etapas, até a condensação dos núcleos aromáticos. A Figura 8 apresenta o mecanismo proposto.

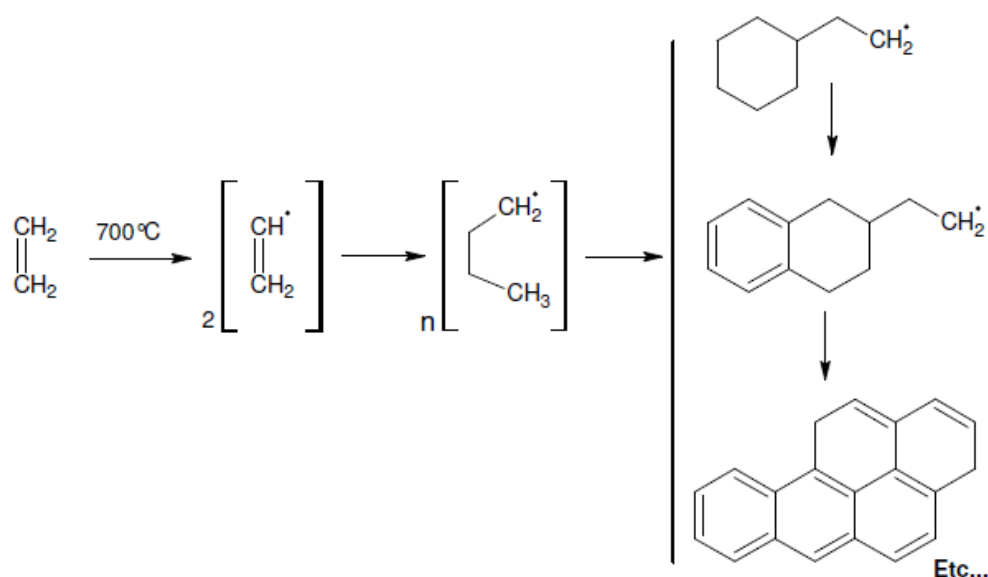


Figura 8: Mecanismo de formação radicalar de um Hidrocarboneto Policíclico Aromático por meio de pirólise (Fonte: LOPES e ANDRADE, 1996)

Para SAHA *et al*, 2010, entender o mecanismo de formação dos HPAs é um dos mais desafiantes tópicos na área de pirólise e combustão de hidrocarbonetos. HPA são formados durante a pirólise principalmente na região mais oxidante da chama e o interesse no mecanismo de formação aumentou recentemente em relação às emissões de poluentes.

No trabalho referido os autores apresentam as mudanças ocorridas no mecanismo de formação de HPA a partir do benzeno, em duas temperaturas (2500K e 3000K). na escala Celsius estas temperaturas correspondem a 2.227°C e 2.727°C, respectivamente, conforme mostrado na Figura 9.

Embora estas temperaturas possam parecer muito altas, nas condições adequadas, que dependem de vários fatores entre eles a relação combustível/comburente elas podem ocorrer, como demonstrado por CARINHANA JR *et al*, 2008, no estudo das reações de combustão do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Todavia, estas temperaturas não são utilizadas em nenhuma etapa de processo de fabricação ou aplicação de asfaltos e o esquema apresentado na Figura 9 serve apenas para demonstrar como os mecanismos de formação dos HPAs são dependentes da

temperatura. Nesta figura, é possível observar que o mecanismo de formação de hidrocarbonetos a partir da molécula de benzeno, possui etapas diferentes dependendo da quantidade de energia envolvida no processo. Na condição de maior energia, com a temperatura de 2.727 °C, do centro para a direita na Figura 9, a remoção do hidrogênio acontece mais facilmente e os anéis aromáticos são abertos em maior abundância. Já na condição de menor energia, com a temperatura de 2.227 °C a abertura dos anéis é parcial e o caminho tomado pela reação é outro. No entanto, o produto final é o mesmo.

Nos processos de combustão incompleta, muitos derivados de HPA são formados e emitidos para a atmosfera, como os derivados oxigenados (Oxi-HPAs) e os derivados nitrogenados (NHPAs). Presume-se que estes análogos dos HPA se formam na atmosfera pela reação dos HPA com óxidos de nitrogênio ou ácido nítrico (LOPES e ANDRADE, 1996). Derivados oxigenados e nitrogenados de HPA são reconhecidos como agentes carcinogênicos e mutagênicos (ALBINET *et al*, 2007). Todavia, no presente trabalho serão incluídos apenas os hidrocarbonetos.

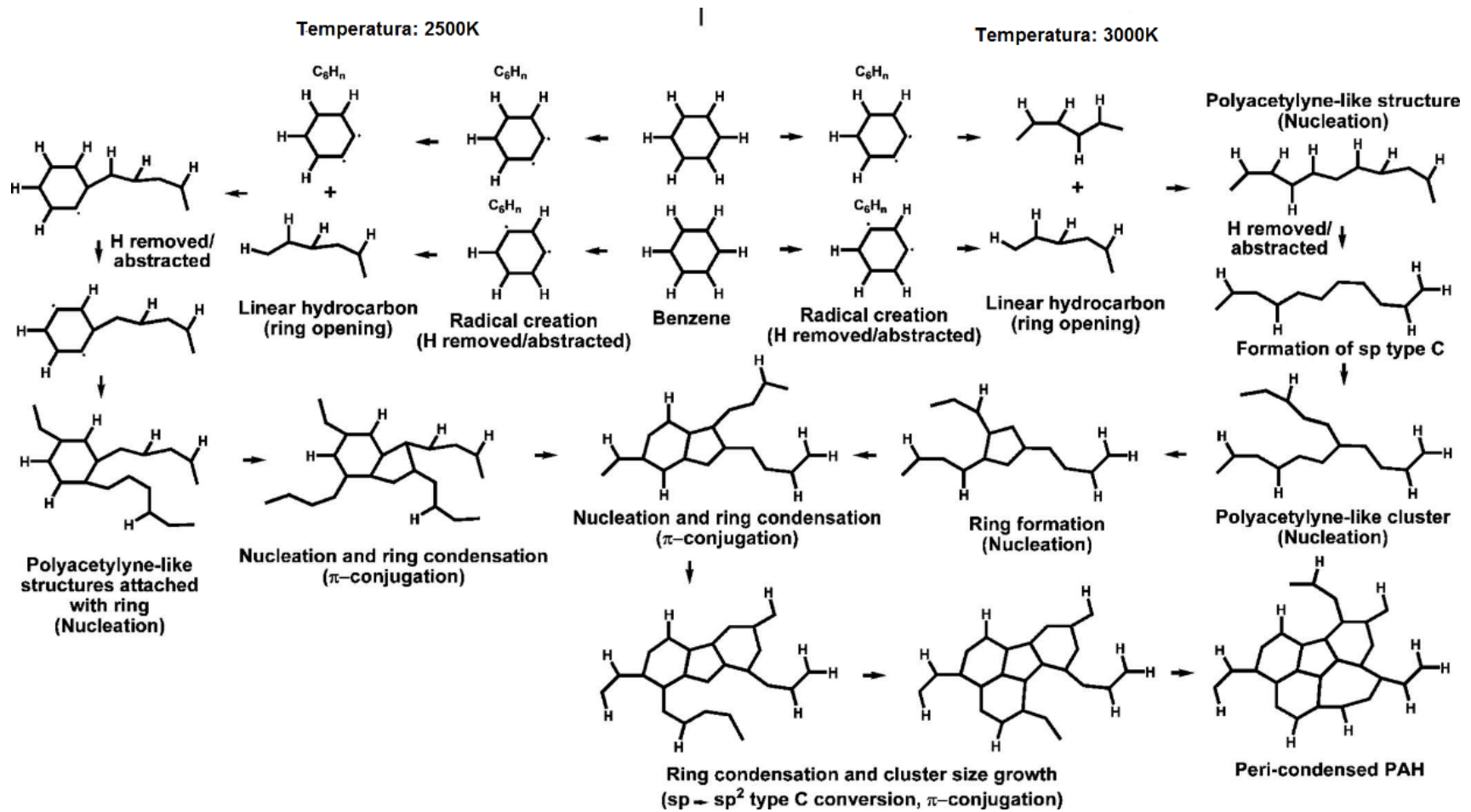


Figura 9: Comparação dos mecanismos de formação de HPA a partir do benzeno em duas diferentes. (adaptado de SAHA et al, 2010)

2.2.1 Propriedades Físico-Químicas dos HPA

O sistema de duplas ligações conjugadas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e as suas massas molares determinam suas propriedades físicas e químicas, como temperaturas de fusão e ebulição e estado físico. No meio ambiente, os HPA com 2 e 3 anéis aromáticos são encontrados predominantemente na fase vapor, enquanto que aqueles com 4 anéis aromáticos estão numa posição intermediária. Os HPA que possuem cinco ou mais anéis aromáticos são encontrados em material particulado (cinzas ou fuligem com partículas menores que 2,5 μm), (CARUSO e ALABURDA, 2008, LOPES e ANDRADE, 1996, U.S. DHAHS, 1995). A lista dos HPA analisados neste trabalho e suas formulas estrutura e molecular é apresentada na Tabela 3.

O tamanho da partícula é importante nos mecanismos de transporte dos HPA na atmosfera e na sua distribuição ambiental e dependem fundamentalmente do processo que as originou. Partículas grandes com diâmetro entre 2 μm e 2,5 μm são geradas em processos mecânicos como levantamento de poeira do solo, *spray* marinho, atividade vulcânica e emissão por plantas. Partículas pequenas, cujo diâmetro é menor que 80 nm são conhecidas como partículas nucleares. Estas são oriundas de processos de conversão vapor-partícula e tem um tempo de vida muito curto.

Os HPA estão associados predominantemente a partículas submicrométricas (diâmetro menor que 1 μm), o que implica em maior tempo de permanência na atmosfera pois são facilmente transportadas por correntes de ar. Uma partícula de 100 nm, a uma altura de 20 m, pode ser transportada por 1400 km considerando uma velocidade do vento de 14,4 km/h. Sua deposição no solo pode demorar até 4 dias. (LOPES e ANDRADE, 1996).

A persistência dos HPA na atmosfera e as transformações químicas envolvidas têm sido estudadas nas últimas décadas. Compostos semivoláteis, dentre os quais os

HPA, são distribuídos no ambiente em processos que dependem de suas constantes físico-químicas. A Figura 10 mostra a distribuição destes compostos nas fases orgânica, aquosa e gasosa, de acordo com as constantes de partição octanol/água, Octano/ar e água/ar.

O diagrama apresentado na figura mostra que a distribuição das espécies está relacionada a equilíbrios dinâmicos relacionados a estas constantes.

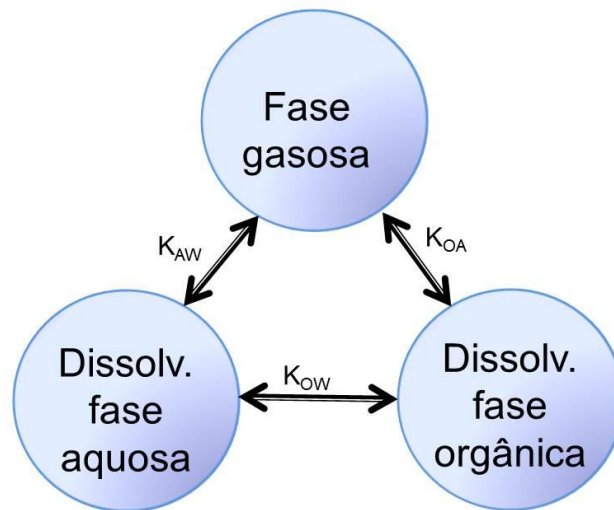
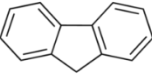
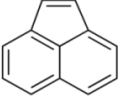
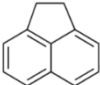
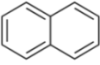

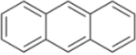
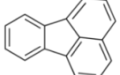

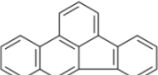
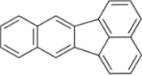
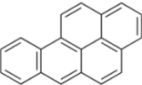
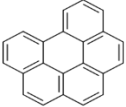
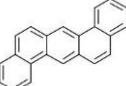
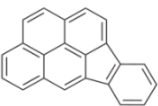


Figura 10: Distribuição de compostos orgânicos semivoláteis de acordo com a partição entre fases orgânica, aquosa e gasosa.

O transporte e a distribuição de HPA no ambiente são determinados pelas suas propriedades físico-químicas. Na figura 10 pode-se observar a importância de algumas de algumas destas propriedades na distribuição destes compostos orgânicos na atmosfera. O valor de K_{AW} (coeficiente de partição ar/água) é a razão entre a quantidade que passou para a fase gasosa e a quantidade que permaneceu dissolvida em um líquido aquoso quando o sistema atingiu o equilíbrio

Tabela 3: Estrutura dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos analisados neste trabalho.

Composto	Fórmula Estrutural	Fórmula molecular
Fluoreno		$C_{13}H_{10}$
Acenaftileno		$C_{12}H_8$
Acenafteno		$C_{12}H_{10}$
Naftaleno		$C_{10}H_8$
Fenantreno		$C_{14}H_{12}$
Antraceno		$C_{14}H_{10}$
Fluoranteno		$C_{16}H_{10}$
Pireno		$C_{16}H_{10}$
Benzo(b)fluoranteno		$C_{20}H_{12}$
Benzo(k)fluoranteno		$C_{20}H_{12}$
Benzo(a)pireno		$C_{20}H_{12}$
Benzo(ghi)pireno		$C_{22}H_{12}$
Dibenzo(a,h)antraceno		$C_{22}H_{14}$
Indeno(1,2,3-cd)pireno		$C_{22}H_{12}$

. O valor de K_{OA} (coeficiente de partição octanol/ar, é a razão entre a parte que fica dissolvida na fase líquida (orgânica) e a parte que passou para a fase gasosa. Já o K_{OW} (coeficiente de partição octanol/água), é a razão entre a parcela que fica dissolvida na fase orgânica e a parcela que fica dissolvida na fase aquosa quando o sistema atinge o equilíbrio.. (U.S. DHAHS, 1995).

A Tabela 4 mostra as propriedades físico-químicas de alguns HPA prioritários. Tomando como exemplo nesta tabela o benzo(k)fluoranteno ($K_{OW}=6,84$), e o naftaleno ($K_{OW}=3,4$), nota-se que o naftaleno é mais solúvel em água (fase aquosa) que o benzo(k)fluoranteno e que o contrário ocorre em octanol (fase orgânica).

Um fenômeno que ilustra adequadamente as reações químicas nas diferentes fases é a nitração do pireno, apresentada na Figura 11, que pode resultar em produtos diferentes conforme o estado físico em que ocorre. O N_2O_5 (pentóxido de nitrogênio) existe como um sal formado pelo ânion nitrato e o cátion nitrito ($NO_2^+NO_3^-$) no estado sólido ou em soluções polares, mas em soluções apolares ou em fase gasosa é um composto molecular. O resultado é a formação do 1-nitropireno no estado sólido ou solução polar (provavelmente via NO_2^+) e 2-nitropireno na fase gasosa ou solução apolar. (GREENBER, 1995)

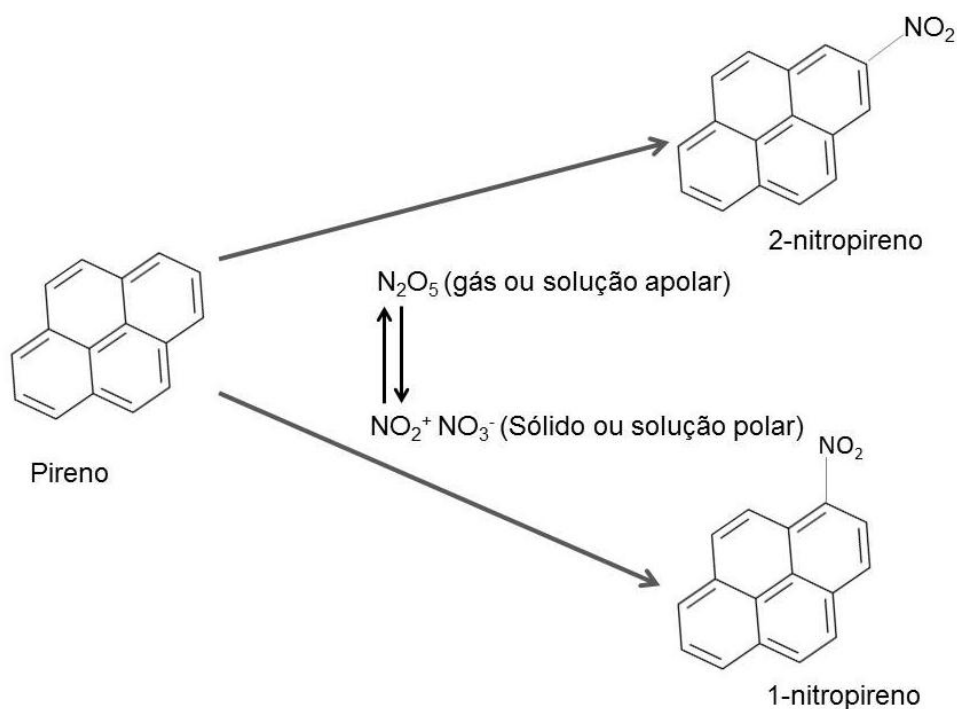


Figura 11: Nitração do pireno em reações com N_2O_5 ou $NO_2^+NO_3^-$. Adaptado de GREENBER, 1995.

2.2.2 Toxicologia dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

A composição dos fumos emanados nos processos de fabricação e aplicação do Ligante asfáltico é bastante complexa e além dos HPA existem diversas outras substâncias potencialmente causadoras de danos à saúde. Entre estas podemos citar o H₂S (EUROBETUME e ASPHALT INSTITUTE, 2011) e os NO_x. No entanto, os HPA têm recebido mais atenção devido aos possíveis danos em longo prazo causados por intoxicações crônicas.

Os primeiros relatos de câncer vieram de estudo com limpadores de chaminés ingleses, em 1775. Nesta atividade ocorria alta exposição dérmica e os trabalhadores desenvolveram câncer de pele e de escroto. Há estudos relativos à exposição de trabalhadores em fornos de gaseificação do carvão, produção de coque, produção de asfalto, em fundições, em usinas de alumínio e produção de borracha. Todavia, em

todas estas atividades, ocorreram exposições paralelas a outras substâncias, o que dificulta a correlação entre a exposição aos HPA e os níveis de câncer dos trabalhadores (PINTO, 2008)

A descoberta da carcinogenicidade do Benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e outros HPA em meados de 1930 marcaram o início de uma nova era em pesquisas biológicas para entender como esta classe de compostos causa doenças em mamíferos. O mecanismo proposto para a ação do Benzo(a)pireno no organismo através da ativação metabólica e formação de adutos de DNA em mamíferos é mostrado na Figura 12. Neste mecanismo, o benzo(a)pireno, simbolizado no esquema por “BaP” sofre transformações enzimáticas até formar adutos com de DNA. Estas reações explicam o seu potencial cancerígeno. Na primeira etapa, a enzima CYP (citocromo P450) em combinação com a enzima epóxido-hidrolase oxidam o BaP formando um epóxido, que adicionalmente é convertido a um dihidrodiol. Outras etapas de bioativação adicionais levam à formação de espécies reativas benzo(a)pireno-7,8-dihidrodiol-9,10-epóxido (BPDE), que pode reagir com o DNA formando adutos (dG-N²-BPDE). (BAIRD, 2005; MOSEROVÁ, 2009).

