

SMS e Energia da Cadeia Produtiva de Pavimentação Asfáltica

Estudo de Emissões Asfálticas

IBP-RJ – Outubro de 2015

Paulo Nascimento
Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Química
LACHEM

Segurança - Meio ambiente - Saúde



Emissões Asfálticas

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPAs, N-HPAs e O-HPAs



Emissão

Coleta (absorção, adsorção)

Identificação

Quantificação

16 HPAs prioritários US EPA

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 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.

Segurança - Meio ambiente - Saúde



(Particularizando...)



?

- Os HPAs são arrastados para a atmosfera?
- Os HPAs podem alcançar os lençóis de água?
- A exposição dos trabalhadores aos HPAs é de fato detectada?



Para responder essas perguntas

- Os HPAs são arrastados para a atmosfera?
- Os HPAs podem alcançar os lençóis de água?
- A exposição dos trabalhadores aos HPAs é de fato detectada?

temos que avaliar

- Transferência de HPAs abaixo da temperatura de ebulição
- Estabilidade e solubilidade de HPAs
- Adsorção de HPAs em substratos sólidos

**Como avaliar a transferência de HPAs
abaixo da temperatura de ebulição ?**



**Dispositivos de extração e
arraste, traps, adsorventes.....**

O arraste de HPAs por um fluxo de gases foi investigado em dois sistemas diferentes

DEC

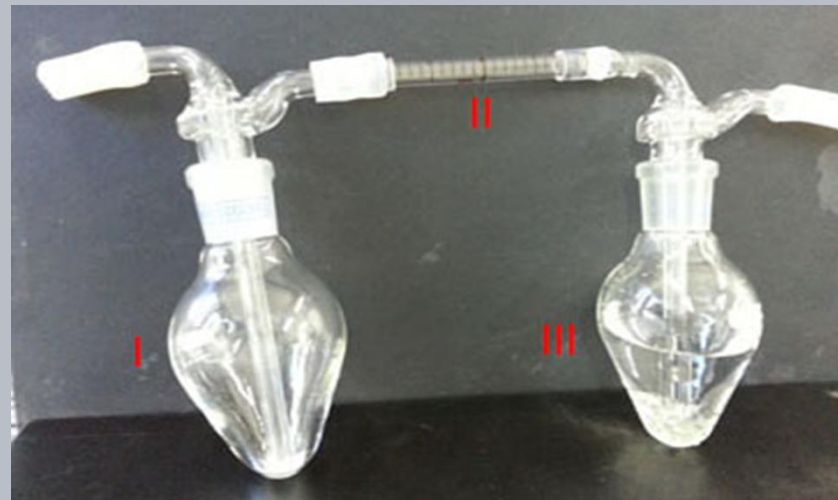
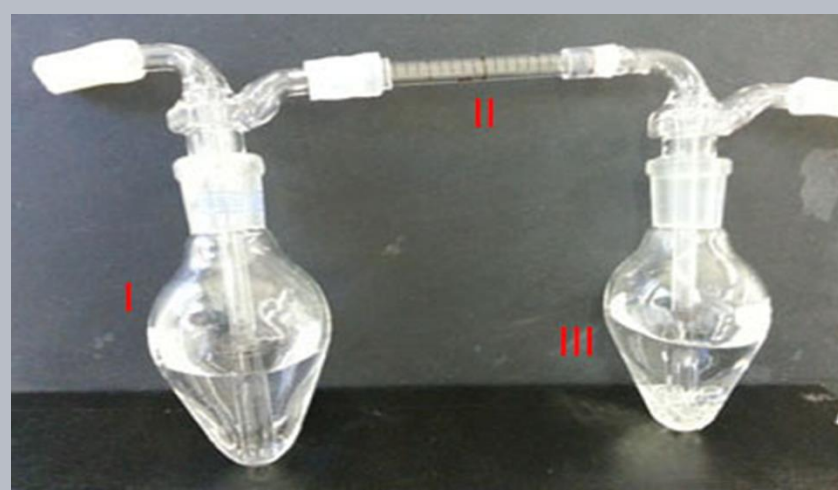
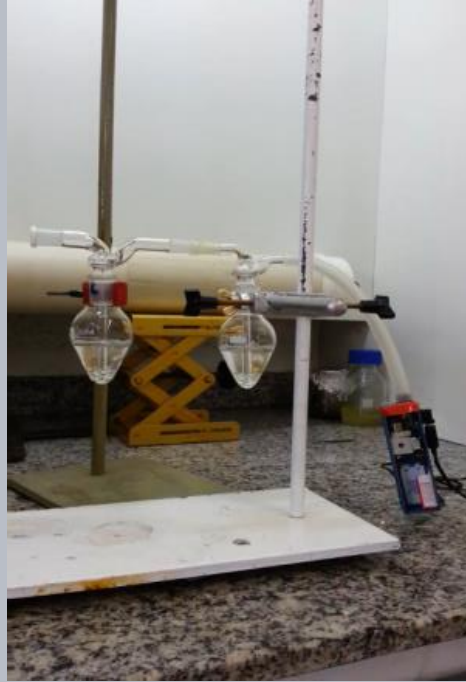
Vidro



DEC



Vidro



O que buscamos com os dois sistemas? (DEC + Vidro)

?



Investigar



- 1. O arraste de HPAs a partir de diferentes substratos**
- 2. O arraste de HPAs em diferentes temperaturas**
- 3. A retenção de HPAs em diferentes meios (ads. & solventes)**

Por quê?

Para tentarmos responder as questões iniciais:

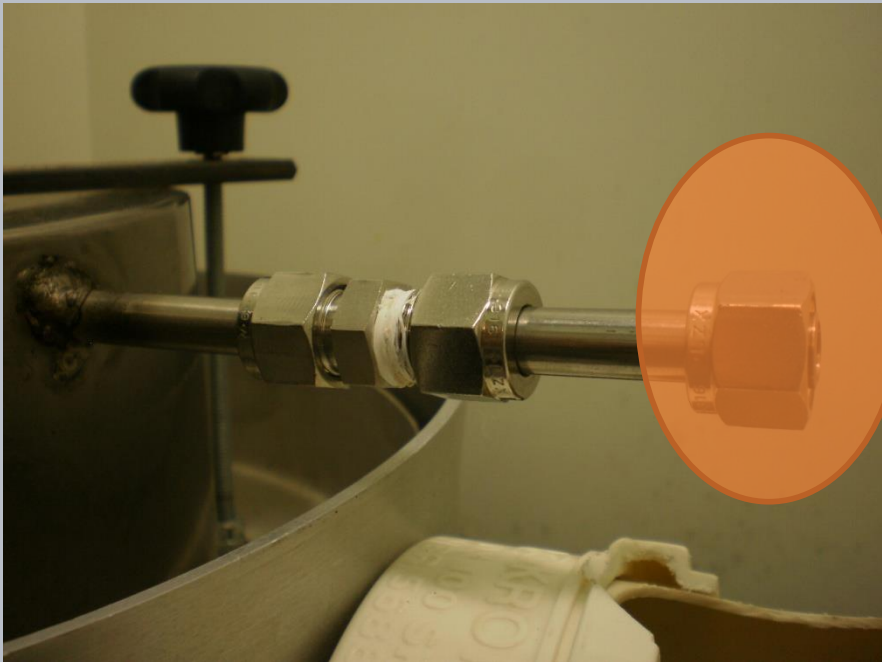
- Os HPAs são arrastados para a atmosfera?
- Os HPAs podem alcançar os lençóis de água?
- A exposição dos trabalhadores aos HPAs é de fato detectada?



Essas questões relacionam-se à:

- Transferência de HPAs abaixo da temperatura de ebulição
- Estabilidade e solubilidade de HPAs
- Adsorção de HPAs em substratos sólidos

Ensaio com o DEC

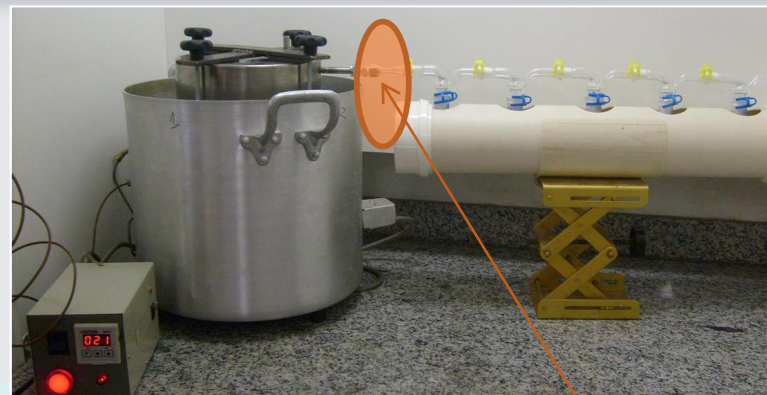


O que pretendemos com a utilização do DEC ?

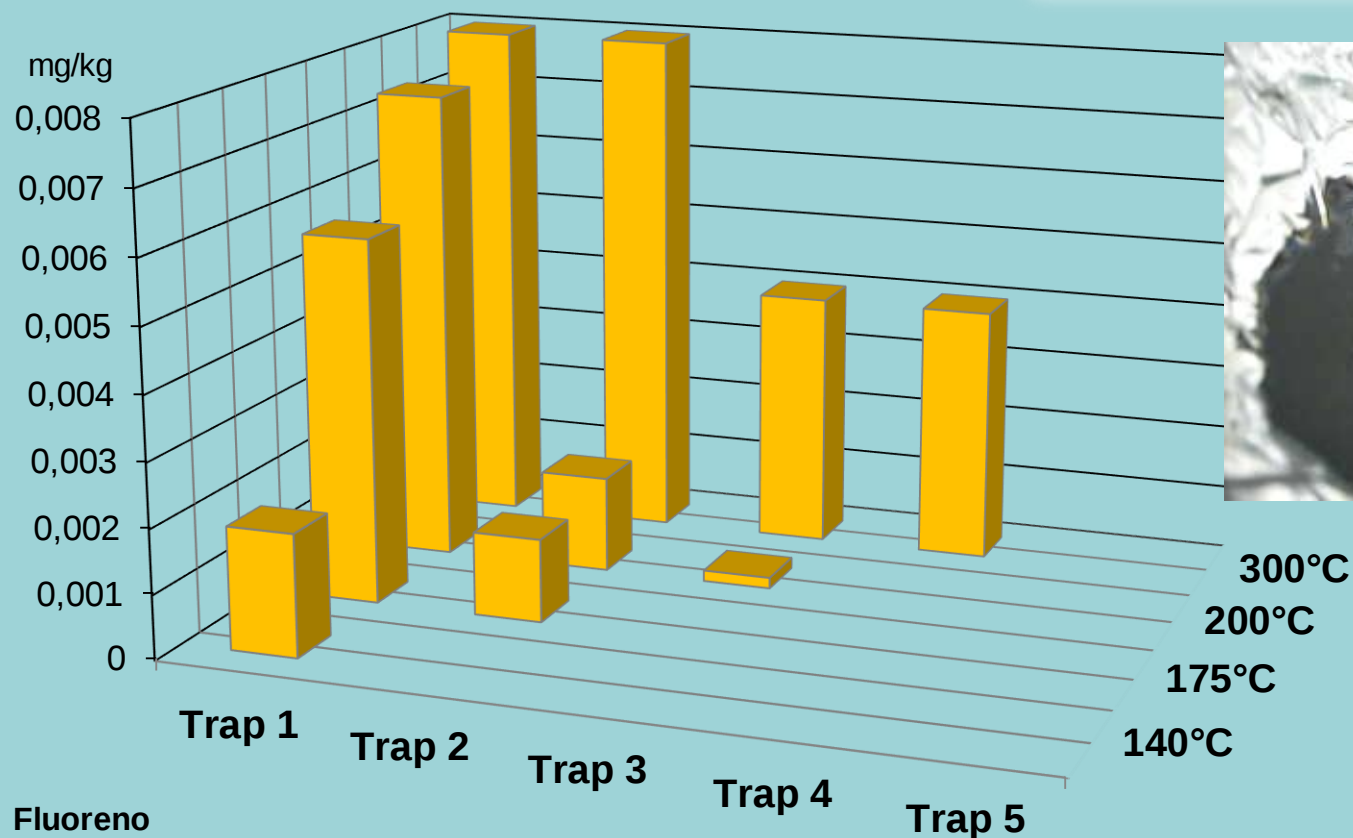
- Avaliar o arraste de HPAs diretamente da matriz (asfalto) em diferentes temperaturas
- Avaliar a eficiência de diferentes adsorventes
- Avaliar a eficiência dos adsorventes frente a misturas de HPAs
- Avaliar a eficiência de adsorventes de composição única vs. mista