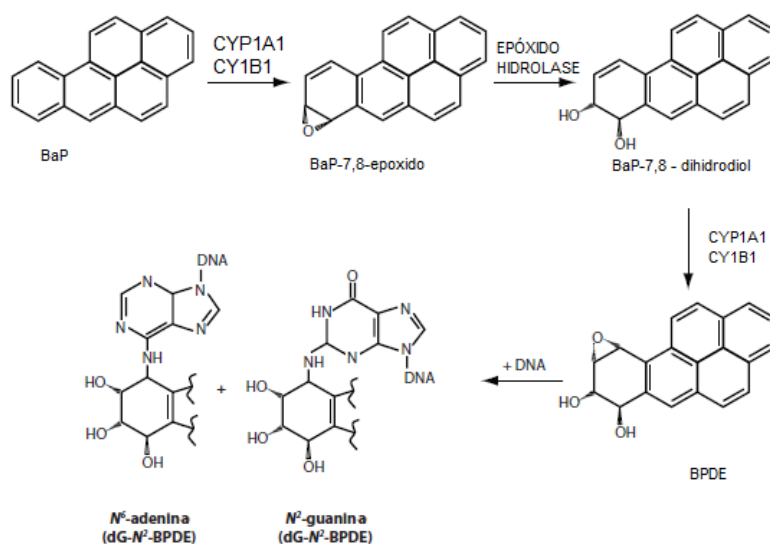


Figura 12: Ativação metabólica e formação de Adutos de DNA pelo benzo(a)pireno (adaptado de MOSEROVÁ, 2009)

O biomonitoramento dos metabólitos de HPA é uma forma de verificação da intoxicação de organismos por estas espécies. Este processo é baseado em conhecimentos das vias metabólicas das substâncias perigosas e suas toxicocinéticas e todos os materiais tóxicos são metabolizados em alguma extensão e de diferentes formas no organismo (BUDNIK e BAUR, 2009).

As principais queixas de saúde entre os trabalhadores expostos aos fumos de asfalto nos serviços de pavimentação e construção civil (revestimento de telhados) são os efeitos do trato respiratório, tais como irritação de nariz e garganta, tosse, garganta seca, corrimento nasal, nariz sangrando, dificuldades de respiração, e asma. (HEALTH COUNCIL OF THE NETHERLANDS, 2007, CONCAWE, 1992).

Os HPA podem existir em mais de uma centena de combinações, no entanto os países adotam listas diferentes de HPA prioritários, podendo ser um grupo entre 16 e 28 diferentes compostos. No Brasil normalmente se adotam nas pesquisas a lista da EPA (*Environmental Protection Agency*) utilizada nos EUA e apresentada na Tabela 4, com 16 HPA considerados prioritários.

Para SHULTE, 2007, ainda que existam diversas evidências científicas, é difícil determinar o potencial carcinogênico dos fumos de asfalto para o ser humano, porém isto não deve impedir ações para minimizar as ações de prevenção e sim para se buscar mais informações para preencher lacunas no conhecimento sobre o tema. Para este autor, a incerteza está relacionada à complexidade química e às inconsistências encontradas nos estudos utilizando geração de fumos em laboratório em relação à amostragem de campo e também nos resultados de estudos epidemiológicos.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários.

HPA	Núme de anéis	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor a 25°C	Coefficiente de partição de octanol/água (logK _{ow})	Solubilidade em água a 25°C (µg/L)	Constante de Henry a 25°C kPa	Código CAS*
Naftaleno	2	128,17	81	217,9	10,4	3,4	3,17.10 ⁴	4,89.10 ⁻²	91-20-3
Acenaftileno	2	152,2	92-93	280	8,9.10 ⁻¹	4,07	3,93.10 ³	1,14.10 ⁻³	208-96-8
Acenafteno	3	154,21	95	279	2,9.10 ⁻¹	3,92	4,24.10 ³	1,48.10 ⁻²	83-32-9
Fluoreno	2	166,22	115-116	295	8,0.10 ⁻²	4,18	1,98.10 ³	1,01.10 ⁻²	86-73-7
Fenantreno	3	178,23	100,5	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³	3,98.10 ⁻³	85-01-8
Antraceno	3	178,23	216,4	342	8,0.10 ⁻⁴	4,5	73	7,3.10 ⁻²	120-12-7
Fluoranteno	4	202,26	108,8	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260	6,5.10 ⁻⁴	206-44-0
Pireno	4	202,26	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135	1,1.10 ⁻³	129-00-0
Benzo(a)antraceno	4	228,29	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14	1,3.10 ⁻⁴	56-55-3
Criseno	4	228,29	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2	5,03.10 ⁻⁵	218-01-9
Benzo(b)fluoranteno	5	252,31	168	481	8,0.10 ⁻⁸	6,1	1,5	4,98.10 ⁻⁴	205-99-2
Benzo(k)fluoranteno	5	252,32	215,7	480	1,3.10 ⁻⁷	6,84	0,76	4,4.10 ⁻⁵	207-08-9
Benzo(a)pireno	5	252,32	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷	6,5	3,8	3,4.10 ⁻⁵ (20°C)	50-32-8
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸	6,5	0,5 (27°C)	7.10 ⁻⁶	215-58-7
Benzo(ghi)perileno	6	276,34	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	7,1	0,26	2,7.10 ⁻⁵ (20°C)	191-24-2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,34	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸	6,58	62	2,9.10 ⁻⁵ (20°C)	193-39-5

* CAS: Código numérico inequívoco da substância na base de dados do Chemical Abstract Service (www.cas.org)

Adaptado de NETO *et al*, 2000; WHO,1998.

Em outubro de 2013, após um extenso trabalho de análise de dados, coletados em centenas de trabalhos sobre a exposição aos fumos de asfalto em vários países, a IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão da WHO (*World Health Organization*) publicou sua monografia Nº 103 (WHO, 2013). A WHO divulga nesta publicação as conclusões do trabalho, culminando com uma nova classificação para a exposição ocupacional ao betume (ligante asfáltico) e suas emissões, quanto carcinogenicidade do material.

Até então, apenas o ligante asfáltico nomeado *cutback bitumen* era colocado na categoria 2B (possivelmente cancerígeno para seres humanos). A partir desta nova avaliação, uma nova classificação foi proposta pela IARC. Esta classificação é atribuída com base em dados epidemiológicos, evidências experimentais de carcinogenicidade, mecanismo e outros dados relevantes. (IARC. 2010).

Quando existem evidências suficientes de que um material ou mistura é cancerígena para humanos, esta é classificada na Categoria 1, Carcinogênico. Excepcionalmente um material pode ser classificado neste grupo se os experimentos com animais apresentarem fortes evidências de mecanismos carcinogênicos para a exposição de humanos.

Na Categoria 2, são classificados os agentes, materiais ou misturas para os quais as evidências de carcinogenicidade para humanos é quase suficiente ou quando não existem danos para humanos mas evidências de carcinogenicidade para animais. A Categoria 2 é subdividida em duas categorias: 2A quando o material é considerado provavelmente cancerígeno para humanos e 2B se o material é considerado possivelmente cancerígeno para humanos, com base em dados epidemiológicos e evidências experimentais de carcinogenicidade.

Na nova classificação IARC, a exposição ocupacional ao ligante asfáltico e suas emissões, nos trabalhos de pavimentação de estradas ou nas operações de misturas de asfalto pesado pelos trabalhadores (*mastic worker*), foi classificada na Categoria 2B (possivelmente carcinogênico para humanos). Já a exposição ao ligante asfáltico oxidado e suas emissões, nos trabalhos de revestimentos de telhados (*roofing workers*)

foi classificada na categoria 2A (provavelmente cancerígeno para humanos) (IARC, 2013).

KRIECH E OSBORN, 2014, concluem com base nessa nova classificação IARC para os ligantes asfálticos e suas emissões, que ainda existem demandas por ações de minimização dos níveis de exposição ocupacional a este material e as indústrias devem continuar investindo nas reduções de exposição ocupacionais ao material, através do uso de equipamentos de proteção e também através da comunicação e da educação sobre o perigo potencial da exposição.

2.3 Sistemas para geração e coleta de fumos para análise.

A análise química das emissões do asfalto e a determinação da extensão do impacto destas emissões no meio ambiente e na saúde do ocupacional têm sido um grande desafio analítico nas últimas décadas. Diversos métodos de coleta foram propostos e testados, todavia, ainda existem lacunas a serem preenchidas acerca deste assunto. SHULTE, 2007, considera que as maiores incertezas em relação aos riscos da exposição ao ligante se devem às complexas variações de composição dos diferentes óleos brutos, aos dados inconsistentes nos estudos epidemiológicos e também nas diferenças de resultados obtidos entre ensaios com fumos gerados em laboratório e aqueles coletados nos locais reais de trabalho.

A preocupação em projetar mecanismos eficientes para o estudo das emissões de matéria orgânica policíclica começou a várias décadas. Em 1979, MIGUEL *et al*, descreveram um aparato desenvolvido para gerar estas emissões em fase vapor para o estudo dos fenômenos de adsorção. Tal aparato, de forma resumida, consiste numa célula de difusão que fornece quantidade constante de matéria orgânica arrastada por um fluxo de nitrogênio até um adsorvente e, foi proposto como uma opção para a modelagem e estudo de particulados atmosféricos. Foram aplicados pelos autores na

adsorção de acenafteno, pireno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno, benzo(a)pireno, antracenos e outros compostos.

O estudo dos poluentes atmosféricos é bastante amplo e naturalmente não é restrito aos HPA. Contudo, muitos acessórios utilizados nas amostragens do ar ambiente com foco na exposição a outros poluentes, têm aplicação nos estudos das contaminações dos trabalhadores pelos fumos de asfalto e sua fração de HPA. Um exemplo disso são os coletores de amostras de aerossóis e particulados. EKSTRÖM *et al*, 2001, compararam um amostrador recentemente recomendado pelo IOM (*Institute of Occupational Medicine*) do Reino Unido com amostradores de particulados totais utilizados em cinco laboratórios de diferentes países (Holanda, EUA, Austrália, Suécia e Alemanha) para coleta de fumos de asfalto. Os fumos utilizados no experimento foram gerados a partir de um ligante asfáltico comumente utilizado na pavimentação asfáltica nos EUA.

De acordo com os autores, não existe protocolo internacional para amostragem e análise de fumos de asfalto. Cada país, região ou companhia utiliza um procedimento diferente, o que cria dificuldades para a comparação dos resultados.

Embora a ACGI (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) recomende limites de exposição aos fumos de asfalto baseados apenas nas partículas inaláveis coletadas em filtros, todos os laboratórios utilizam também algum material adsorvente para coletar as frações voláteis que passam pelo filtro. A quantificação deste material é importante para a avaliação de materiais irritantes que compõem os fumos, como os hidrocarbonetos. A Figura 13 mostra o gerador de fumos utilizado e a Tabela 5 são apresentados os resultados comparativos das quantificações de alguns poluentes coletados nos diferentes amostradores.

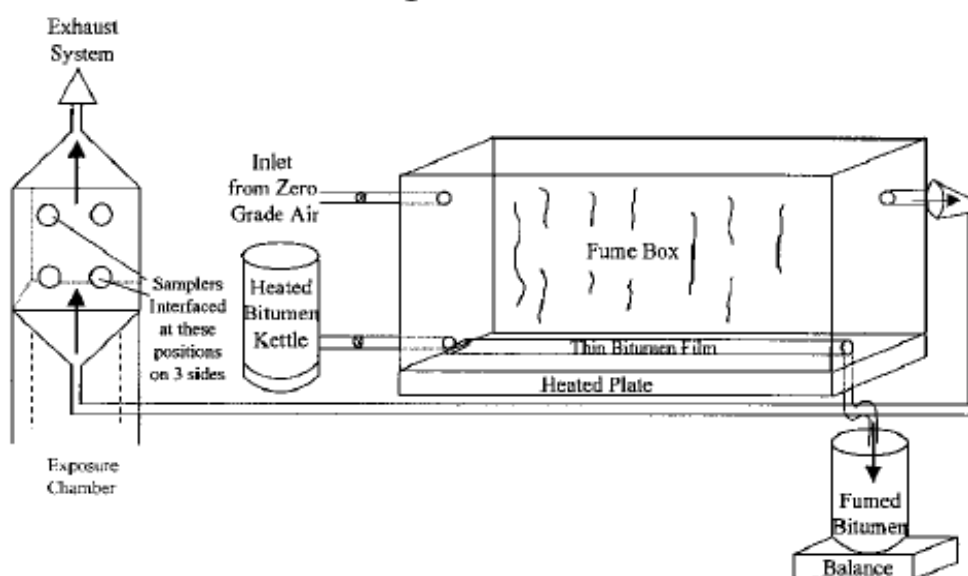


Figura 13: Sistema de geração de fumos utilizado nos ensaios comparativos de amostradores. (Fonte: EKSTRÖM et al, 2001).

Tabela 5: Resultados comparativos das quantificações de HPAs coletados em amostradores adotados em diferentes países (adaptado de EKSTRÖM *et al*, 2001)

Analito	País de origem do amostrador e resultados obtidos na coleta de HPA					
	Reino Unido $\mu\text{g m}^{-3}$	EUA $\mu\text{g m}^{-3}$	Holanda $\mu\text{g m}^{-3}$	Austrália $\mu\text{g m}^{-3}$	Suécia $\mu\text{g m}^{-3}$	Média $\mu\text{g m}^{-3}$
Naftaleno	7,81	8,82	3,22	39,7	27,93	17,50
Acenaftileno	0,00	0,00	NA	<0,1	1,16	0,24
Acenafteno	2,14	2,00	0,60	5,9	2,98	2,72
Fluoreno	1,41	1,43	0,94	4,8	3,20	2,36
Fenantreno	1,35	1,49	2,78	4,6	5,03	3,05
Antraceno	0,26	0,26	0,18	0,6	1,00	0,46
Fluoranteno	0,31	0,24	0,56	0,9	1,58	0,72
Pireno	0,44	0,40	0,92	1,8	2,43	1,20
Benzo(a)antraceno	<0,15	<0,15	0,26	1,1	0,56	0,41
Criseno	<0,15	<0,15	0,47	0,9	0,60	0,42
Benzo(b)fluoranteno	<0,15	<0,15	0,13	0,2	0,17	13,00
Benzo(k)fluoranteno	<0,15	<0,15	0,03	0,3	0,06	0,11
Benzo(a)pireno	<0,15	<0,15	0,26	0,4	0,34	0,23
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,15	<0,15	0,00	<0,1	0,04	0,05
Benzo(g,h,i)perileno	<0,15	<0,15	0,01	<0,1	0,12	0,07
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	<0,15	<0,15	0,00	<0,1	0,26	0,09
Somatório dos 16 HPAs	14,28	15,20	10,36	61,4	47,44	29,70

Os dados da Tabela 5 mostram similaridades nos resultados obtidos na coleta de HPA nos amostradores adotados nos Estados Unidos e no Reino Unido. Outra informação importante nestes resultados é que o HPA que apresentou a maior variação no comparativo entre os amostradores foi o naftaleno. Este comportamento bastante diferente dos outros HPAs também foi observado nos experimentos conduzidos no presente trabalho, como será oportunamente apresentado.

Pequenas mudanças nas condições de geração podem alterar consideravelmente os fumos produzidos, tanto em quantidade como em composição e estas alterações por sua vez influenciam os estudos de caracterização destes fumos. Em relação aos obtidos em campo, os fumos gerados em laboratório apresentaram teores significativamente maiores de compostos aromáticos policíclicos (KRIECH *et al*, 1999; McARTHUR *et al*, 1999).

BONNET *et al*, 2000 Part 1; BRANDT, 2000 Part 2, BINET, 2002, geraram fumos de asfalto a partir de ligante asfáltico tipo “45/60 pen”, utilizando o equipamento apresentado na Figura 14. O esquema mostra que a massa de ligante aquecida é distribuída por gravidade numa placa de aquecimento formando um filme de asfalto quente, de onde saem as emissões coletadas. Uma balança totaliza a massa de ligante que já passou pelo sistema.

As espécies voláteis, semivoláteis ou particulados são misturadas com ar filtrado e arrastadas pelo sistema de exaustão, recebem ar humidificado e entram na câmara de exposição, onde é realizada a amostragem em cassetes dois tipos de cassetes, um com filtro de fibra de vidro e outro com filtro de PTFE (politetrafluoretileno).

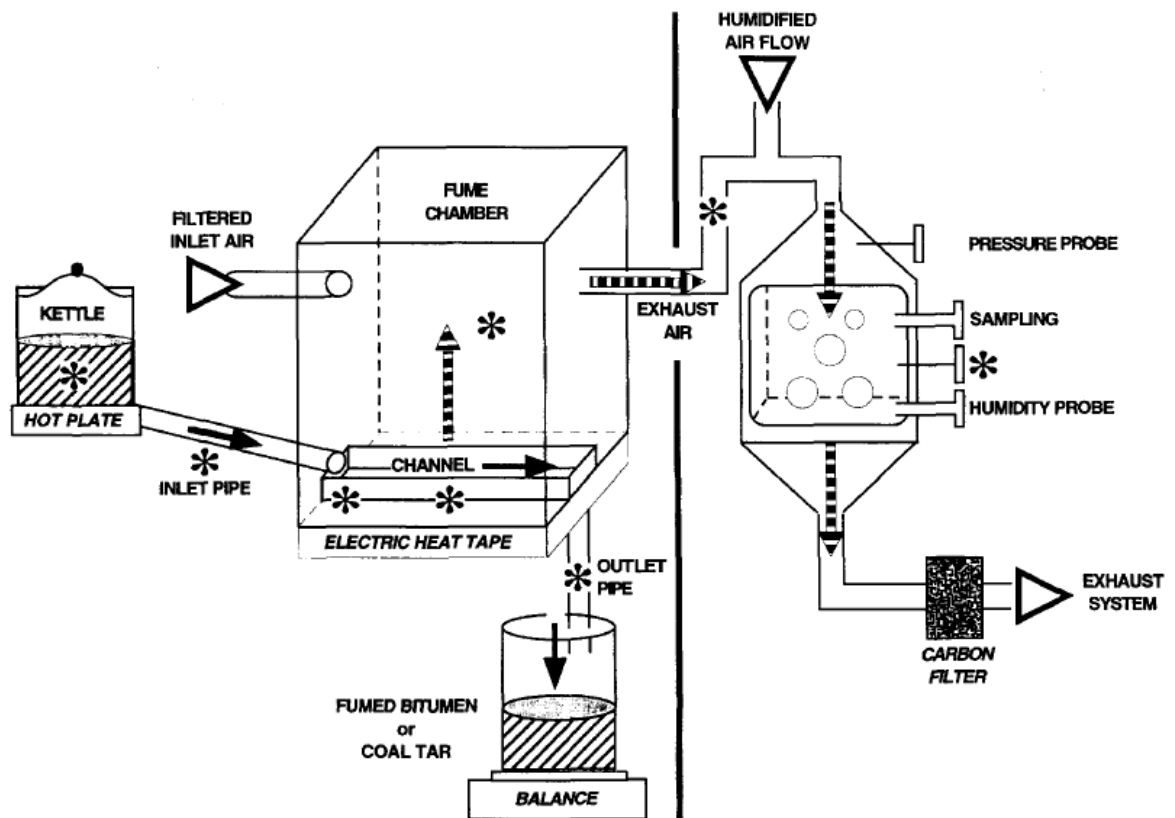


Figura 14: Sistema de geração de fumos de asfalto câmara de exposição (Fonte: BONNET, 2000)

Os autores relatam que o sistema usado foi eficiente em reproduzir a atmosfera dos locais de trabalho e as medidas de material particulado, material solúvel e de benzo(a)pireno foram boas. No entanto, os autores relatam que perdas por evaporação durante a amostragem, transporte e armazenagem podem ter causado subestimação dos níveis de exposição. Foram gerados fumos com duas diferentes concentrações em termos de material particulado total (5 e 50 mg/m³). Os autores relatam discrepâncias na comparação da composição dos fumos mais concentrados com aqueles obtidos nos locais de trabalho com o mesmo ligantes asfáltico.