Ensaio com o DEC – HPAs em amostra de asfalto



Sem adsorvente sólido



Fluoreno

Amostra: 2011-001802-80



300°C

200°C

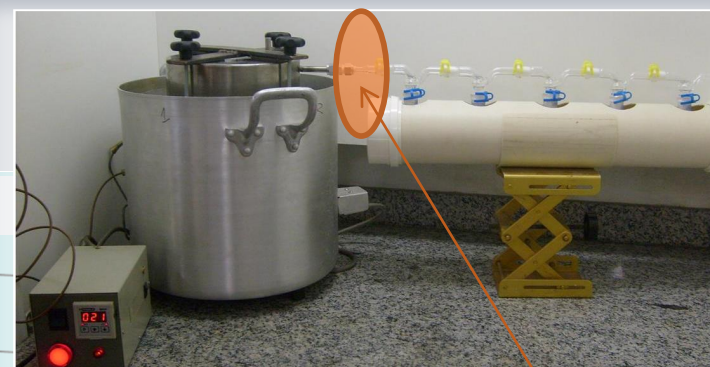
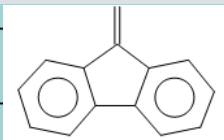
175°C

140°C

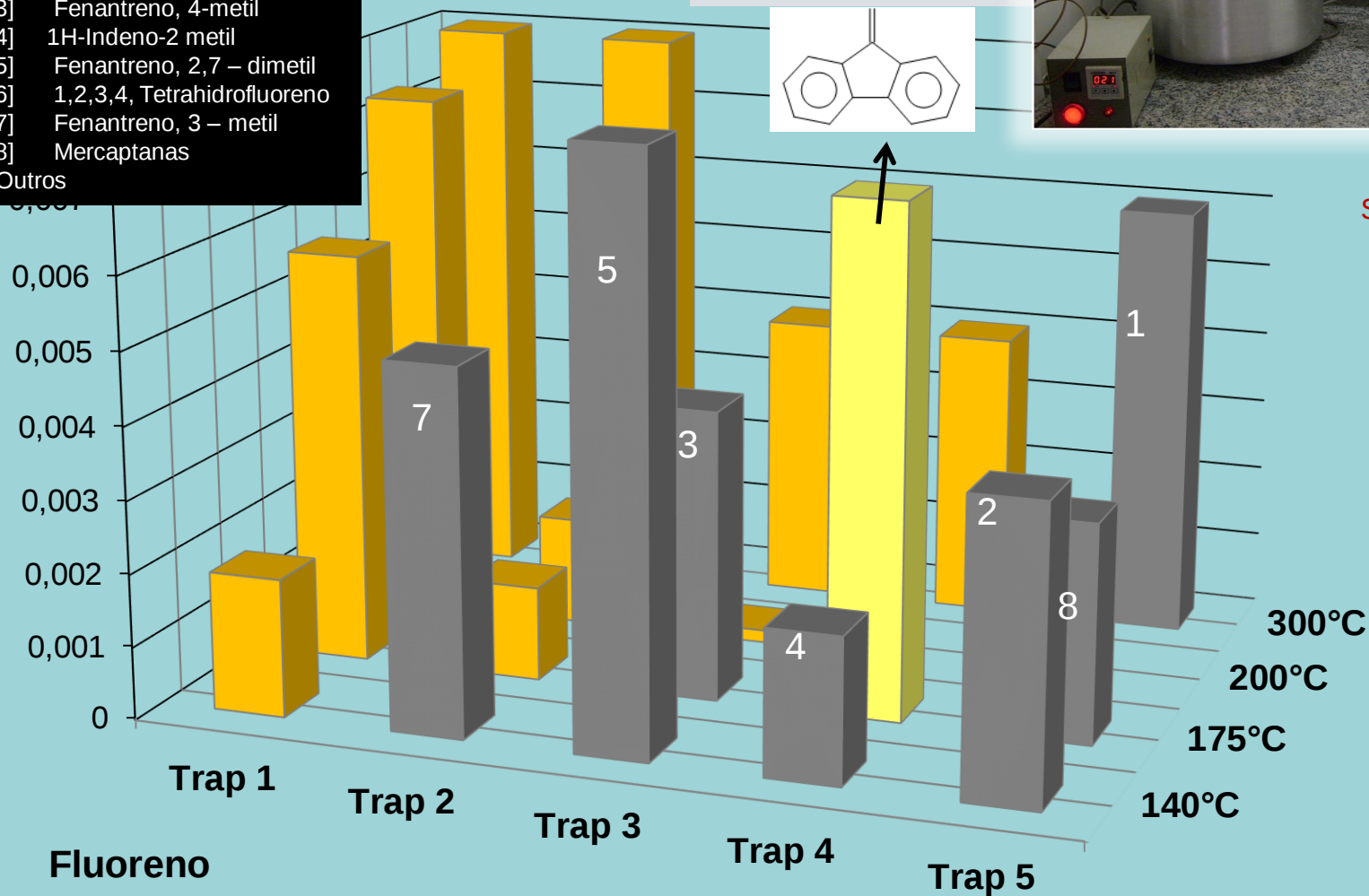
Ensaio com o DEC – HPAs em amostra de asfalto