HUGENER *et al*, 2010, utilizaram o equipamento descrito por BRANDT *et al*, 2000 no estudo que mostra que a os HPA apresentam comportamentos bem diferentes em relação ao tempo de aquecimento e quantidade de HPA emitida. Nos resultados do trabalho, os autores demonstram que mais de 70% do naftaleno fora emitido na

primeira hora de operação do sistema, enquanto que os demais HPA avaliados demoraram em torno de 3 horas com incrementos constantes para atingir a máxima emissão. GAUDEFROY *et al*, 2010 também demonstram que a emissão de compostos orgânicos voláteis a partir do asfalto ocorre em maior quantidade no início do processo de aquecimento da amostra.

WANG *et al*, 2001, utilizou o mesmo sistema de geração de fumos descrito por Bonnet, com algumas adaptações em relação ao controle de temperatura. O objetivo do trabalho era a caracterização dos fumos. A amostra utilizada foi um ligante asfáltico representativo do produto comercializado para pavimentação no meio-oeste dos Estados Unidos. Os HPA foram determinados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Em 2002, BINNET *et al*, apresentaram uma proposta de desenho de gerador fumos que permite ajustes na área de emanação dos fumos com a utilização de componentes intercambiáveis, como mostrado na Figura 15 no esquema geral e, em detalhe na Figura 16, para obter fumos com teor de HPA proporcional à concentração dos fumos em termos de material particulado total.

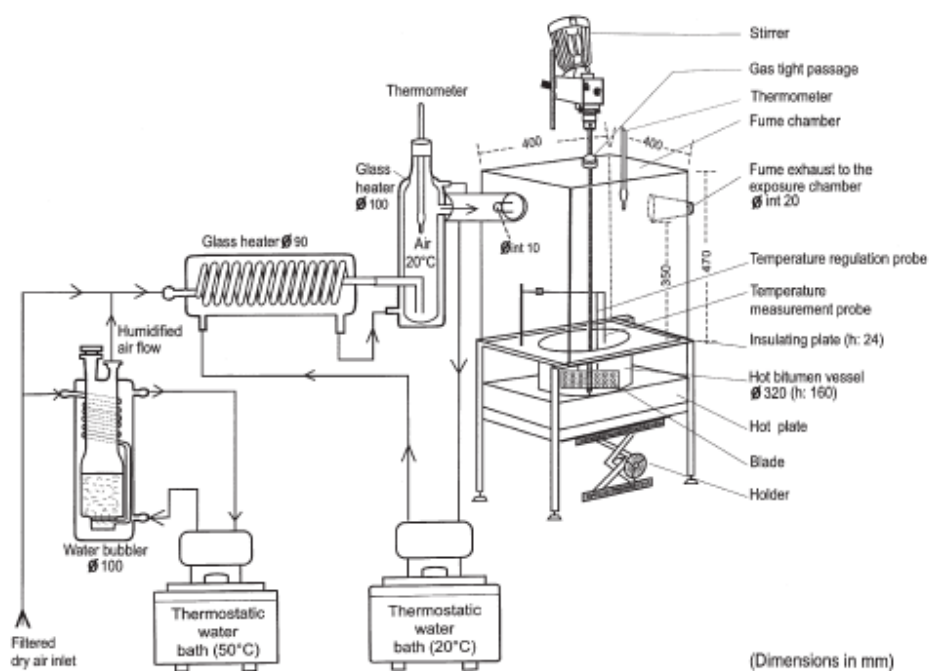


Figura 15: Representação esquemática geral do gerador de fumos utilizado por Binet et al, 2002

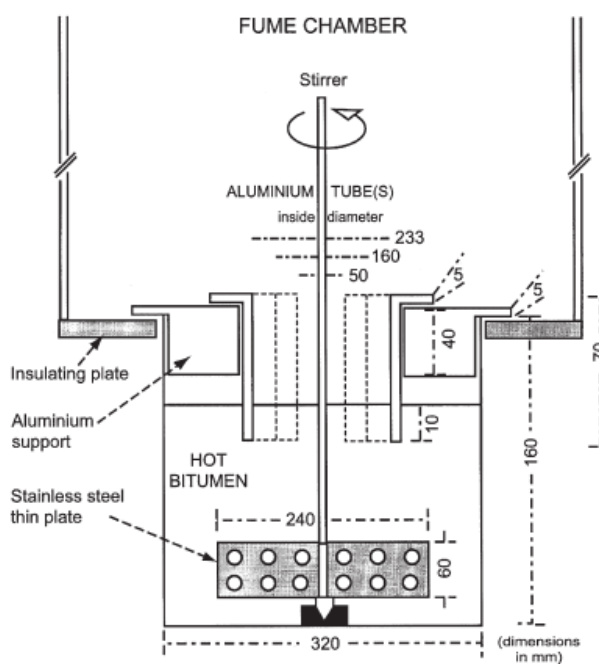


Figura 16: Representação esquemática em detalhe do gerador de fumos utilizado por Binet et al, 2002.

Para estudos toxicológicos de inalação crônica em ratos, PREISS *et al*, Part 1, POHLMANN *et al*, 2006, Part 2 e Part 3, coletaram fumos diretamente dos tanques de armazenagem de asfalto. Os condensados dos fumos coletados foram posteriormente regenerados para os ensaios de inalação e de acordo com os autores, considerando que os condensados de fumos regenerados são comparáveis ao material coletado nos amostradores pessoais utilizados nos locais de trabalho, então a atmosfera gerada em laboratório também pode ser comparada com o a atmosfera do local de trabalho.

A Figura 17, sem escala, mostra a representação esquemática da coleta de fumos em um tanque de asfalto (A) e o sistema usado para a regeneração do condensado antes da exposição (B).

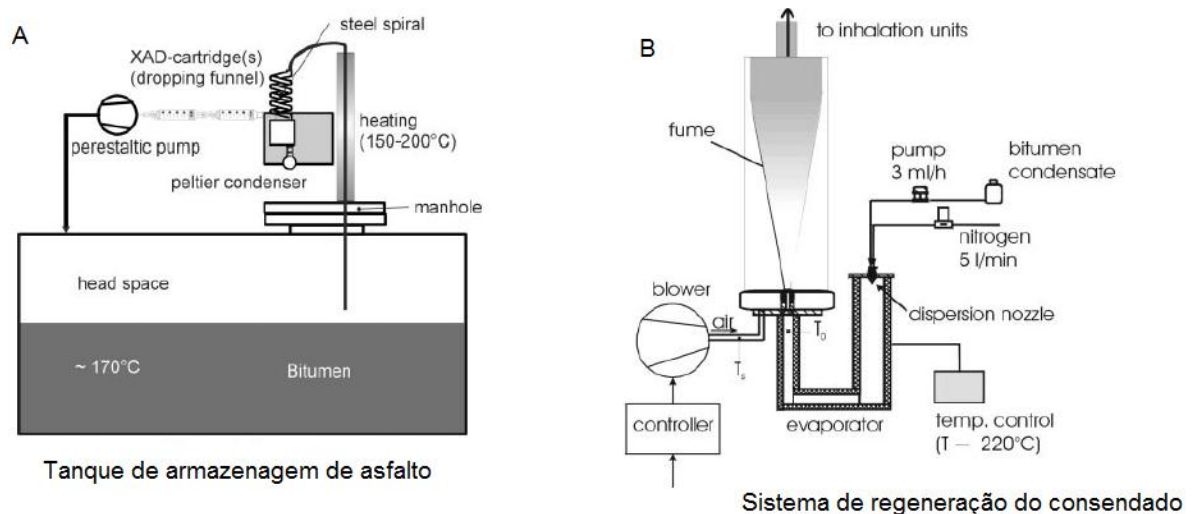


Figura 17: Representação esquemática da coleta de fumos em tanque de asfalto (A) e sistema de regeneração de condensado de fumos (B), sem escala. (Adaptado de POHLMANN *et al*, 2006)

Num projeto realizado em conjunto com a Petrobras/CENPES entre 2006 e 2009 e publicado por CRAVO *et al*, 2010, o grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido desenvolveu um forno para geração e coletas de fumos. A construção deste equipamento foi baseada nas câmaras de fumos descritas na literatura.

No duto de exaustão (chaminé) do forno que pode ser observado na Figura 18 (A), existe um compartimento para fixação de coletores para os fumos. A amostra de

ligante asfáltico é disposta em uma bandeja de alumínio no interior do forno (Figura 18 B) onde é mantida na temperatura desejada para a liberação dos fumos.

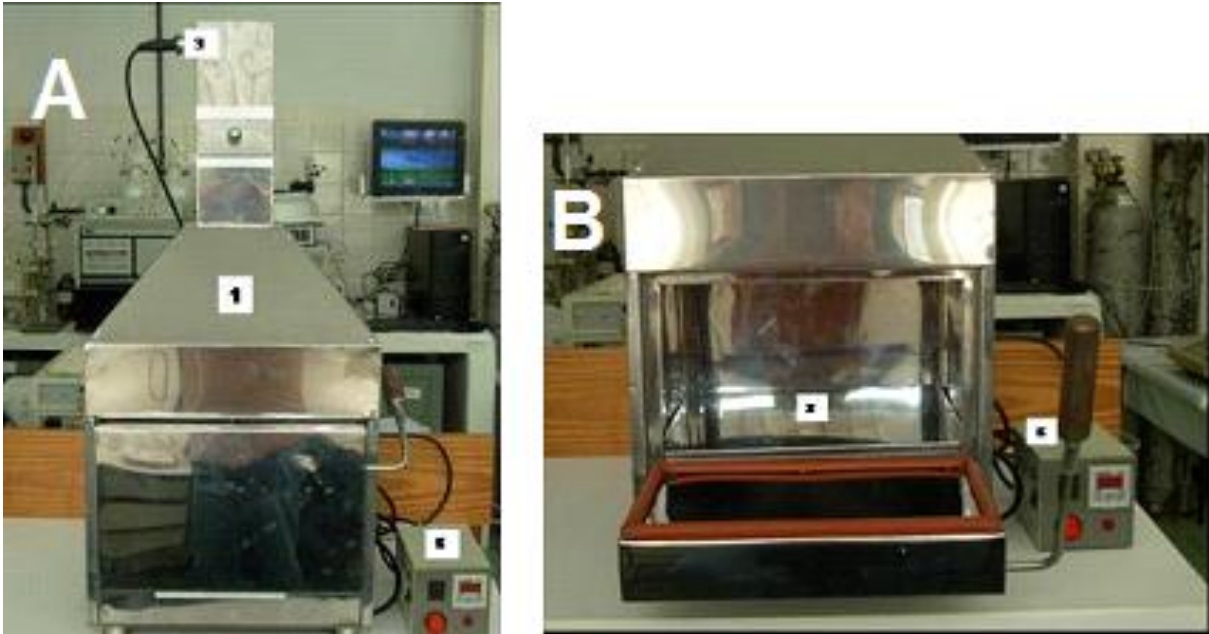


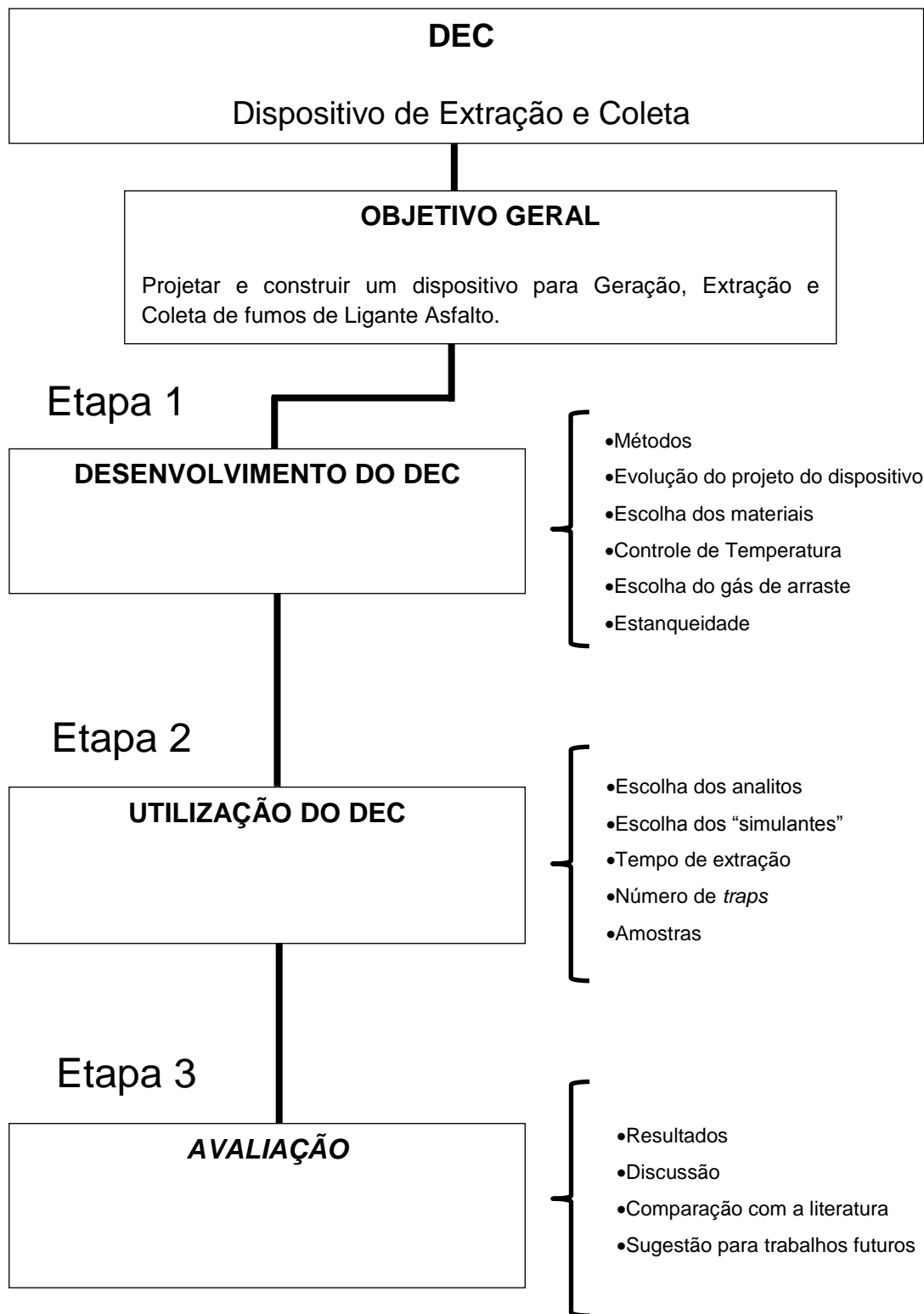
Figura 18: Forno para geração e coleta de fumos de asfalto (CRAVO et al, 2010)

O equipamento foi utilizado em estudo das emissões de oito tipos de asfaltos brasileiros, sendo todos da mesma classificação, mas obtidos de formas diferentes nas refinarias e as extrações dos fumos ocorreram em diferentes períodos de tempo, chegando a oito horas de extração. A experiência adquirida em sua construção foi importante durante o processo de desenvolvimento do novo sistema de geração e coleta de fumos apresentado no presente trabalho.

Entre os motivos para o projeto de um novo equipamento desde o início, está a verificação de que o volume morto na câmara de geração de fumos era muito grande, assim como em outros modelos estudados. A atmosfera na região de aquecimento da amostra era composta pelo ar ambiente, o que permitia a oxidação da amostra e dos fumos gerados. Embora outros autores também utilizem esta atmosfera, optou-se pela avaliação de uma atmosfera inerte no novo projeto.

Além disso, foi identificada oportunidade de melhoria no sistema de aquecimento e controle da temperatura, fator de extrema importância para o funcionamento do sistema.

3 ORGANOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO



4 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral desenvolver um dispositivo para geração de fumos de asfalto pelo aquecimento da massa de ligante asfáltico em sistema fechado. O equipamento também deve permitir a coleta destes fumos para análise.

4.1. Objetivos específicos

4.1.1 Montar um sistema para testes preliminares na geração de fumos de asfalto em ambiente isolado do ar atmosférico.

4.1.2 Com base nas informações dos testes preliminares, projetar e implementar um equipamento que possa ser operado em bancada de laboratório.

4.1.3 Testar o sistema em relação à estabilidade de temperatura de extração, estanqueidade e facilidade de manuseio.

4.1.4 Construir um sistema para coleta das espécies volatilizadas (fumos).

4.1.5 Testar a eficiência do dispositivo na análise do teor de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

4.1.6 Aplicar o sistema desenvolvido em ensaios com amostras de ligantes asfálticos e determinar o teor de HPAs nos fumos oriundos destes ligantes.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

- Vidrarias de uso comum em laboratório (béquer, erlenmeyer, balões volumétricos, balões de destilação, funis de vidro, bastões).
- Micropipetadores de 10 - 100 μ L; 100 - 1000 μ L. (Digipet e Brand).
- Membrana de Filtração de PTFE (millipore) tamanho do poro 0,45 e 0,22 μ m
- Pissetes, espátulas e pipetas Pasteur.
- Tubos e conexões em aço inox
- Tubos de cobre
- Chapas de Inox
- Moldes em madeira e concreto
- Blocos de alumínio fundido
- Tubos e conexões de PVC
- Sistema de Traps de vidro (Hialotecnia UFSM)

5.1.1 Instrumentação

- Espectrofotômetro modelo HP8453.(hewlettpackard/Agilent)
- Espectrofluorímetro modelo CaryEclipse (AgilentTechnologies)

- Espectrômetro de Massas modelo 6430 Triple Quadrupole (Agilent Technologies)
- Cromatógrafo 1260 Infinity (Agilent Technologies)
- Coluna cromatográfica Varian modelo Pursuit 3 PAH 4,6 x 100 mm e 3 µm de tamanho de partícula
- Balança analítica com precisão de 0,1 mg modelo AUY 220 (SHIMATZU).
- Sistema de purificação de água modelo Synergy UV 18,2 MΩ cm (Millipore)
- Estufa elétrica (EHRET)

5.1.2 Reagentes e Solventes

- Tolueno PA (Vetec, Brasil).
- Metanol grau HPLC (Thedia, Brasil).
- Metanol grau LC-MS (Sigma-Aldrich)
- Acetonitrila grau HPLC (Vetec, Brasil)
- Acetonitrila grau LC-MS (Sigma-Aldrich)
- Acetona PA (Vetec)
- Padrões dos HPAs (analitos deste trabalho): Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Antraceno, Fenantreno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Benzo(ghi)pireno (SUPELCO e Sigma-Aldrich)

5.1.3 Amostras

Os ensaios realizados tanto para os testes durante o desenvolvimento do equipamento, quanto na avaliação de seu funcionamento foram feitos com amostras de ligantes asfálticos fornecidos pela Petrobras/CENPES e pela Universidade Federal de Santa Maria, através do Centro de Tecnologia – Departamento de Transporte.

5.2 Métodos

5.2.1 Limpeza e preparo do material.

O material utilizado para o preparo e armazenamento das soluções, após limpeza com detergente comercial, foi deixado em contato com uma solução de Extran 2% por um período de 24 horas.

Após este período o material foi lavado com água destilada em abundância e secado em estufa a 105 °C. Entre as extrações, os componentes do equipamento que entraram em contato com a amostra ou os fumos gerados foram lavados, primeiramente com tolueno e depois com detergente neutro. A limpeza foi finalizada com acetona para remoção de algum vestígio de matéria orgânica e água destilada para remover traços das amostras ou padrões.

5.2.2 Soluções padrão.

As soluções analíticas estoque foram preparadas individualmente através da dissolução e diluição dos respectivos padrões em metanol ou acetonitrila conforme a necessidade determinada pela técnica de medida utilizada. As concentrações das soluções estoque foram definidas em função dos limites de detecção dos analitos.

Para a quantificação dos HPA por LC-MS as soluções estoque foram preparadas nas concentrações resumidas na Tabela 6 e a pela diluição dessas em metanol foi preparada a curva de calibração.

Tabela 6: Concentrações das soluções estoque dos padrões de analitos quantificados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.

HPA	Concentração da Solução (mg.L⁻¹)
Pireno	200
Benzo(a)pireno	150
Benzo(ghi)pireno	20
Dibenzo(a,h)antraceno	2720
Antraceno	1100
Benzo(b)fluoranteno	5680
Benzo(k)fluoranteno	2470
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	1200
Fenantreno	2060

Fluoreno	1760
Acenaftileno	1510
Acenafteno	1530
Naftaleno	200
Fluoranteno	2452

Para outros ensaios realizados na fase de testes do DEC, antes de aplicá-lo na extração de fumos das amostras de asfalto, foram utilizadas as soluções preparadas pela diluição das soluções estoque relacionadas na Tabela 7.

Tabela 7: Soluções de padrões de hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos utilizados nos testes do funcionamento do Dispositivo de Extração de Coleta.

HPA	Concentração da Solução (mg.L⁻¹)
Benzo(a)pireno	160
Naftaleno	260
Acenaftileno	130
Antraceno	2080
Criseno	520

O ensaio de recuperação apresentado nos resultados do trabalho, foi realizado com a utilização de uma solução de trabalho contendo uma mistura dos padrões de HPA conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Concentração da solução estoque de padrões utilizados no ensaio de recuperação na operação do DEC

HPA	Concentração da Solução (mg.mL⁻¹)
Benzo(a)pireno	11
Dibenzo(a,h)antraceno	8,6
Acenaftileno	0,5
Naftaleno	30
Fluoreno	4,38
Fenantreno	13,05

As soluções estoque foram armazenadas em recipiente de vidro âmbar revestidas com papel alumínio para minimizar o contato com a luz e mantidas em geladeira em temperatura entre 2 e 8°C para minimizar perdas de solvente das soluções.

5.2.3 Solventes

Além de água, acetona e tolueno, necessários nos processos de limpeza dos materiais ou dissolução de padrões, foram utilizado na operação do DEC os solventes acetonitrila e metanol.

Nas medidas realizadas por espectrometria de fluorescência molecular o solvente mais adotado foi acetonitrila pois neste solvente obteve-se o melhor sinal de fluorescência para os padrões determinados em relação ao metanol. Para as medidas por espectrometria de massas optou-se pelo metanol porque a ionização das espécies, essencial na espectrometria de massas, não funciona adequadamente com acetonitrila. Por outro lado, nos testes realizados por espectrofotometria de absorção molecular, tanto

o metanol quanto a acetonitrila puderam ser usados pois a intensidade do sinal de absorção foi satisfatória com os dois solventes.

5.2.4 Medidas Instrumentais

Durante o desenvolvimento do DEC foram realizadas diversas medidas instrumentais, seja para quantificar as espécies extraídas das amostras de ligante analisadas ou para ajustes do equipamento.

As espectrofotometrias de absorção e fluorescência molecular foram utilizadas em medidas qualitativas e semiquantitativas durante o desenvolvimento do DEC, nos ensaios com solventes e padrões dos HPA.

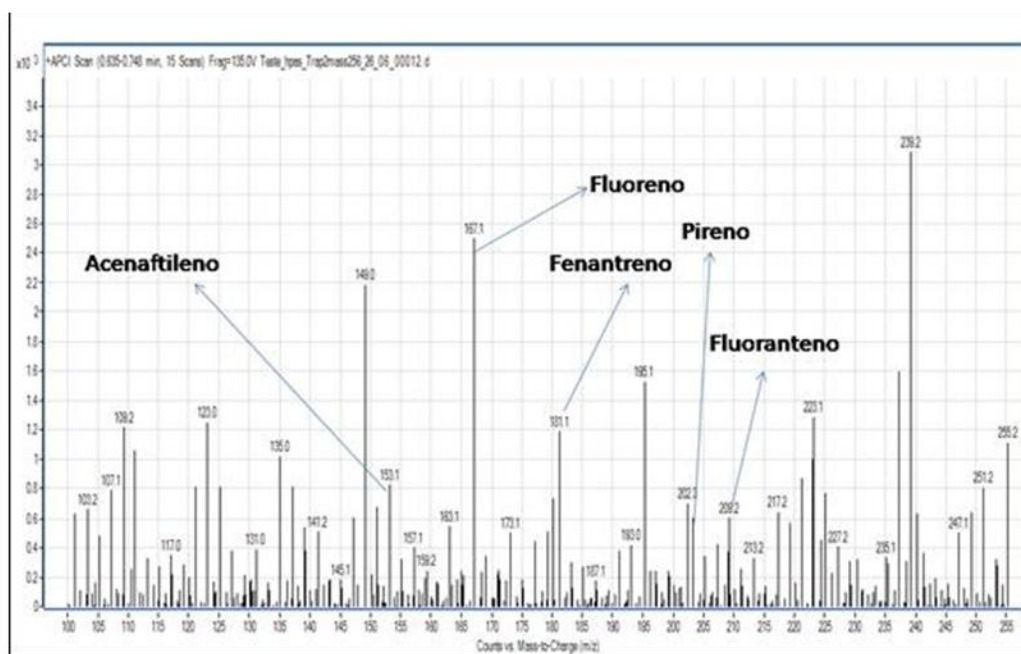
Com estas técnicas foram obtidas medidas rápidas, úteis para os ajustes no equipamento e para confirmação da eficiência deste em extrair os compostos. VU-DUC, *et al*, 2002 utilizaram a espectrometria de absorção molecular para a determinação de matéria orgânica em fumos de asfalto e também existem trabalhos publicados com a utilização de espectrometria de fluorescência molecular (NEUMEISTER *et al*, 2003) na determinação de HPAs em fumos de asfalto.

No entanto, o ligante asfáltico aquecido emite diversas outras espécies (GAUDEFROY *et al*, 2010) além dos HPA e por isso no presente trabalho optou-se pela espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida como técnica de quantificação dos HPA.

As espécies são separadas no processo cromatográfico e identificadas com segurança pelo espectrômetro de massas, dando confiabilidade aos resultados, mesmo nos trabalhos com matrizes complexas como é o caso dos extratos obtidos no DEC a partir do ligante asfáltico.

Na Figura 19 é apresentado como exemplo, o espectro de massas do extrato de uma das amostras analisadas neste trabalho e, na Figura 20 observa-se o

cromatograma gerado por uma das amostras. Foi possível identificar cinco HPAs em meio a diversos outros sinais oriundos de outras substâncias extraídas do



ligante.

Figura 19: Espectro de massas de um extrato de fumos de asfalto coletados no dispositivo desenvolvido.

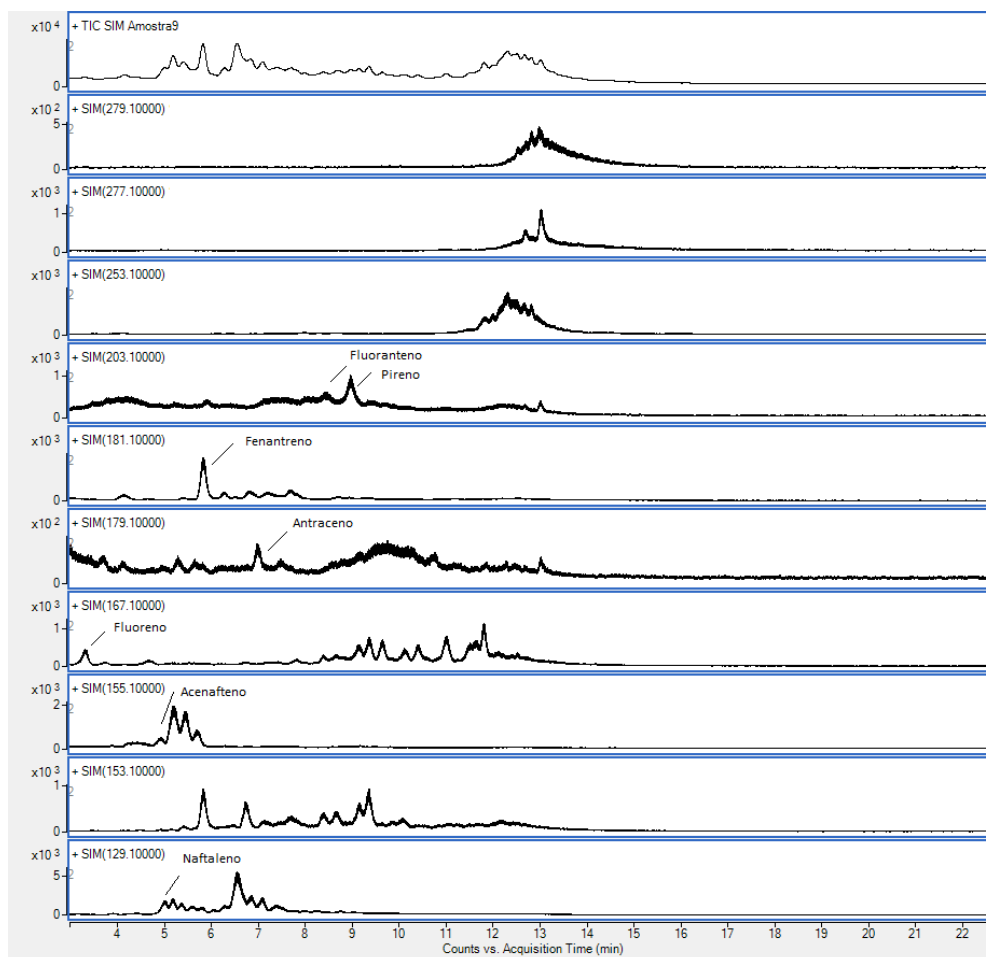


Figura 20: Cromatogramas de uma amostra de fumos coletada no dispositivo desenvolvido.

A determinação dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno, fenantreno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoreno, fluoranteno, benzo(a)pireno, pireno e benzo(ghi)pireno foi realizada através de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas. Para tal, utilizou-se o cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity, com injeção automática, acoplado ao detector de massa Agilent Technologies 6430 Triplo quadrupolo por meio de uma fonte de ionização química à pressão atmosférica (APCI).

Adotou-se a separação desenvolvida por GOBBO *et al*, 2013, a qual foi feita com o uso de uma coluna cromatográfica Varian modelo Pursuit 3 PAH 4,6 x 100 mm e 3 µm de tamanho de partícula. A eluição dos compostos foi realizada através de um gradiente que consistia inicialmente em 80% Metanol/água, em 9 minutos 90% e 9,5 minutos 100% Metanol até o final da corrida em 23 minutos, sob fluxo 0,8 ml/min e volume de injeção de 20 µL. Durante a análise cromatográfica a coluna foi mantida a 30°C e, ao final do período de análise, adotou-se um “post-time” de 7 minutos para reequilibrar o sistema nas condições iniciais do sistema. A condição otimizada de operação da fonte de ionização é a mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 : Parâmetros do espectrômetro de massas otimizados para a análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes em fumos de asfalto coletado do Dispositivo desenvolvido.

Parâmetros da fonte	Condição otimizada
Temperatura de vaporização (°C)	250
Temperatura do gás de secagem (°C)	300
Pressão do nebulizador (psi)	20
Fluxo de gás (L/min)	8
Voltagem do capilar (V)	3000
Descarga da agulha corona (µA)	10

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 32 mostra a versão final do sistema construído para a geração dos fumos e posterior coleta para análise. A construção deste modelo foi baseada nos dados levantados na literatura e principalmente na avaliação de um sistema montado para testes e nos resultados de um primeiro modelo construído. O detalhamento e discussão das etapas do trabalho, do equipamento usado para testes e dos modelos construídos até chegar-se à versão final serão apresentados neste capítulo do trabalho.

6.1 Sistema para testes preliminares

Para verificar se a proposta de um sistema fechado (isolando a amostra da atmosfera) utilizando argônio aquecido para arrastar os fumos e movimentar a amostra era viável, foi montado um sistema piloto com materiais disponíveis no laboratório. Utilizou-se para a geração dos fumos um balão de vidro com três saídas, aquecido por uma manta elétrica. Para o arraste dos fumos gerados foi utilizado argônio comum, fornecido por um cilindro de 1 m³ de capacidade no qual foi conectada uma válvula reguladora de pressão com um indicador de fluxo. O referido sistema é mostrado na Figura 21.

O argônio, assim como outros gases, sofre resfriamento no processo de expansão ao sair do cilindro. Por isso é necessário o pré-aquecimento do gás antes de sua injeção na massa de amostra. Para o aquecimento do argônio foi utilizada uma serpentina de cobre aquecida por um banho de óleo. O argônio aquecido entra no balão e borbulha na amostra. Um termômetro indica a temperatura das emissões e as espécies são carregadas pelo fluxo de argônio para dentro dos *traps* resfriados em banho de gelo. A amostra utilizada foi um CAP 50-70 fornecido pela Petrobras/CENPES.

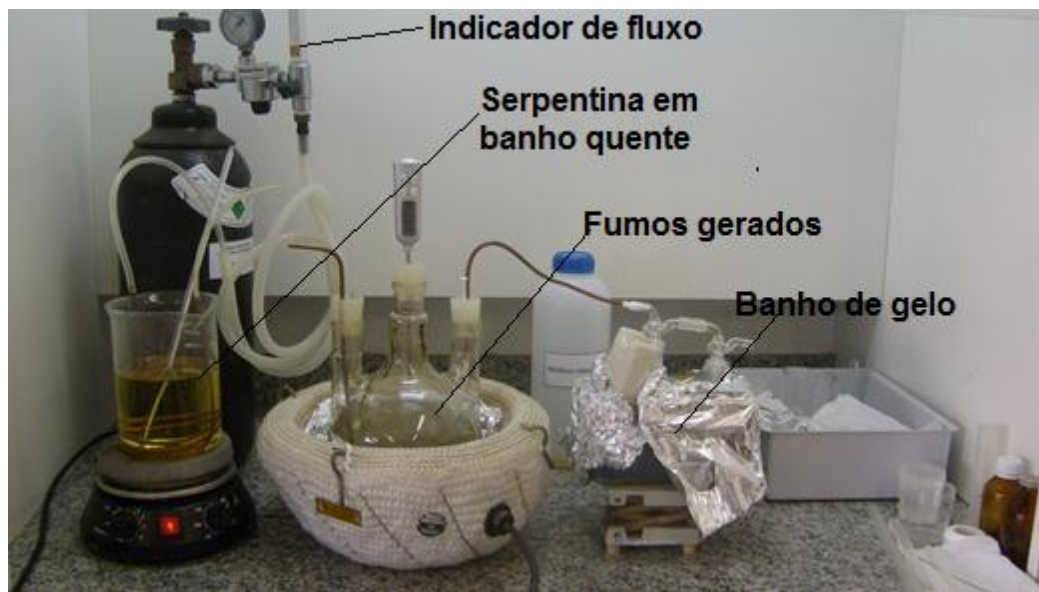


Figura 21: Sistema montado para testes preliminares de geração e coleta de fumos de asfalto

A transparência do vidro foi importante nesta etapa de testes, pois permitiu a visualização dos fumos gerados. Todavia a construção do DEC em vidro foi considerada inadequada por razões de segurança, pois haveria o risco de fratura do vidro durante a extração podendo causar acidentes. No entanto, como teste preliminar o sistema funcionou bem e dele foram tiradas informações importantes para a evolução do projeto, como o funcionamento dos *traps* frios e o borbulhamento do gás aquecido como forma de agitação contínua da amostra.

6.2 Traps

A coleta dos fumos gerados foi realizada em frascos do tipo lavador de gás (Figura 22), nominados *Traps* (do inglês armadilhas). Estes capturam os fumos gerados através do borbulhamento em solvente frio.

Antes de cada extração, os *Traps* foram lavados com tolueno para remoção de possíveis resíduos de asfalto aderidos às paredes, e depois passaram pelo processo de limpeza já descrito. Nos primeiros testes, foram utilizados *traps* conectados por

mangueira de silicone, no entanto a adesão deste material ao vidro se tornou um problema e por isso optou-se por outros frascos com conexão por juntas esmerilhadas. Nestas juntas foi utilizada uma camada de fita de vedação de teflon[®] (PTFE) para garantia de estanqueidade durante a extração e facilidade de desencaixe para a troca de solventes e coletas de alíquotas para análise.



Figura 22: Frasco lavador de gases (trap) utilizado na coleta dos fumos.

6.2.1 Resfriamento dos Traps

Para manter os *Traps* em baixas temperaturas foi construído um banho frio com tubos de PVC de 100 mm de diâmetro (Fig. 23). O fluído de refrigeração utilizado foi uma solução aquosa de etilenoglicol 1:1 que foi mantida em freezer em frascos plásticos e substituída no DEC com a frequência necessária para manter a temperatura do *Trap* abaixo de 10°C. Como pode ser visto na figura, no acoplamento dos *traps* em série foram utilizados conectores tipo Keck para melhor vedação.