- [1] 9-Metilantraceno
- [2] Antraceno, 2-metil
- [3] Fenantreno, 4-metil
- [4] 1H-Indeno-2 metil
- [5] Fenantreno, 2,7 – dimetil
- [6] 1,2,3,4, Tetraidrofluoreno
- [7] Fenantreno, 3 – metil
- [8] Mercaptanas
- Outros

9H-Fluoreno, 9-Metileno



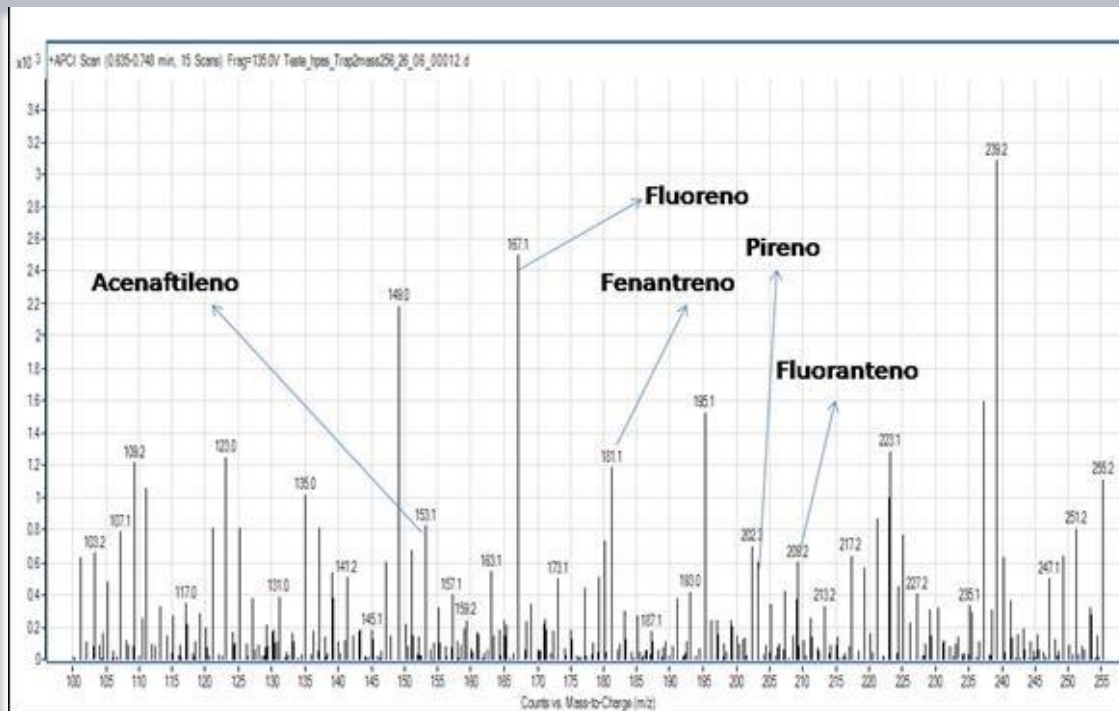
Sem adsorvente sólido



Fluoreno

Amostra: 2011-001802-80

O que já descobrimos utilizando o DEC?

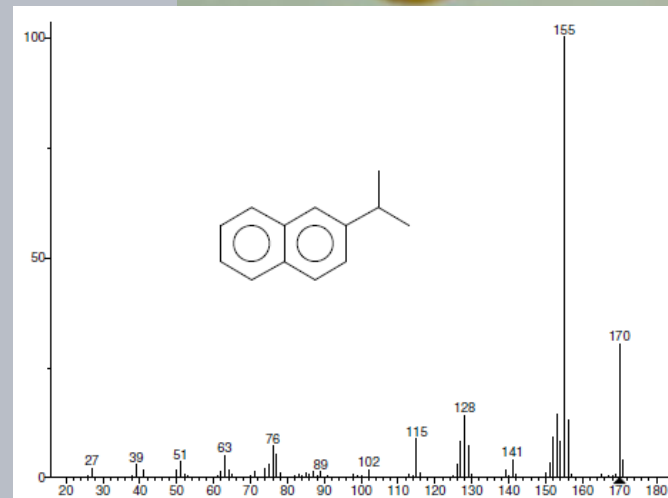
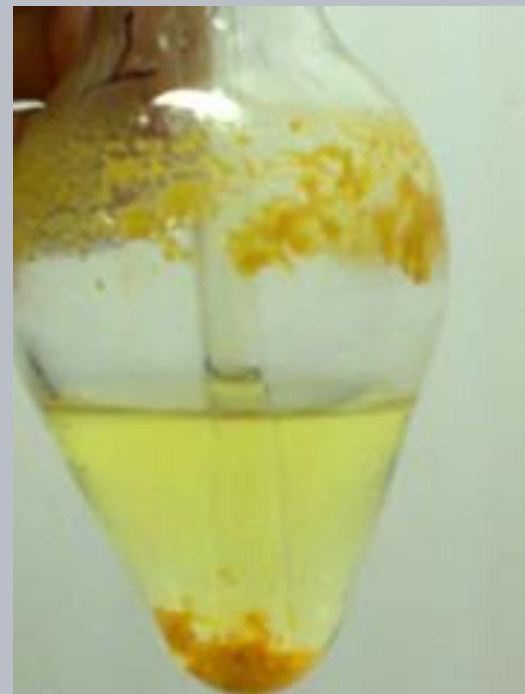
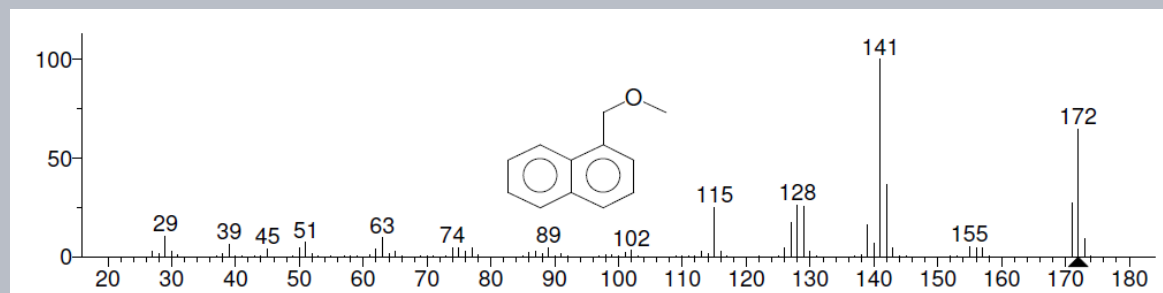
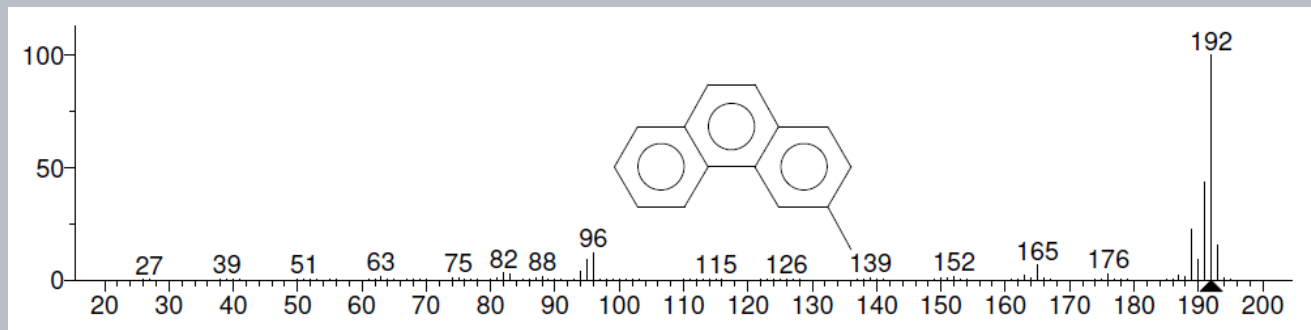