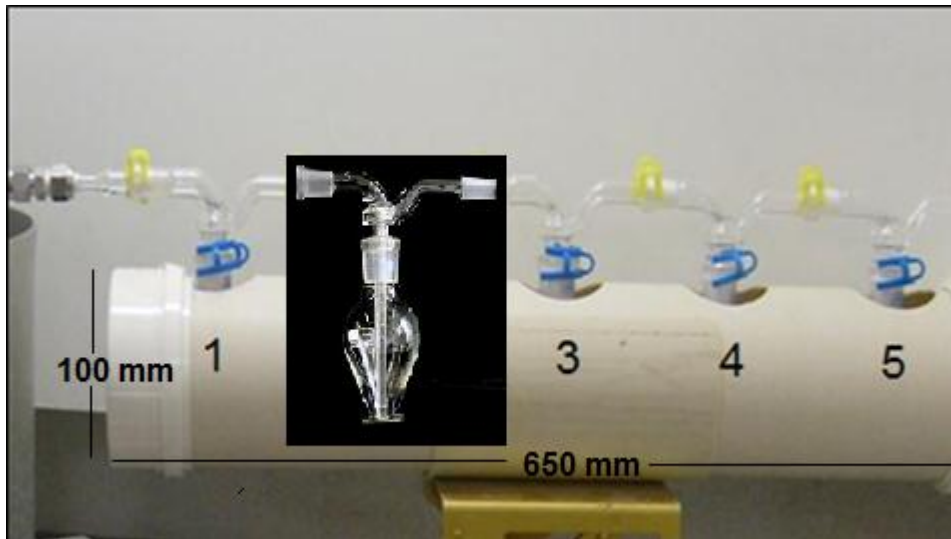


Figura 23: *Traps* em série montados em banho de resfriamento, com um dos traps em destaque.

6.3 D.EC – Modelo I

Após os testes preliminares com o sistema montado como descrito em 6.2, buscou-se a construção do primeiro modelo de DEC, que deveria atender aos seguintes critérios:

- Ser compacto o suficiente para permitir trabalhos em bancada, preferencialmente dentro de uma capela.
- Ser fechado para que todo o fumo gerado possa ser coletado.
- A amostra deve sofrer agitação constante pelo fluxo de gás argônio durante a geração e extração dos fumos.

Para atender a estes critérios, após avaliação dos modelos descritos na literatura, alguns apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho, optou-se pela construção de um sistema em aço inox com fundo cônico.

Com base nos testes preliminares, o gás passa por uma serpentina aquecida e, aquecido borbulharia na amostra, servindo tanto como gás de arraste como forma de agitação da amostra em sistema fechado.

Nos desenhos apresentados nas Figuras 24 e 25 e na fotografia mostrada na Figura 26, podem ser observados os detalhes construtivos do primeiro modelo de DEC fabricado.

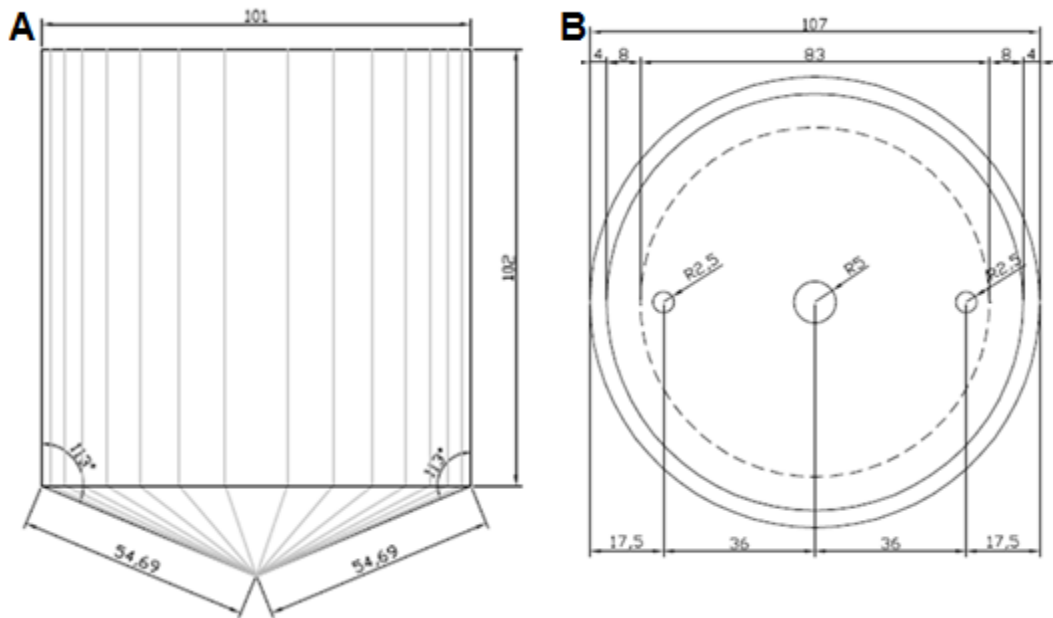


Figura 24: (A) Vista lateral do corpo cilíndrico de fundo cônico. (B) Vista superior da tampa do DEC – Modelo I. (medidas em milímetros)

O DEC – Modelo I é constituído de um corpo cilíndrico em aço inox com 101 mm de diâmetro externo e 123 mm de comprimento da borda superior ao fundo cônico (Figura 24 A). A este cilindro se encaixa uma tampa, cuja vista superior é apresentada na Figura 24 B. Além de fechar o sistema esta tampa também recebe a entrada de gás de arraste (argônio), possui saída de instrumentação (termômetro) e tubo central para saída dos fumos. A tampa construída em chapa de aço inox com 18 mm de espessura e o fechamento do dispositivo se dá pelo encaixe da tampa no cilindro e contato entre as peças por anel de vedação de borracha.

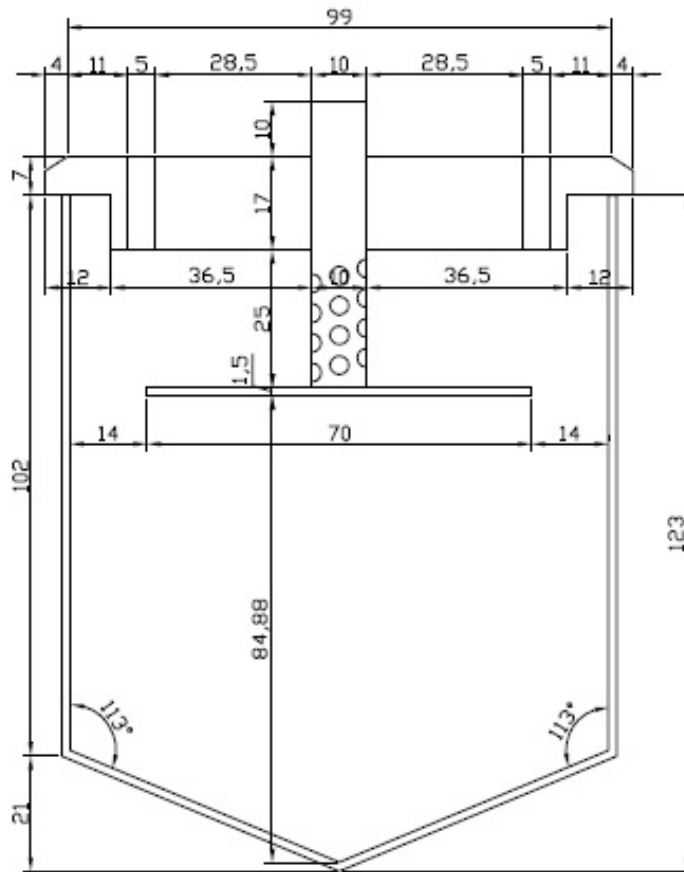


Figura 25: Vista geral e detalhes construtivos do primeiro modelo de DEC construído

Circundando o cilindro foi fixada uma serpentina, construída com tubo de cobre. Esta serpentina é conectada a uma cânula existente na tampa do sistema (Figura 26 A), que transporta o gás até o fundo cônico, para borbulhamento na amostra.

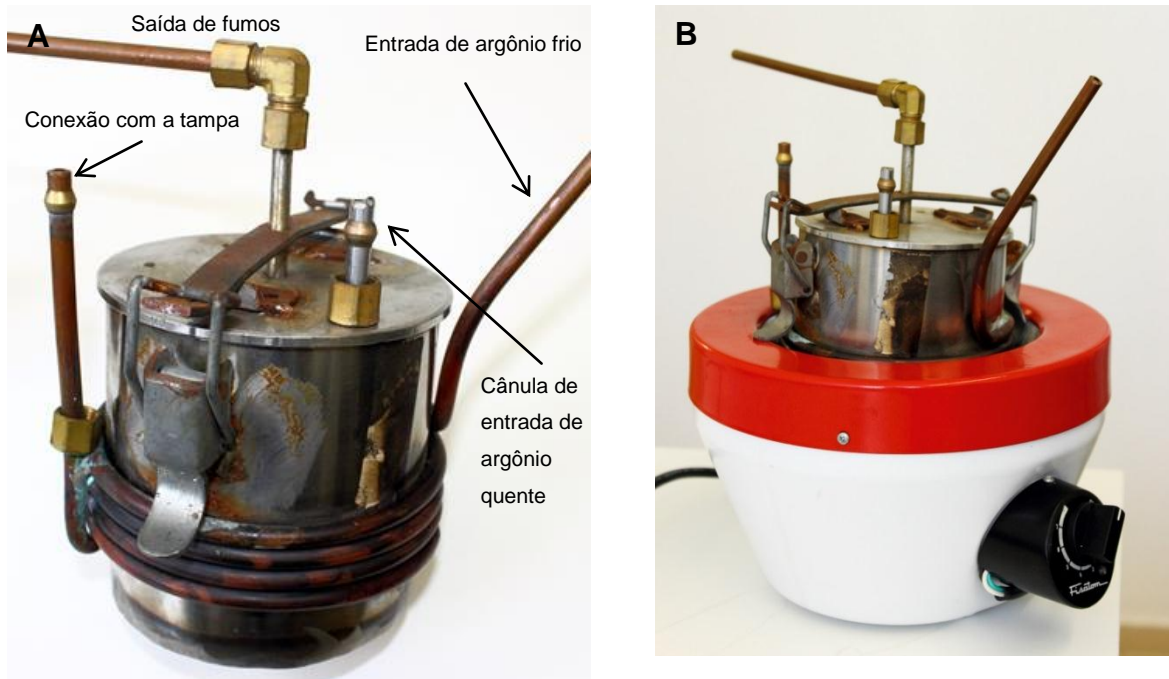


Figura 26: A) Detalhes construtivos do DEC. B) DEC inserido na manta de aquecimento.

O aquecimento do sistema foi por meio de uma manta de aquecimento conforme visualizado na Figura 26 B e, para o fechamento do sistema, foi utilizada uma trava tipo mola de pressão que pode ser vista na Figura 26A.

6.3.1 Operação e avaliação do DEC – Modelo I

Durante a operação do DEC- Modelo I, ocorreu a formação de fumos conforme os testes preliminares indicavam, porém, surgiram alguns problemas operacionais importantes.

A vedação da tampa do DEC falhou devido a diferenças de dilatação das peças que se encaixavam. Em baixas temperaturas a falha não apareceu e foi possível aplicar uma pressão de argônio de aproximadamente $1,0 \text{ kgf/cm}^2$ no teste de estanqueidade. A

resistência a esta pressão já seria suficiente já que durante as extrações, o DEC opera com a saída (último *trap*) aberta para a atmosfera.

Foram testados alguns tipos de anéis de vedação de diferentes materiais, mas nenhum funcionou adequadamente. Outro ponto fraco do modelo foi a estabilidade da temperatura. No modelo I o calor era fornecido por uma manta de aquecimento e para melhorar a estabilidade da temperatura soldou-se a serpentina ao corpo do DEC, mas isso não foi suficiente.

Ocorreram vazamentos pela tampa e, mesmo com diversos ajustes e retíficas das peças para perfeito encaixe, não foi possível a vedação plena. A hipótese sugerida é que a diferença na dilatação das peças tenha sido a causa da falha. Também ocorreram oscilações da temperatura do sistema durante o processo, e este é um fator importante na extração dos fumos. O banho de óleo utilizado no aquecimento do argônio era aquecido em chapa de aquecimento, onde o controle de temperatura é muito grosseiro, e a temperatura do óleo variava muito. Por isso foi decidido construir outro dispositivo, com foco na solução destes problemas.

6.4 DEC – Modelo II

Na segunda versão do DEC foram resolvidos os problemas ocorridos com o primeiro modelo, já descritos anteriormente, conferindo ao equipamento maior robustez e praticidade operacional. As Figuras 27 e 28 mostram os desenhos elaborados para a construção do novo DEC. A peça número 2 é o bloco de alumínio fundido, com as cavidades para encaixe de resistência elétrica, termopar para o controle desta resistência e serpentina de cobre. A peça numero 1 é a tampa, construída em aço inox, com a cavidade para inserção do termômetro de monitoramento de temperatura da amostra e saída tubular em inox com conexão para os *Traps* frios.

O borbulhamento de argônio no fundo cônico foi mantido, pois no primeiro DEC construído este recurso se mostrou eficiente para agitação contínua da amostra.

Observou-se que a bolha formada no fundo sob a amostra de ligante asfáltico, ao descrever movimento ascendente e se expandir, projeta a amostra em direção às paredes do cone. Este processo será detalhado no item 6.4.1.

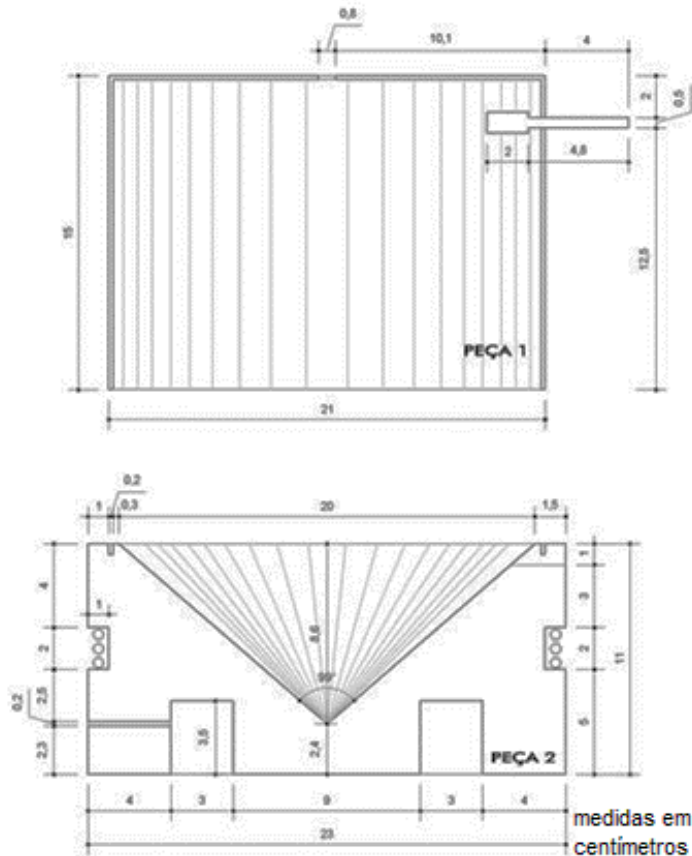


Figura 27: Vista em corte longitudinal do Dispositivo para Extração e Coleta de fumos. Modelo 2.

Para resolver o problema de oscilações de temperatura, o novo DEC foi construído a partir de um bloco de alumínio fundido, preparado a partir de um molde de concreto feito no laboratório. A massa de alumínio no bloco (Figura 29 A e B) é de aproximadamente 12 kg. Com essa massa considerável de alumínio maciço, depois de atingida as temperaturas de operação não ocorrem resfriamentos bruscos mesmo que haja pequenas variações de temperatura do laboratório, correntes de ar ou oscilações de caráter elétrico. O metal escolhido foi alumínio pela facilidade de usinagem, resistência à corrosão e excelente condutividade térmica deste material.

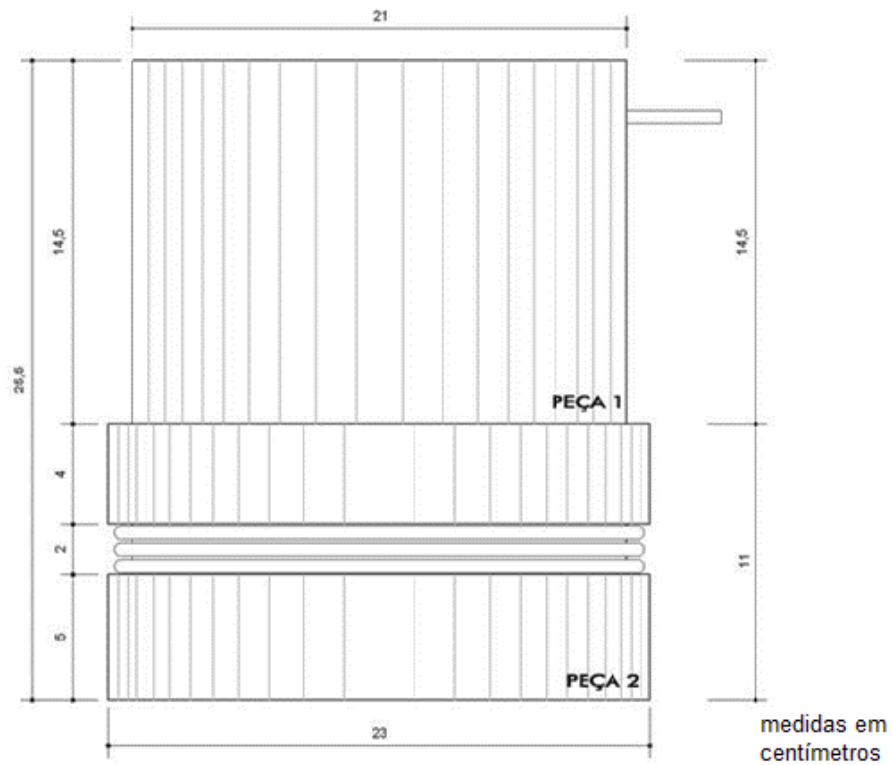


Figura 28: Vista frontal mostrando o encaixe da tampa (peça 1) no bloco de alumínio (peça 2)

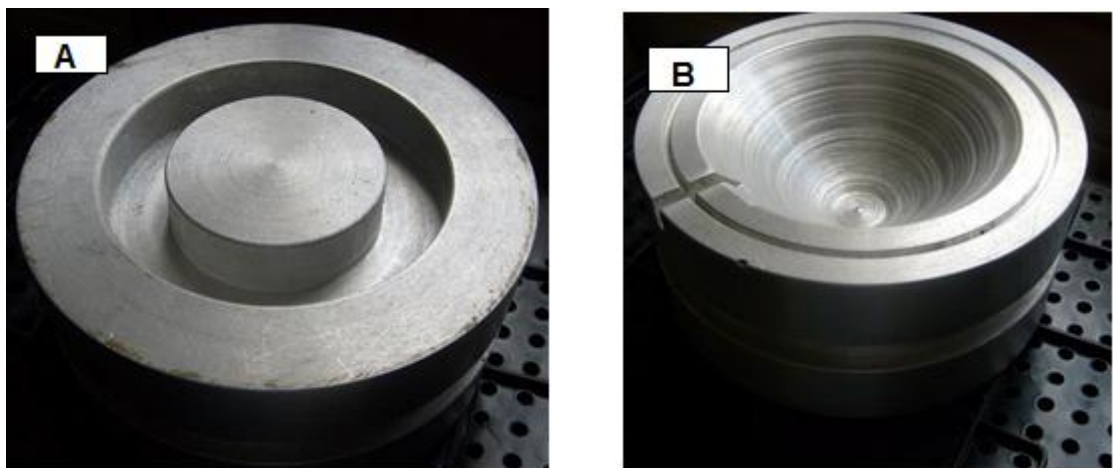


Figura 29: A) Vista do fundo do bloco de alumínio onde é encaixada a resistência elétrica. B) Vista da parte superior com fundo cônico onde é depositada a amostra.