Exemplo de Espectro de massas de uma amostra de ligante

O que já descobrimos utilizando o DEC?

Operação em altas temperaturas

CAP 50/70 – 300°C



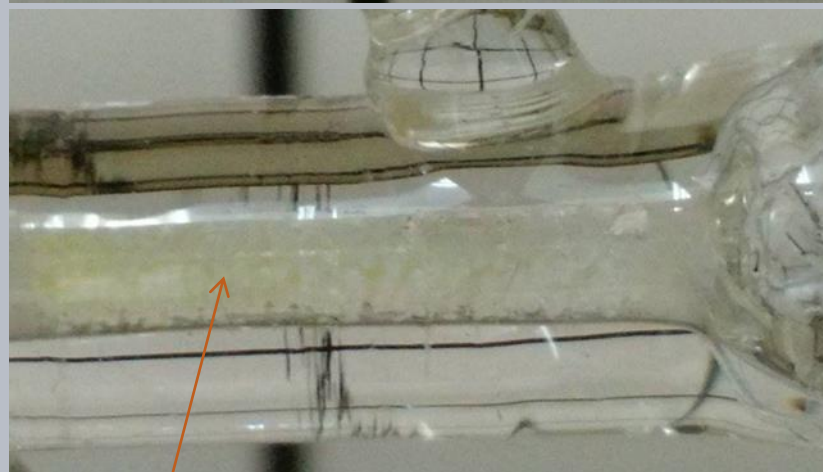
O que já descobrimos utilizando o DEC?

Alguns valores obtidos em asfaltos 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	-

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

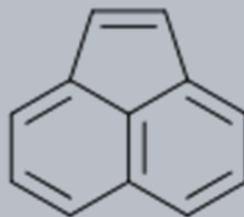
Ensaio com o DEC – Acenaftileno em água



Adsorvente XAD-2

Eficiência do adsorvente:

<u>Massa XAD-2</u>	<u>Acenaftileno no trap 1</u>
0,020 g	0,48 mg/L
0,048 g	0,05 mg/L
0,074 g	0,00 mg/L

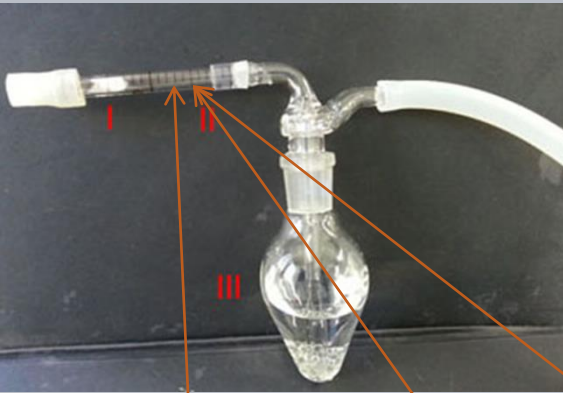


Acenaftileno (5 mg/L)
Arraste a partir da água (80 °C)
 $T_{\text{ebul.}} = 280\text{ °C}$

O que pretendemos com a utilização do sistema em vidro?