No fundo do bloco (Figura 29 A), foi torneada uma cavidade para receber a resistência elétrica que aquece o sistema e na parte superior do bloco (Figura 29 B) foi torneada uma cavidade para o encaixe da tampa. Transversal a esta cavidade foi aberta uma ranhura, para entrada da serpentina que aquece e conduz o gás argônio até o fundo do bloco.

O aquecimento do argônio, que no modelo I era feito em banho de óleo, no modelo II se dá pela passagem por uma serpentina de aproximadamente 5 metros, construída com tubo de cobre e fixada em torno do bloco de alumínio. O gás, que sai frio do cilindro, ao percorrer a serpentina é aquecido de modo que chega ao fundo da cavidade cônica do DEC na mesma temperatura da amostra. A montagem da serpentina pode ser observada na Figura 30. O aparelho possui dois pontos de amostragem de temperatura. Um no bloco de alumínio, próximo da serpentina e outro na parte superior próximo do ponto de borbulhamento de argônio.



Figura 30: Vista da montagem da serpentina de cobre para aquecimento e condução do gás argônio no DEC.

Para suportar e distribuir uniformemente o material isolante e tornar segura a operação do DEC, o sistema de aquecimento foi montado dentro de uma estrutura de alumínio como mostrado na Figura 33 A.

Para melhorar o monitoramento e controle da temperatura, foi instalado um controlador eletrônico que recebe o sinal do termopar inserido no bloco de alumínio e realiza o ajuste atuando na resistência elétrica.

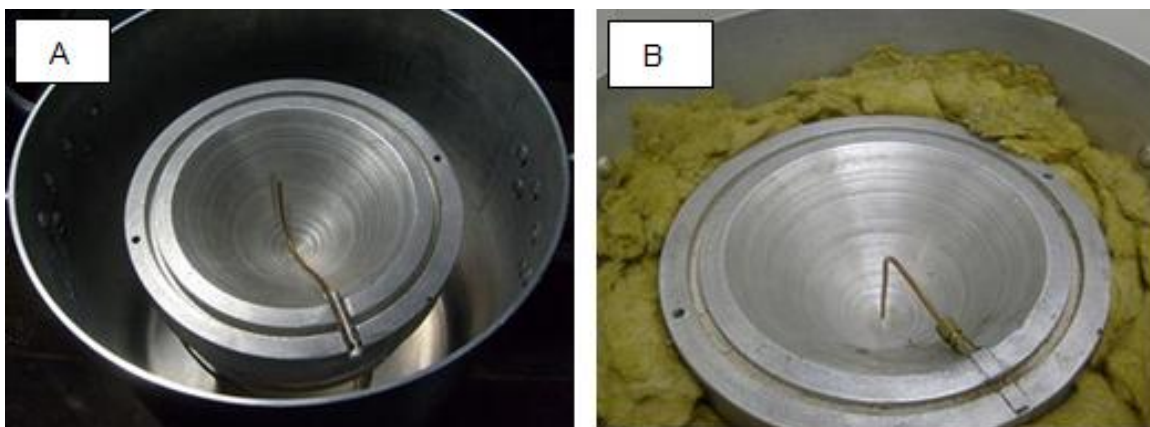


Figura 31: A) Montagem do bloco de alumínio dentro a panela. B) Instalação de isolante térmico entre o bloco e as paredes da panela.

Entre o bloco de alumínio que pode ser visto na Figura 31 A e as paredes externas existe um distância de 5 cm, a qual foi preenchida com lã de rocha (Figura 31 B). O bloco de alumínio é suspenso por 3 hastes metálicas de forma que fique afastado do fundo e este espaço também recebe uma camada de isolante térmico.

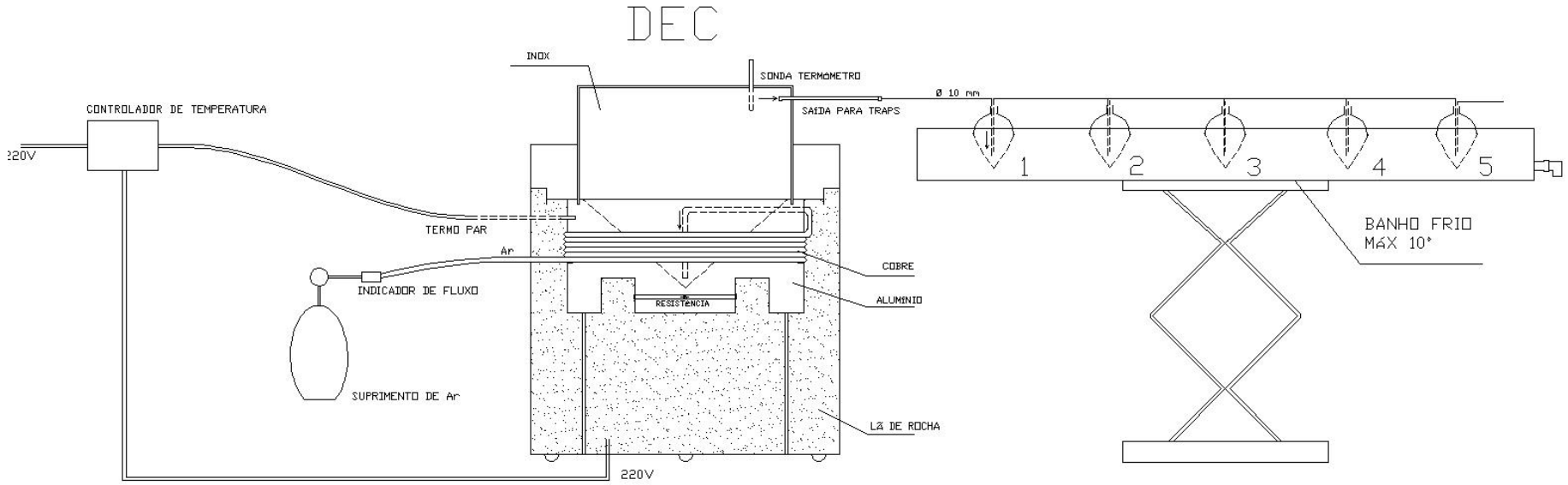


Figura 32: Representação esquemática do Dispositivo de Extração e Coleta de fumos de asfalto.

6.4.1 Operação e avaliação do DEC – Modelo II

A Figura 32 mostra um esquema do DEC (sem escala) e a Figura 33 mostra o sistema em funcionamento. O argônio sai do cilindro, passa pelo controlador de fluxo e entra na serpentina de cobre. A serpentina, protegida do ambiente pelo revestimento térmico, forma uma espiral em torno do bloco de alumínio absorvendo assim o calor. O gás é aquecido na serpentina e ao borbulhar no fundo cônico já está na mesma temperatura do bloco de alumínio.

A bolha descreve um fluxo ascendente até a interface gás-líquido, expandindo-se e deslocando a massa de amostra para as bordas do plano inclinado do cone. Isto gera uma movimentação pulsante na amostra, pois a bolha se desfaz ao chegar à superfície deixando um espaço vazio. A pressão hidrostática faz com que a amostra retorne para este espaço e o processo reinicia com o surgimento de nova bolha de argônio, mantendo a amostra em constante agitação. Os gases, vapores e particulados que saem da amostra são arrastados pelo fluxo de argônio em direção aos *traps* frios onde são coletados pela condensação e dissolução no solvente frio.

Procede-se a extração e coleta dos fumos gerados conforme a sequência descrita abaixo:

1. Uma alíquota da amostra com massa entre 80 e 130g é pesada e transferida para o DEC e a tampa é fechada.
2. Cada *Trap* é preenchido com o solvente escolhido para o ensaio.
3. O banho que acomoda a série de *Traps* é abastecido com etilenoglicol frio.
4. Os *Traps* são conectados ao DEC.
5. É iniciado o aquecimento e ajustada a temperatura de extração.
6. O fluxo de argônio é ajustado para 0,5 litros/minuto.

7. A temperatura é monitorada e o etilenoglicol do banho frio é substituído quando atinge temperaturas acima de 5°C , tolerando-se temperaturas de no máximo 10°C .

O aquecimento e o fluxo de argônio são mantidos pelo período de tempo programado para o ensaio.

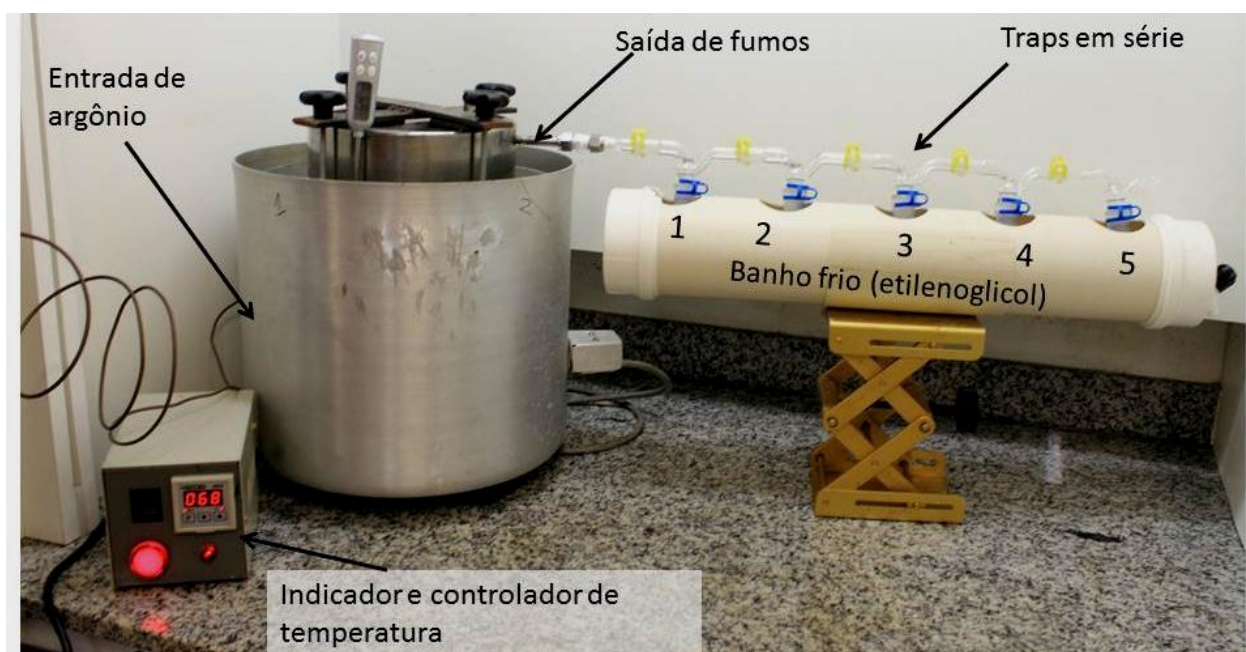


Figura 33: Vista frontal do Dispositivo de Extração e Coleta completo em funcionamento

Os primeiros ensaios conduzidos no DEC em sua versão final tiveram como objetivo avaliar se os problemas identificados no modelo I foram resolvidos. Para isso, além da faixa de temperatura em que se pretende utilizar o DEC, foram realizadas algumas extrações de fumos em temperaturas maiores, de modo a testar o sistema de aquecimento, controle de temperatura, isolamento térmico e estanqueidade em condições extremas.

No DEC – Modelo II, o sistema é construído em um único volume que contém todos os componentes, não sendo possível mergulhá-lo para localizar os vazamentos. Por isso, a forma adotada para verificar a estanqueidade foi a aplicação de um tensoativo em toda a extensão do encaixe da tampa com o bloco de alumínio.

Na cavidade onde a tampa se encaixa foi instalada uma junta do tipo utilizado em blocos de motores a combustão. A borda da tampa encosta nesta junta e é pressionada por quatro parafusos fixados ao bloco, como pode observado na Figura 29. Apesar da operação dos sistemas com a saída do último *Trap* aberta para a atmosfera, a pressão hidrostática das colunas de solventes nos *Traps*, oferece resistência à saída dos gases. Disto a importância da perfeita estanqueidade do DEC, para que não ocorram perdas gasosas. A ausência de bolhas no tensoativo aplicado no acoplamento da tampa é indicação de estanqueidade do sistema.

6.4.2 O funcionamento do DEC – Modelo II em altas temperaturas

Após colocar o sistema em operação e verificar sua estanqueidade, foram realizadas algumas extrações de fumos na temperatura de 300 °C, bem acima da faixa de temperatura de aplicação dos ligantes asfálticos na pavimentação de estradas. Nesta temperatura foram extraídos e coletados os fumos de uma amostra de ligante asfáltico tipo 50-70, apenas como teste de vedação do DEC e dos *traps*. Nesta temperatura, a extração foi bastante intensa chegando a acumular material pastoso de cor amarelada nos *traps* como mostrado na Figura 34. Por isso um ensaio foi conduzido utilizando-se cloreto de cádmio no último trap. Ocorreu precipitação de sulfeto do cádmio como sulfeto, confirmando a presença de enxofre como H₂S no trap.

Esta situação extrema mostra que nas extrações de fumos dos ligantes nas temperaturas convencionais de usinagem e aplicação das misturas asfálticas, que não

passam de 200°C, o DEC opera sem sobrecarga do sistema elétrico, o que lhe confere segurança.

A operação em temperatura mais alta mostrou ainda que o DEC pode ser utilizado para análise de outras substâncias que exijam tais temperaturas.

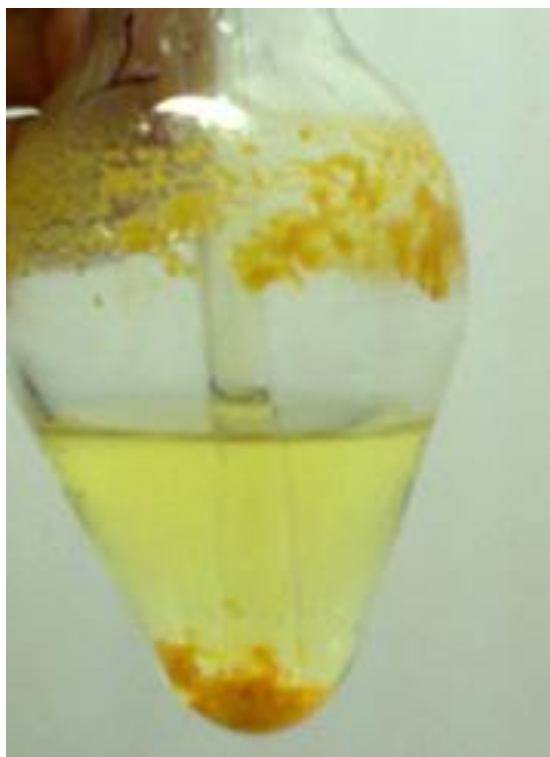


Figura 34: Material acumulado no *trap* durante extração de fumos de ligante 50-70 pen a 300°C/4 horas.

6.4.2.1 Estabilidade da temperatura durante as extrações.

Os resultados dos ensaios realizados neste trabalho e os dados bibliográficos mostram que a temperatura é fator primordial na geração de fumos de asfaltos. Por isso é essencial que o controle de temperatura do DEC funcione adequadamente.

A forma encontrada para resolver o problema de variações bruscas de temperatura que o modelo I do DEC apresentava, foi a utilização de um bloco maciço de metal aquecido por uma resistência elétrica e isolado do ambiente por material refratário, como principal componente do DEC. Para a isolação térmica foi adotada a lã de rocha, material disponível no mercado e menos agressivo que a lã de vidro.

A verificação de que o isolamento térmico e o uso do bloco de alumínio estabilizou a temperatura do DEC é mostrada na Tabela 10. Os dados da tabela mostram as leituras realizadas em dois pontos de amostragem de temperatura do DEC. O Termômetro 1 é o termopar que indica a temperatura do bloco de alumínio no ponto próximo da serpentina de aquecimento do argônio. O Termômetro 2 indica a temperatura da parte superior do bloco, próximo da saída para os *traps*.

As leituras foram realizadas durante uma hora de extração de fumos de uma amostra de ligante asfáltico, com o controlador de temperatura do DEC ajustado em 170°C. Observa-se que a variação de temperatura (Δt (°C)) tanto nos intervalos de tempo das amostragens quanto entre os termômetros nunca foi maior que dois graus Celsius e a maior diferença entre as temperaturas indicadas pelos dois termômetros foi de 1,17%. Considerando as temperaturas usuais de usinagem e aplicação das misturas asfálticas, podemos afirmar que a estabilidade de temperaturas da versão final do DEC é adequada para os ensaios com os ligantes asfálticos.

Tabela 10: Variação da temperatura do DEC durante uma hora de operação com a temperatura ajustada em 170 °C.

Leitura	Termômetro 1	Termômetro 2	ΔT (°C)	ΔT %
zero	172	170	2	-1,16
10 minutos	170	169	1	-0,58
20 minutos	170	170	0	0
30 minutos	171	169	2	-1,17
40 min	172	170	2	-1,16
50 minutos	171	170	1	-0,58
60 minutos	170	169	1	0,59

6.4.3 Definição do número de *traps* necessários.

Para definir quantos *Traps* em série seriam utilizados nas extrações para coleta de todo o HPA do fumo extraído, foram conduzidos dois ensaios de extração de HPA a partir de água adicionada ao DEC.

No primeiro teste com esta finalidade foi avaliada a extração do acenaftileno da água. Para isso, o DEC recebeu 100 mL de solução aquosa de acenaftileno 41,28 mg/L, os *traps* foram preenchidos com metanol e foi realizada a extração com o DEC operando em 80°C. por uma hora. Os *traps* foram desconectados e foram recolhidas alíquotas para análise. Na hipótese de extração total do HPA adicionado ao DEC, a soma das massas de HPA absorvidas nos *Traps* deveria ser igual à massa adicionada ao DEC.

O acenaftileno extraído foi quantificado por espectrofotometria de absorção molecular em 229 nm, comprimento de onda definido após a obtenção do espectro da solução padrão de acenaftileno em metanol. O espectrofotômetro foi calibrado com soluções padrão de acenaftileno em metanol nas concentrações 0,65; 1,30; 2,60; 5,20; 13,0 mg/L, preparadas pela diluição de solução estoque de acenaftileno 130 mg/L em metanol.

A correlação linear obtida para a curva de calibração foi de $R^2 = 0.985$. Os resultados da recuperação do padrão nos *Traps* são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados obtidos para a quantificação por espectrofotometria de absorção molecular do acenaftileno extraído de solução aquosa a 80°C.

Concentração de acenaftileno no DEC no início da extração = 41,28 mg/L		
<i>Trap</i>	Concentração de acenaftileno medida nos <i>traps</i> após a extração (mg/L)	Porcentagem correspondente da concentração inicial no DEC
<i>Trap 1</i>	14,62	35,42%
<i>Trap 2</i>	0,29	1,19%
<i>Trap 3</i>	0,022	0,05%
<i>Trap 4</i>	nd	-
<i>Trap 5</i>	nd	-

A temperatura de ebulição do acenaftileno é 280°C, no entanto 35,42% do acenaftileno adicionado ao DEC foram extraídos com uma hora de operação a 80°C, como mostram os dados apresentados na Tabela 11. O percentual extraído é alto considerando que nesta temperatura o acenaftileno não está na fase gasosa. Sugere-se que este HPA tenha sido arrastado na forma de aerossol, pois esta é uma das formas de transporte destas espécies no ambiente (BINET *et al*, 2002, BOINNET *et al*, 2000 KRIECH *et al*, 1999).