- Avaliar o arraste de HPAs a partir de suportes sólidos
- Determinar a cinética de adsorção dos HPAs
- Investigar o processo de transferência de massa G-S do HPA





Ensaio com o sistema em vidro

Adsorventes

XAD-2



EPU

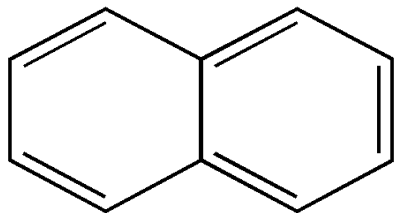


Sílica



Ensaio com o sistema em vidro – HPAs investigados

Naftaleno

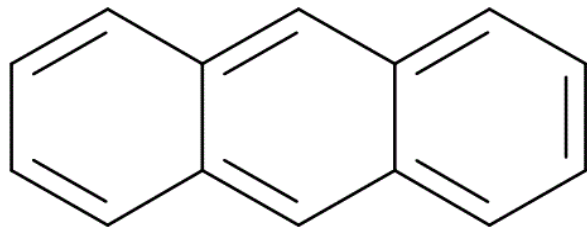


Massa molar: 128,18

Pressão de vapor: 10,4 Pa

Solubilidade em água: 241 mmol m⁻³

Antraceno

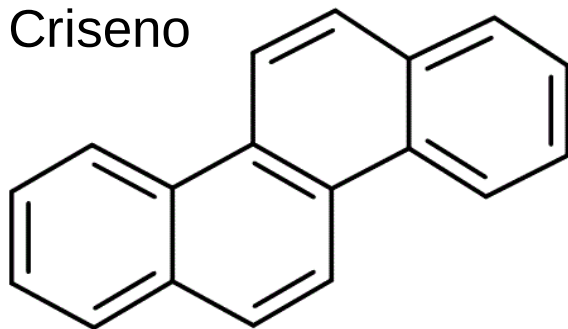


Massa molar: 166,23

Pressão de vapor: 10⁻³ Pa

Solubilidade em água: 24,6 mmol m⁻³

Criseno

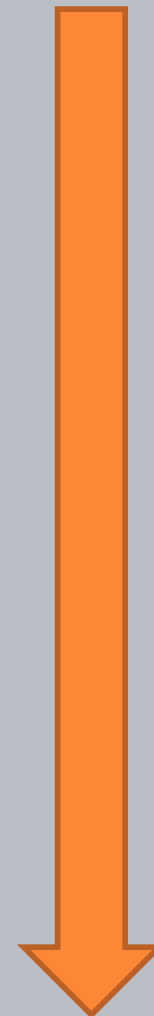


Massa molar: 228,30

Pressão de vapor: 5,7x10⁻⁷ Pa

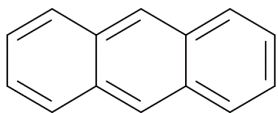
Insolúvel em água

Solubilidade
diminui

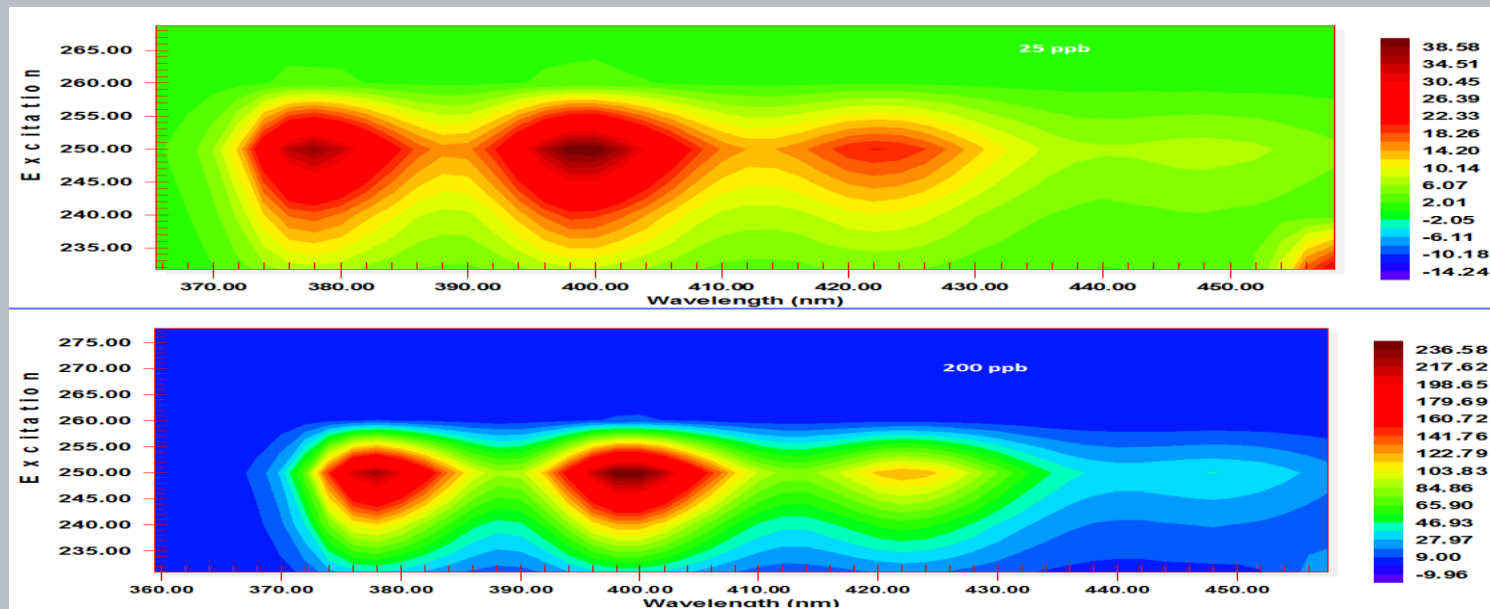
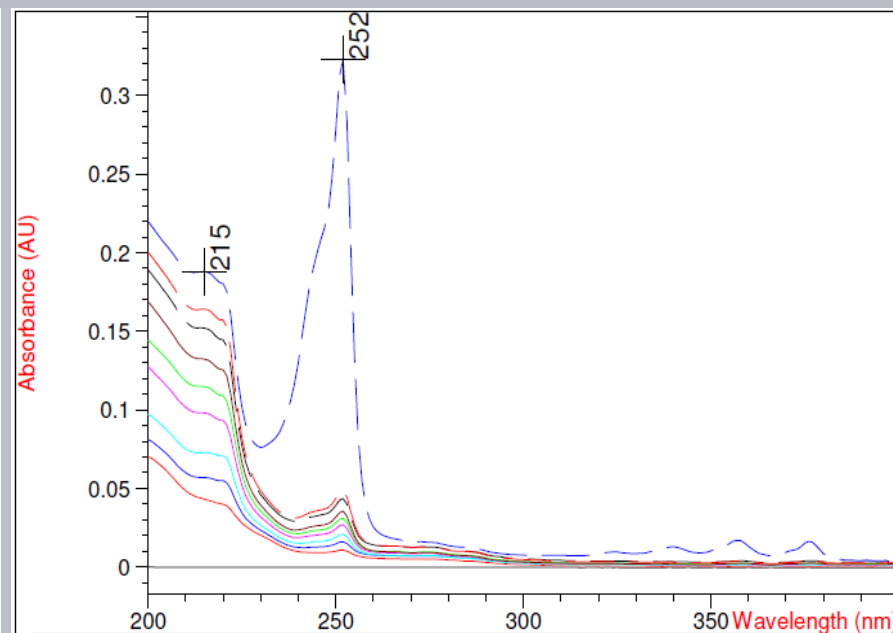
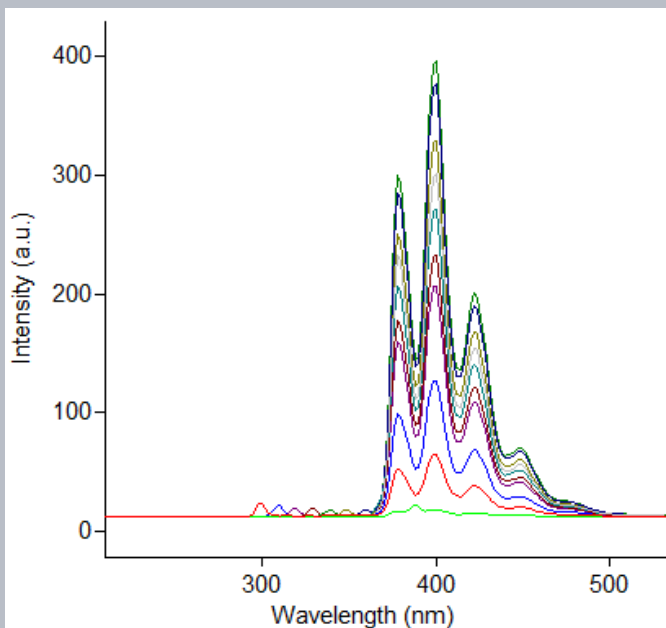


Ensaio com o sistema em vidro – HPAs investigados

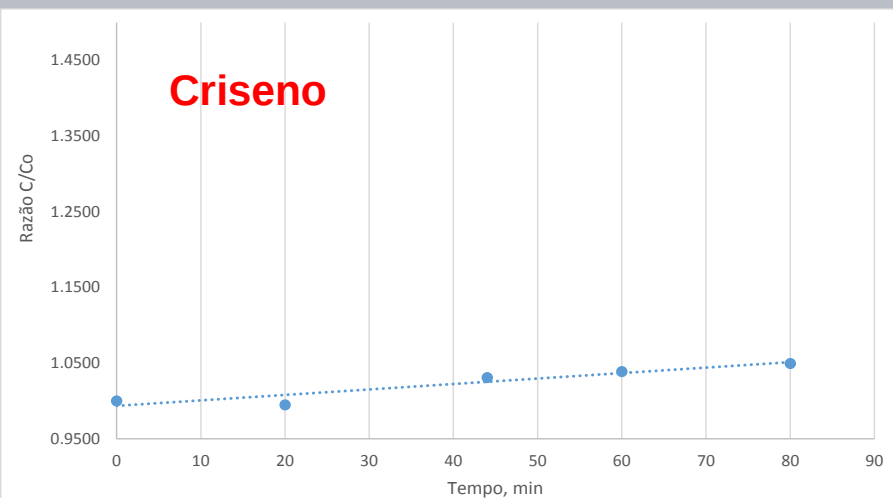
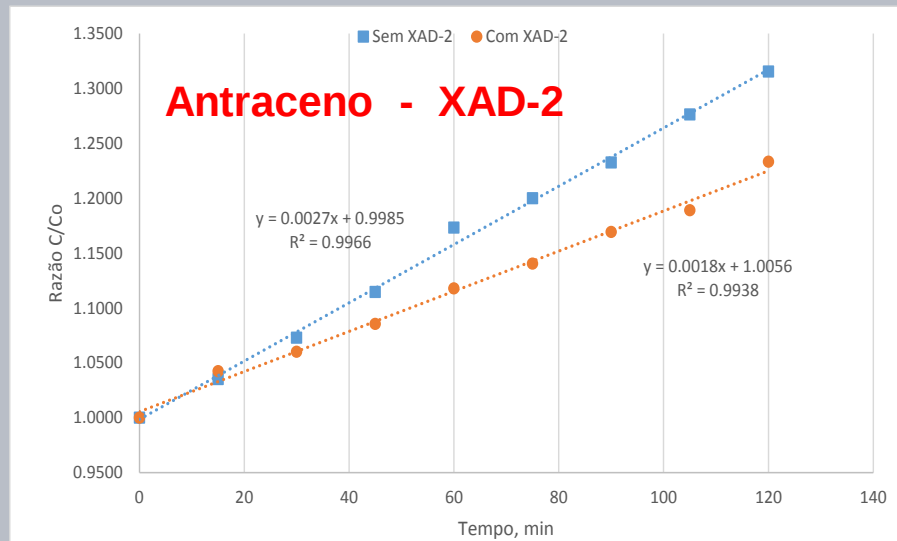
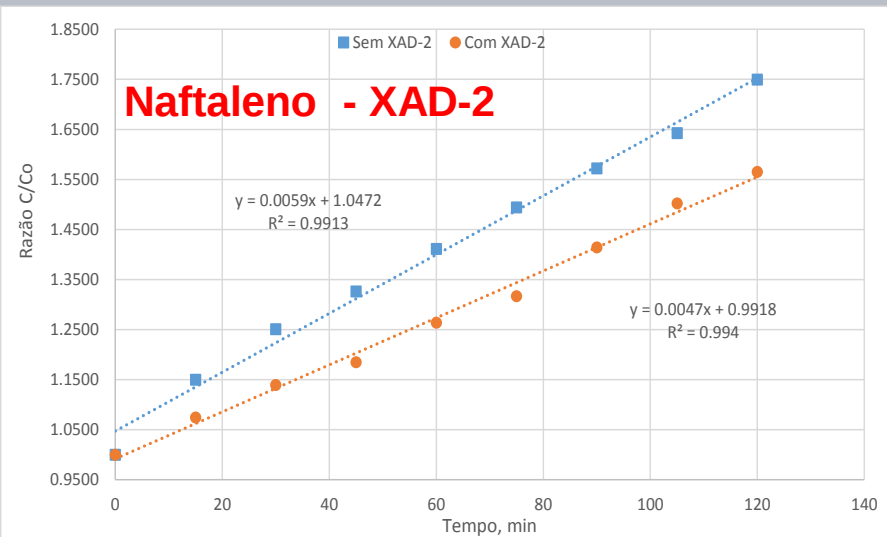
- Antraceno