Em outro ensaio, cujos gráficos gerados são mostrados na Figura 35, foi realizada a extração do benzo(a)pireno da água, também com a finalidade de verificar quantos *traps* frios seriam necessários para a coleta dos HPA.

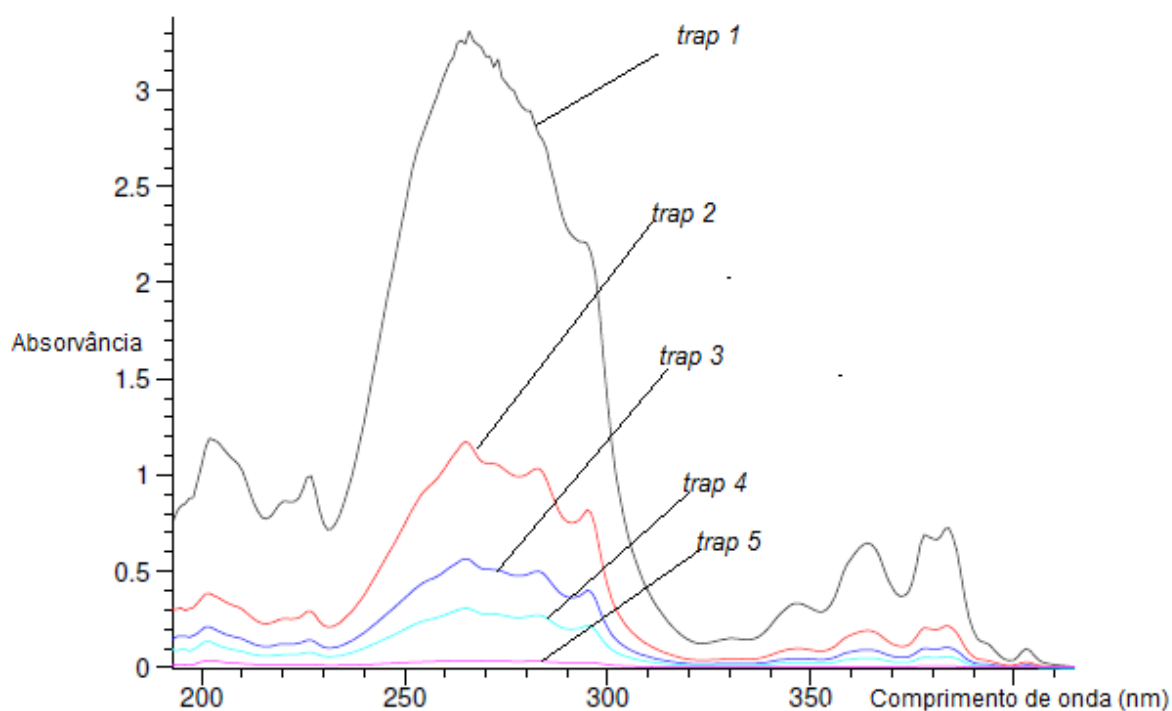


Figura 35: Espectro de absorção molecular do extrato nos cinco traps contendo metanol após extração do benzo(a)pireno da água.

Para este ensaio, 1 mL de solução 160 mg/L de benzo(a)pireno em metanol foi diluída a 100 mL com água destilada e colocada no DEC. Procedeu-se a operação do sistema a 80°C por 4 horas e então foi coletada uma alíquota de cada *trap* para registro do espectro de absorção molecular. Esta temperatura foi adotada para não se aproximar da temperatura de ebulição da água, o que causaria a secagem da mistura no DEC.

A Figura 35 mostra os espectros de cada *trap*. É importante ressaltar que os sinais mostrados na figura estão isentos da interferência da matriz por tratar-se de um ensaio envolvendo apenas padrões e solventes e não foi realizada a quantificação do benzo(a)pireno pois o objetivo era apenas verificar se aparecia sinal deste analito em todos os traps e com que intensidade isso ocorria.

No entanto, nos extratos de fumos de amostras de ligantes, onde as concentrações de HPA são menores e existe interferentes, o último *trap* a apresentar

sinal analítico útil na maioria das vezes, é o terceiro *trap*. Por isso foi adotada a rotina de utilização de cinco *traps* em cada extração de modo a garantir a total coleta dos HPA. Por outro lado, o sistema permite o acoplamento de outros *traps* em série se for necessário.

6.4.4 Tempo de extração

O tempo que a amostra permanece sob aquecimento influencia nas quantidades de fumos coletadas. Conforme demonstrado por GAUDEFROY *et al*, 2010 HUGENER *et al*, 2010, as emissões são mais intensas no início do processo de aquecimento e decaem ao longo do tempo.

No projeto anterior do grupo de pesquisas no qual este trabalho está inserido, o equipamento apresentado na Figura 18 foi operado em diferentes intervalos de tempo, chegando a um máximo de oito horas, baseando-se para isso no tempo estimado de exposição de um trabalhador que permanecesse um dia de trabalho em contato com as emissões de fumos.

No caso do ligante utilizado em pavimentação, que representa a maior parte do asfalto consumido no mundo, o ideal seria que o tempo e temperatura de amostragem dos fumos fossem definidos em função dos processos conduzidos nas usinas de asfalto. Porém no presente trabalho optou-se por um intervalo de tempo pré-definido, considerando que os HPA apresentam comportamentos diferentes em relação ao tempo de extração a que a amostra é submetida (HUGENER *et al*, 2010).

Para isso, foi realizado um ensaio que consistiu em adicionar uma massa de HPA (neste caso o benzo(a)pireno) ao DEC e proceder a extração monitorando as emissões coletadas ao longo do tempo. O objetivo deste ensaio foi verificar se haveria um intervalo de tempo no qual todo o HPA de uma mistura inserida no DEC seria extraída pelo arraste com argônio aquecido.

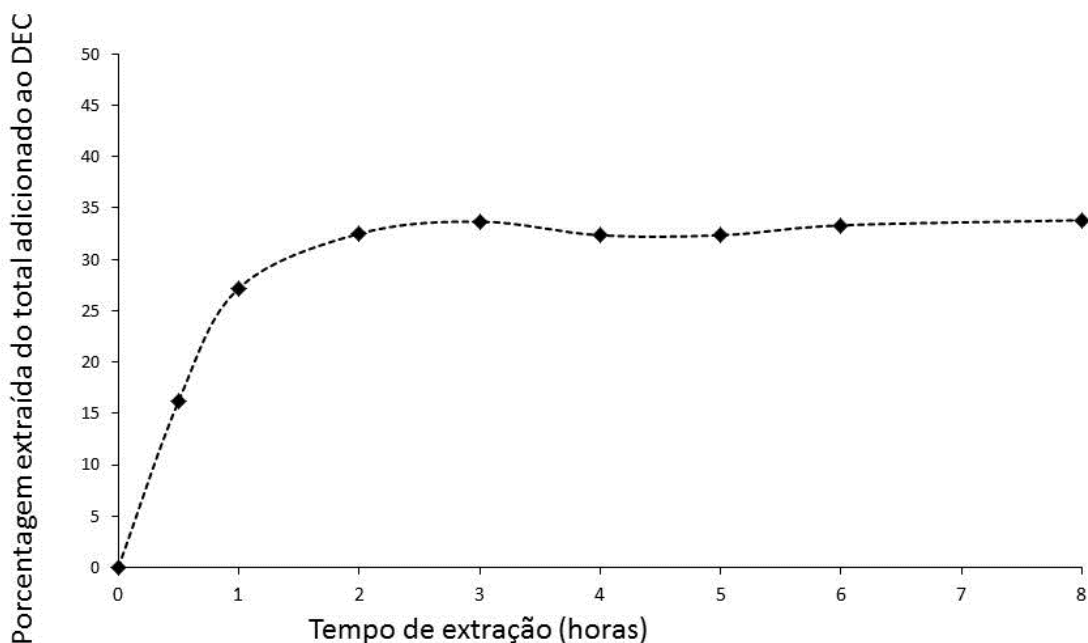


Figura 36: Total extraído em relação ao tempo de extração do benzo(a)pireno da água a 80°C.

A Figura 36 apresenta o comportamento do benzo(a)pireno adicionado à água no processo de extração do DEC. Durante a operação foram coletadas alíquotas do primeiro *Trap* em intervalos de 60 minutos e mantidas as extrações por 8 horas.

O comportamento do benzo(a)pireno adicionado à água no processo de extração do DEC durante oito horas foi avaliado em busca de informações que pudessem definir quanto tempo seria adotado em cada extração.

No gráfico apresentado na Figura 36 é possível observar que o processo é mais intenso nas primeiras duas horas e diminui gradativamente atingindo um estágio estacionário no qual a quantidade de HPA medida no *trap* praticamente não se altera. Essa depleção do sinal do analito após as primeiras duas horas também foi observada por HUGENER *et al*, 2010, em relação ao naftaleno.

Nos dados bibliográficos existentes é possível encontrar referências a coletas parciais das emissões, simulando assim a inalação dos fumos. Porém no DEC a coleta

é total, pois toda a massa de fumos gerada passa pelos coletores. Assim não existe um parâmetro de comparação dos tempos de extração e por isso optou-se pelo tempo de 4 horas para cada extração, ficando no intervalo de tempo que o ensaio com o benzo(a)pireno apresentou estabilidade como mostrado na Figura 36.

6.4.5 Extrações de HPA a partir de outros solventes

Durante praticamente todo o tempo de duração do trabalho, se buscou encontrar um material, substância ou mistura, que pudesse ser utilizado no lugar do ligante nos ensaios para verificação de eficiência da extração. O ideal seria um material com viscosidade semelhante à do ligante asfáltico e composição química similar, mas isento de HPA. No entanto, tal material não existe ou não foi encontrado.

Como todo ligante asfáltico possui algum teor de HPA, um “branco analítico” também foi inviável. Outras substâncias, para serem usadas em substituição ao asfalto nos ensaios com padrões de HPAs, simulando a matriz asfáltica, precisam atender a alguns requisitos: Devem resistir ao aquecimento até as faixas de temperatura de usinagem e aplicação do asfalto sem degradação. Não podem liberar vapores ou gases inflamáveis ou explosivos nestas temperaturas e não devem liberar, pelo menos em grande quantidade, espécies que interfiram irreversivelmente nas medidas instrumentais.

Assim, os ensaios com água, embora sejam realizados em temperaturas baixas em relação àquelas da aplicação do ligante asfáltico, permitiram observar o comportamento do DEC e também dos HPA. Ficou evidenciado que a presença de HPA nas emissões em fase vapor pode ocorrer mesmo em temperaturas abaixo dos pontos de ebulição destas espécies.

Os outros hidrocarbonetos utilizados para testar o DEC foram o naftaleno, o antraceno e o criseno, compostos com 2, 3 e 4 anéis condensados em suas estruturas, respectivamente. Como possuem diferenças grandes em suas massas moleculares, suas temperaturas de ebulição também estão distantes e esta propriedade é importante no processo em estudo. Como pode ser visto na Tabela 4, entre o naftaleno e o antraceno, existe uma diferença de 124,1 °C nas temperaturas de ebulição. Já a temperatura de ebulição do criseno é 106 °C maior que a do antraceno. As pressões de vapor também são características importantes e o naftaleno é o HPA com a maior pressão de vapor entre as espécies estudadas.

Os resultados das extrações dos padrões destes HPAs no DEC são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Porcentagem de HPA extraída do total adicionado ao DEC em água e etilenoglicol

HPA adicionado	Substância usada como simulante e temperatura de extração	
	água a 80°C	etilenoglicol a 120°C
	Porcentagem extraída da quantidade adicionada ao DEC	
Naftaleno	-----	-----
Antraceno	43%	61%
Criseno	28%	66%

Comparando as temperaturas mostradas nesta tabela, observa-se que o aumento da temperatura gera maior emissão do HPA, mesmo não estando na temperatura de ebulição dos HPAs. No entanto, os resultados do ensaio para o naftaleno apresentaram valores muito baixos e não se reproduziam nas repetições realizadas, por isso não foram inseridos na tabela. Todavia, pode-se imaginar que este

comportamento possa ser real para esta espécie, haja vista que sua pressão de vapor é a mais alta dentre os HPAs e os fenômenos de sublimação deste hidrocarboneto são conhecidos e esperados.

HUGENER *et al*, 2010, relatam comportamento diferente do naftaleno em comparação com outros HPA. Conforme KRIECH *et al*, 2007, as recuperações na medidas do naftaleno podem ser pequenas e muito variáveis. Nota-se uma diferença grande entre os percentuais extraídos de cada espécie, no entanto, as diferenças entre as propriedades físico-químicas como solubilidade em água, coeficiente de partição Octanol/água entre outras, sugere que os resultados encontrados aqui são aceitáveis. Além disso, nestes ensaios houve a confirmação de que quanto maior for a temperatura, maior será a emissão de HPA.

A utilização de água e etilenoglicol permitiu afirmar que o DEC funciona adequadamente ao propósito do trabalho, todavia outras substâncias como xileno e óleo mineral foram testadas em substituição ao ligante, mas estas substâncias geram emissões que interferem muito nas medidas e por isso os resultados não foram satisfatórios.

6.4.6 Ensaio de recuperação

Todas as medidas realizadas para quantificação dos HPAs nos ensaios apresentados a partir desta etapa do trabalho foram realizadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), como descrito em 5.2.4.

Como já relatado, não foi possível encontrar até o presente momento, um material que pudesse ser utilizado como branco analítico, por isso o ensaio de recuperação de padrões foi realizado com uma amostra de ligante. A adição de padrão nestas amostras apresenta dificuldades consideráveis. Sendo sólido ou muito viscoso à temperatura ambiente, o ligante não permite homogeneização e qualquer material adicionado à matriz nestas condições permanece na superfície. O aquecimento da

amostra diminui a viscosidade torna o ligante fluído, mas essa operação é demorada e causa o envelhecimento da amostra, além disso, as espécies mais voláteis como o naftaleno são perdidas ao serem adicionadas à massa quente de ligante.

Por isso, para o ensaio de recuperação realizado, primeiramente uma amostra de ligante tipo CAP 50-70 passou pelo processo de extração no DEC a 170°C e o metanol dos *traps* frios foi coletado para análise e os resultados são apresentados na Tabela 13 (resultado na amostra sem adição). Depois, após o resfriamento da amostra até 80°C, foram adicionados 10 mL de solução contendo alguns dos HPA em estudo a massa total das espécies adicionadas é informada na tabela (massa adicionada). O DEC foi fechado imediatamente e procedeu-se uma nova extração. O metanol dos *traps* foi coletado e analisado e os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados do ensaio de recuperação de padrões da HPA adicionados a uma amostra de ligante asfáltico.

HPA	Massa adicionada (mg)	Resultado na amostra sem adição (mg)	Resultado na amostra com adição (mg)	Recuperação %
Benzo(a)pireno	110	24,20	150,19	114,5
Dibenzo(a,h) antraceno	86	19,10	71,80	61,4
Acenaftileno	5	0,05	6,07	121,4
Naftaleno	-	-	-	-
Fluoreno	43,8	0,015	0,09	0,17
fenantreno	130,5	16,6	418	307

Os valores aceitáveis para os resultados de ensaios de recuperação dependem principalmente da faixa de concentração da espécie na matriz. Por exemplo, para uma espécie presente na matriz numa concentração em torno de 10 mg/kg, é satisfatório um ensaio de recuperação cujo resultado fique entre 80 e 110%. Para menores concentrações esta faixa se expande e uma recuperação de 60% pode ser considerada adequada para um analito que esteja numa concentração em torno de 0,01 mg/kg (BRITO et al, 2003)

Portanto, observando os dados da na Tabela 13, podemos dizer que os resultados de recuperação dos padrões de benzo(a)pireno e acenafileno são aceitáveis e mesmo a recuperação do dibenzo(a,h)antraceno pode ser considerada razoável devido às dificuldades na realização da adição do padrão.

O naftaleno novamente apresentou comportamento muito diferente e os resultados foram desprezados. Para fluoreno e fenantreno os resultados foram opostos, enquanto o fluoreno praticamente desapareceu, talvez por ter sido adicionado na amostra quente, a recuperação do fenantreno foi acima de 300%, valor muito alto.

A hipótese de formação fenantreno dentro do DEC embora não seja muito razoável levando-se em conta apenas os mecanismos propostos para a formação de HPA (Figura 8), que a princípio envolvem maiores quantidades de energia do que o sistema fornece durante as extrações, parece indicar que há algum outro fator que conduz a produção desta espécie no curso das medidas. Contudo, não há ainda informação disponível para explicar este comportamento

6.4.7 Avaliação dos resultados obtidos no DEC em comparação com outros geradores de fumos.

O equipamento desenvolvido neste trabalho possui diferenças significativas em relação a outros divulgados na literatura e por isso talvez uma comparação direta não seja uma forma adequada de avaliação, no entanto, até que sejam reunidas informações que orientem esta decisão, a busca por similaridades ou diferenças do DEC para outras formas de geração e coleta de fumos será adotada pelo grupo de pesquisa.

Os equipamentos descritos em trabalhos disponíveis na literatura como EKSTRÖM *et al*, 2001; KRIECH *et al*, 1999; McARTHUR *et al*, 1999; BONNET *et al*, 2000; WANG *et al*, 2001; BINNET, 2002,; PREISS *et al*, 2006, POHLMANN *et al*, 2006 coletam a amostra de fumos em câmaras de exposição com injeção de ar atmosférico que compõe a mistura que forma os condensados dos fumos coletados.

No presente trabalho o equipamento opera com injeção de argônio e ausência de ar atmosférico, o que previne riscos de combustão dos componentes pela ausência do comburente e principalmente, não contribui para a oxidação da amostra durante o processo. O DEC também possui menores dimensões que os modelos descritos na literatura, o que se torna uma vantagem nos trabalhos em bancada de laboratório.

A comparação das massas de amostra utilizadas na geração de fumos, embora do ponto de vista analítico seja uma informação importante, não parece viável considerando que nos trabalhos publicados existem relatos de uso de algumas dezenas de gramas até algumas centenas de quilogramas, o que já justificaria grandes diferenças nos resultados principalmente em termos de limites de quantificação. Todavia, cabe informar que o DEC operou com massas de amostras entre 90 g e 140 g.

Os dados da Tabela 14 tem o intuito de mostrar que o DEC é capaz de operar na extração de HPA dentro da faixa de concentração encontrada para estas espécies em amostras de asfalto nas últimas décadas. No entanto a comparação entre os resultados não é possível, pois se tratam de amostras obtidas em épocas e origens muito diferentes, além disso, para uma comparação adequada de resultados, as extrações das espécies teriam que ser obtidas em condições similares de temperatura e massa de amostra

O critério de escolhas dos dados apresentados na tabela foi o tipo de ligante analisado. Todas as amostras que geraram os dados da Tabela 14, incluído as tratadas no DEC são ligantes utilizados em pavimentação. Os resultados de outros trabalhos consultados na pesquisa bibliográfica deste trabalho poderiam ser inseridos neste comparativo, porém se optou por colocar aqui apenas aqueles que expressaram seus resultados relacionando a massa de HPA medida em relação à massa de ligante analisada, pois é mais comum encontrar nos trabalhos publicados a expressão dos resultados relacionando a massa de HPA coletada em relação ao volume de gases que passaram nos coletores.

Tabela 14: Comparativo entre intervalos de concentrações de HPAs referenciados na literatura e valores encontrados neste trabalho.

HPA	DEC	NIOSH	Concawe,	Schreiner,
	2015	2000	1992	2011
	mg/kg			
naftaleno	ND– 19,376	0,11 – 1,47	NR	NR
acenaftileno	0,06 – 0,214	0,02 - 0,17	NR	NR
acenafteno	ND – 3,93	0,09 – 0,29	NR	NR
fluoreno	0,08 – 5,41	0,21 – 2,10	NR	NR
Fenantreno	ND – 0,08	0,57 – 10,75	0,4 – 7,3	0,3 – 7,3
antraceno	ND – 0,03	0,05 – 1,99	ND – 0,3	ND – 0,3
Fluoranteno	0,43 - 1,37	0,21 – 2,96	ND - 2,0	ND – 2,0
Pireno	ND – 0,009	0,63 – 5,08	0,3 – 8,3	0,2 – 8,3
Benzo(a)antraceno	NA	1,11 – 6,22	ND - 2,1	ND – 2,1
Criseno	NA	0,53 – 6,24	<0,1 – 3,9	<0,1 – 8,9
Benzo(b)fluoranteno	0,68 – 1,92	NR	ND – 0,2	ND – 0,2
Benzo(k)fluoranteno	0,02 – 0,08	NR	NR	ND – 0,2
Benzo(a)pireno	ND – 0,02	1,20 – 2,74	ND – 2,5	ND – 2,5
Dibenzo(a,h)antraceno	0,004 – 0,084	0,83 – 2,48	NR	NR
Benzo(ghi)perileno	ND – 0,004	2,31 – 5,18	<0,1 – 4,6	<0,1 – 4,6
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 – 0,039	0,43 – 1,28	ND - <0,1	ND - <0,1

NR=Não reportado; ND=Não Determinado (<limite de detecção do método); NA=Não analisado

Concawe, 1992 e Schreiner, 2011 não relataram resultados para Naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno. Na comparação com NIOSH/BUTLER et al, 2000 observamos grande diferença no resultado máximo para o naftaleno, pois o DEC aparentemente extraiu quantidade muito maior deste HPA, todavia como já relatado, a medida do naftaleno pode apresentar grandes desvios. Em relação ao acenaftileno os

resultados do DEC e de NIOSH são muito semelhantes. A coleta do acenafteno e fluoreno no DEC também apresentou resultados maiores.

Os resultados para fenantreno, antraceno, pireno, criseno, benzo(a)pireno benzo(ghi)perileno obtidos nas extrações com o DEC foram bem menores que os obtidos nos outros trabalhos comparados e os valores encontrados para benzo(k)fluoranteno nos ensaios com o DEC são muito semelhantes aos encontrados por SCHREINER, 2011. Os outros trabalhos não relataram resultados para este analito.

6.4.8 Aplicação do DEC na extração de HPA de ligantes comercializados no Brasil.

A Tabela 15 mostra resultados obtidos na determinação dos HPAs em diversas amostras de ligantes asfálticos comercializados no Brasil. Para estas amostras o DEC foi operado por cinco horas. Este tempo extra de uma hora em relação ao definido anteriormente foi uma decisão em função da rotina laboratorial para que o DEC não fosse totalmente resfriado entre uma amostra e outra e não por causa da quantidade de HPA extraída e a temperatura de 175° foi definida por ser comumente utilizada na usinagem e asfalto.

Os dados mostram que o Acenafteno e o Fluoreno são os HPAs mais abundantes nas amostras analisadas e o pireno aparece em apenas três amostras. Estes dados confirmam que as amostras são de origens diferentes. As letras A a N na Tabela 15 foram utilizadas em substituição ao código numérico de identificação das amostras, apenas a fim de compactar a tabela.

Tabela 15: Teor de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos determinados em amostras de ligantes asfálticos brasileiros.

HPA	Quantidade extraída em 5 horas (mg/kg)													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Fluoreno	0,76	0,85	5,41	1,73	0,93	0,57	1,50	1,99	1,40	-	1,06	0,87	0,08	1,69
Acenafteno	0,10	0,83	0,33	-	0,26	0,15	0,11	0,39	0,37	0,39	0,22	0,14	0,25	0,44
Fenantreno	-	-	0,02	0,02	-	-	0,01	0,06	-	-	0,02	0,02	-	0,09
Antraceno	-	-	0,10	-	0,05	-	0,03	0,01	-	0,03	0,02	0,03	0,05	-
Pireno	-	-	0,03	0,01	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno	-	0,43	0,71	-	0,63	1,12	-	0,63	0,65	0,43	0,60	0,54	0,66	-

Na Tabela 16 são apresentados os resultados de um ensaio comparativo das extrações de duas alíquotas de uma mesma amostra de ligante asfáltico (CAP 50/70) com o DEC operando em duas temperaturas diferentes.

Os parâmetros de temperatura utilizados nesta extração representam as temperaturas de usinagem e aplicação da mistura asfáltica, ou seja, a 151°C o ligante foi misturado aos outros componentes da mistura asfáltica a ser utilizada na pavimentação e 137°C é a temperatura na qual a mistura é aplicada na estrada.

Tabela 16: Teor de HPA (mg/kg) medidos nas extrações em duas temperatura.

HPA	137 °C	151 °C
Naftaleno	1,75	2,63
Acenafteno	3,39	3,93
Fluoreno	0,24	0,59
Antraceno	<LOQ	0,03
Fenantreno	<LOQ	0,08
Fluoranteno	1,37	31,9
Pireno	0,05	0,08
Benzo(b)Fluoranteno	0,68	1,92
LOQ (Limite de Quantificação):	Antraceno = 0,0056 mg/l	Fenantreno = 0,0044 mg/l

Os resultados mostram que os fumos gerados pela amostra analisada possuem teores mais elevados de naftaleno, acenafteno e fluoranteno e as emissões são mais intensas na temperatura de usinagem (151°C) do que na temperatura de aplicação da mistura na estrada. No entanto, como nos ensaios anteriores ocorreram problemas com a determinação do naftaleno e por isso os resultados para este analito podem apresentar erros elevados.

7 CONCLUSÕES

Considerando as dificuldades oferecidas pela matriz, relacionadas principalmente à sua alta viscosidade e grandes variações de composição entre as amostras de um mesmo tipo de ligante, os resultados obtidos no trabalho são satisfatórios.

O DEC mostrou eficiência na extração das espécies voláteis geradas nas temperaturas ensaiadas e o sistema de *Traps* frios funcionou e pode ser uma opção analítica alternativa aos adsorventes sólidos, quando os ensaios forem realizados em bancada.

O argônio aquecido funcionou adequadamente no carreamento dos fumos e por ser inerte, não contribuiu para a oxidação da amostra, além de minimizar o risco de combustão da amostra.

A comparação dos resultados obtidos na extração de fumos no DEC com aqueles obtidos em outros modelos de geradores de fumos descritos na literatura, permite afirmar que o DEC obtém resultados positivos, mesmo com um consumo pequeno de amostra.

As dimensões do DEC permitem a sua operação com todos os componentes dentro de uma capela de exaustão de gases de tamanho convencional (largura de 1,5 m), o que representa um fator positivo para a saúde ocupacional.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

A observação do funcionamento do DEC e dos resultados obtidos com sua utilização forneceram subsídios para melhorias no equipamento. Algumas já foram implementadas e testadas e outras foram registradas como sugestões para ajustes futuros no DEC, conforme descrito:

7.1.1 Modificação na saída dos fumos.

Foi observado que fica um pouco de condensado acumulado na tampa do sistema após as extrações. Isto é causado pelo desenho reto do topo da tampa. A sugestão é construir uma nova tampa com o teto em forma de calota com a saída dos gases no topo. O desenho da nova tampa já foi elaborado.

7.1.2 Teste de outras substâncias a serem utilizadas como simulante do asfalto.

É necessário encontrar um material que possa ser utilizado como branco ou como simulante para os ensaios de recuperação. Entre os materiais com possibilidade de utilização sugeridos recentemente estão a parafina e o óleo de transformador de tensão elétrica.

7.1.3 Bloco de aquecimento removível.

Uma modificação que permita a remoção do bloco de alumínio do DEC para resfriamento e limpeza externa entre as amostras facilitaria o trabalho e tornaria e melhora a frequência analítica.

7.1.4 Utilização de adsorventes sólidos em substituição aos *traps*.

A utilização de adsorventes sólidos na saída do DEC pode ser realizada acoplando-se colunas com adsorventes no tubo de saída dos fumos.

8 REFERÊNCIAS

ALBINET, Alexandre et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources. *Science of the Total Environment*, v. 384, n. 1, p. 280-292, 2007.

ASPHAT INSTITUTE and EUROPEAN BITUMEN ASSOCIATION. *The Bitumen Industry - A GLOBAL PERSPECTIVE - Production, chemistry, use, specification and occupational exposure*. Estados Unidos, 2011. Disponível em: <<http://www.eurobitume.eu/publications>> Acesso em: 22 jan. 2015.

ARAÚJO, Pedro C. Estudo Laboratorial de Misturas Asfálticas do tipo Concreto Asfáltico dosados com diferentes tipos de Ligantes Asfálticos. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás – PDPETRO, 2009.

BAIRD, William M.; HOOVEN, Louisa A.; MAHADEVAN, Brinda. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon DNA adducts and mechanism of action. *Environmental and molecular mutagenesis*, v. 45, n. 23, p. 106-114, 2005.

BERNUCC, L. B. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro. PETROBRAS: ABEDA, 3ª Reimp., 2008.

BINET, S. et al. Bitumen fumes: review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. *Science of the Total Environment*, v. 300, n. 1, p. 37-49, 2002.

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

BOCZKAJ, Grzegorz; PRZYJAZNY, Andrzej; KAMIŃSKI, Marian. Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. *Chemosphere*, v. 107, p. 23-30, 2014.

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

BRANDT, H. et al. Inhalation study on exposure to bitumen fumes Part 2: Analytical results at two exposure levels. *Annals of Occupational Hygiene*, v. 44, n. 1, p. 31-41, 2000.

BRITO, NATILENE MESQUITA et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

BUDNIK, Lygia T.; BAUR, Xaver. The assessment of environmental and occupational exposure to hazardous substances by biomonitoring. *Deutsches Arzteblatt International*, v. 106, n. 6, p. 91, 2009.

BUTLER, M. A. et al. **Hazard review: health effects of occupational exposure to asphalt**. U.S Department of Health and Human Services. Public Health Services Center for disease Control and Prevention National Institute of Occupational Safety and Health, . DHHS (NIOSH) Publication No. 2001–110, 2000.

CARINHANA JR, Dermeval et al. Determination of liquefied petroleum flame temperatures using emission spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1326-1335, 2008.

CARUSO, Miriam SF; ALABURBA, Janete. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 67, n. 1, p. 1-27, 2008.

CHAUHAN, Sippy K. et al. Recent trends of the emission characteristics from the road construction industry. *Environ Sci Pollut Res*, v.17, p. 1493-1501, 2010.

COMINSKY, R. J. et al. *The Superpave Mix Design Manual for New Construction and Overlays*. SHRP-A-407. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D. C., 1994.

CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Group, 1992. Disponível em <https://crrc.unh.edu/sites/crrc.unh.edu/files/media/docs/Workshops/liquid_asphalt/concawe_bitumen.pdf> Acesso em 15 jan. 2015

CONDE, Francisco J. et al. Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion. *Analytica chimica acta*, v. 524, n. 1, p. 287-294, 2004.

CRAVO, M. C. C. et al. Estudo toxicológico dos CAPs brasileiros. In: ENCONTRO DE ASFALTO, 20., 2010. Anais. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2010.

DABESTANI, Reza; IVANOV, Iliia N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and photobiology*, v. 70, n. 1, p. 10-34, 1999.

DNIT Cimento Asfáltico de Petróleo – Especificação de Material. Norma DNIT 095/2006. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes, 2006.

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

FERNANDES, Paulo R. N. et al. ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO RESÍDUO BORRA OLEOSA ASFÁLTICA E DO LIGANTE ASFÁLTICO DE PETRÓLEO. *HOLOS-ISSN 1807-1600*, v. 4, p. 45-58, 2013.

FERNANDES, Paulo R. N. et al. Avaliação da presença de hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em ligante asfáltico brasileiro. 4º PDPETRO - - Campinas – SP, 2007

GARCIA-MORALES, M. et al. Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumen. *Fuel*, v. 83, n. 1, p. 31-38, 2004.

GASTHAUER, E. et al. Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, v. 87, n. 7, p. 1428-1434, 2008.

GAUDEFROY, Vincent et al. Laboratory assessment of fumes generated by bituminous mixtures and bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, v. 11, n. 1, p. 83-100, 2010.

GOBO, L. A. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus Derivados utilizando Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

GODOI, Luciane de. **Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's**. 2012 167f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba

GREENBER, A. Gas and Particle Phase Measurement of Atmospheric Organic Compounds. *Advances in Environment, Industrial and Process Control Technologies*. v. 2, p. 1-37, 1995

HEALTH COUNCIL OF THE NETHERLANDS. Bitumen (vapour and aerosol); Health-based recommended occupational exposure limit. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2007; publication no. 2007/01OSH

HUGENER, Martin; EMMENEGGER, Lukas; MATTREL, Peter. Hot-Recycling of Tar-Containing Asphalt Pavements: Emission Measurements in the Laboratory and in the Field. ***Road Materials and Pavement Design***, v. 11, n. 1, p. 29-46, 2010.

WHO/IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS et al. Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. ***IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans/World Health Organization, International Agency for Research on Cancer***, v. 103, p. 1, 2013.

IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and

some related exposures. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans/World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 92, p. 1, 2010.

IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF THE CARCINOGENIC RISK 'OF CHEMICALS TO HUMANS Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4, Bitumens, Coal-tars and Derived Products, Shale-oils and Soots. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans/World Health Organization, International Agency for Research on Cancer** v. 35, Lyon, France, 1985.

JONES, David SJ; PUJADÓ, Peter R. (Ed.). Handbook of petroleum processing. Springer, 2006.

KAWANAKA, Youhei et al. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition. *Environmental science & technology*, v. 43, n. 17, p. 6851-6856, 2009.

KRIECH, Anthony J.; KUREK, Joseph T.; WISSEL, Herbert L. Effects of mode of generation on the composition of asphalt fumes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 14, n. 1-4, p. 179-188, 1999.

KRIECH, Anthony J.; OSBORN, Linda V. Review and implications of IARC monograph 103 outcomes for the asphalt pavement industry. **Road Materials and Pavement Design**, v. 15, n. 2, p. 406-419, 2014.

KRIECH, Anthony J. et al. Generation of Bitumen Fumes Using Two Fume Generation Protocols and Comparison to Worker Industrial Hygiene Exposures. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, v. 4, p. 6-19, 2007

LAW, Brandon F. et al. Characterization of laboratory simulated road paving-like asphalt by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of occupational and environmental hygiene*, v. 3, n. 7, p. 343-350, 2006.

LEITE, Leni F. M. et al. Efeito do Ácido Polifosfórico no Desempenho dos Ligantes Rodoviários. XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes. 2004.

LINTELMANN, Jutta; FISCHER, Karin; MATUSCHEK, Georg. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter using high-

performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1133, n. 1, p. 241-247, 2006.

LOPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

LUCENA, Maria C. C. et al. Estudo Reológico de Asfaltos Modificados por SBS. 16° Encontro de Asfalto. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2002.

MCCARTHY, Bernard M. et al. Comparison of field-and laboratory-generated asphalt fumes. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, v. 1661, n. 1, p. 54-59, 1999.

MIGUEL, Antonio H. et al. Apparatus for vapor-phase adsorption of polycyclic organic matter onto particulate surfaces. *Environmental Science & Technology*, v. 13, n. 10, p. 1229-1232, 1979.

MOSEROVÁ, Michaela et al. Analysis of benzo[a]pyrene metabolites formed by rat hepatic microsomes using high pressure liquid chromatography: optimization of the method. *Interdisciplinary toxicology*, v. 2, n. 4, p. 239-244, 2009.

MOTTA, Rosângela et al. Comparison of the n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in the atmosphere during the preparation of warm and hot mixtures asphalt for pavements. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1501-1505, 2012.

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

NEUMEISTER, Charles E.; OLSEN, Larry D.; DOLLBERG, Donald D. Development of a flow-injection fluorescence method for estimation of total polycyclic aromatic compounds in asphalt fumes. *AIHA Journal*, v. 64, n. 5, p. 618-624, 2003.

Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. Petrobrás, 2007.

PREISS, A. *et al.* Collection, Validation and Generation of Bitumen Fumes for Inhalation Studies in Rats. Part 1: workplaces Samples and Validation Criteria. *Ann. Occup. Hyg.*, v. 50, n8, p. 789-804, 2006

PFEIFFER, J. Ph; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 139-149, 1940.

PINTO, Jeter Isaac Araújo. Estudo dos níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em nodipectennodosus (Coquilles Saint Jacques) de fazendas marinhas da Baía de Ilha Grande, RJ. 2008 85 f, f Dissertação (mestrado) – FIOCRUZ Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro.

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

POSNIAK, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the occupational environment during exposure to bitumen fumes. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, n. 6, p. 809-815, 2005.

READ, John; WHITEOAK, David. The shell bitumen handbook. Thomas Telford, 2003.

RILEY, Tony; HILL, Whitchurch. Bitumen Occupational Health–Update on recent activities. In: Proceedings of the 8th Conference on Asphalt Pavements for Southern Africa (CAPSA'04). 2004. p. 16.

SAHA, Biswajit; IRLE, Stephan; MOROKUMA, Keiji. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in benzene combustion: Quantum chemical molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 22, p. 224303, 2010.

SCHULTE, Paul A. Gaps in scientific knowledge about the carcinogenic potential of asphalt/bitumen fumes. *Journal of occupational and environmental hygiene*, v. 4, n. S1, p. 3-5, 2007.

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

SOARES, J. B. et al. Método de previsão do teor ótimo de ligante em misturas asfálticas tipo CBUQ. **Anais da 32º RAP**, 2000.

SPECHT, Luciano P. et al. Modeling of Asphal-rubber Rotational Viscosity by Statistical Analysis and Neural Networks. *Materials Research*, Vol. 10, N° 1, p. 69-74, 2007

SUGANO, Motoyuki et al. Mechanisms for chemical reactivity of two kinds of polymer modified asphalts during thermal degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 176, p. 231-236, 2011.

U.S EPA TCC CONSORTIUM et al. High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program Revised Test Plan Asphalt Category US Environmental Protection Agency: Washington DC, p. 1-36, 2006.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995

VAN ROOIJ, Joost GM; JONGENELEN, Frans J. Review of skin permeation hazard of bitumen fumes. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, v. 4, n. S1, p. 237-244, 2007.

VU-DUC, T. et al. A spectrophotometric method for the determination of organic soluble matter in bitumen fumes. **Applied occupational and environmental hygiene**, v. 17, n. 7, p. 495-500, 2002.

WANG, Jin et al. Characterization of asphalt fume composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow LC/quadrupole time-of-flight MS. *Analytical chemistry*, v. 73, n. 15, p. 3691-3700, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. 1998.