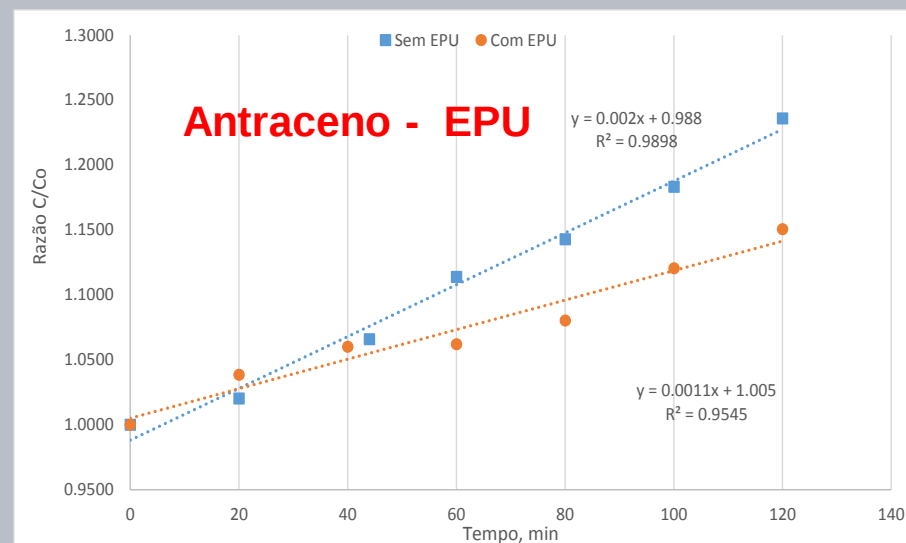
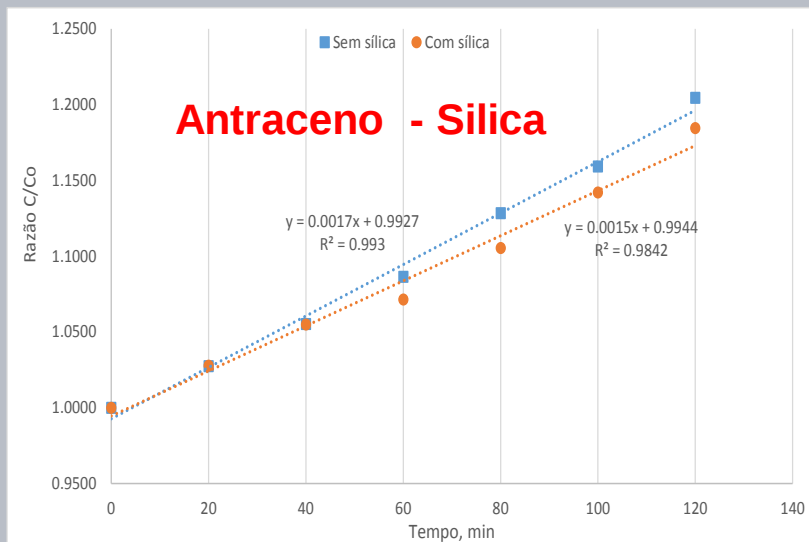
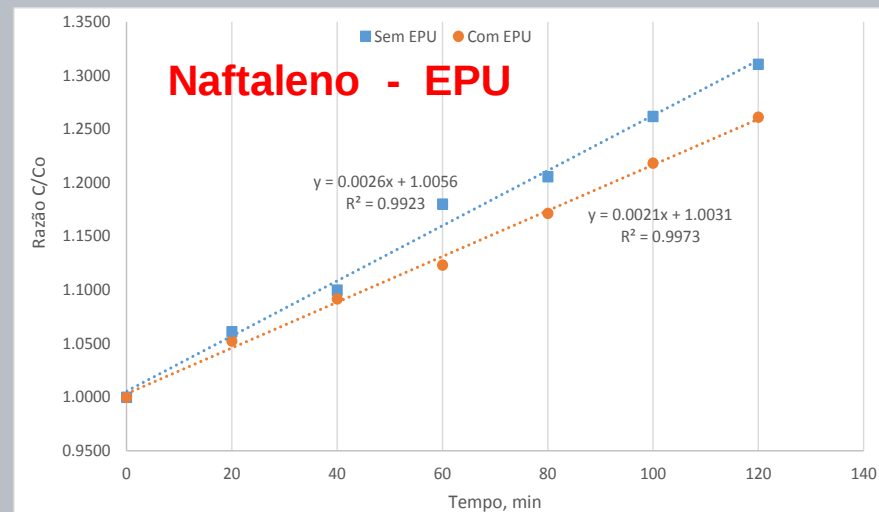
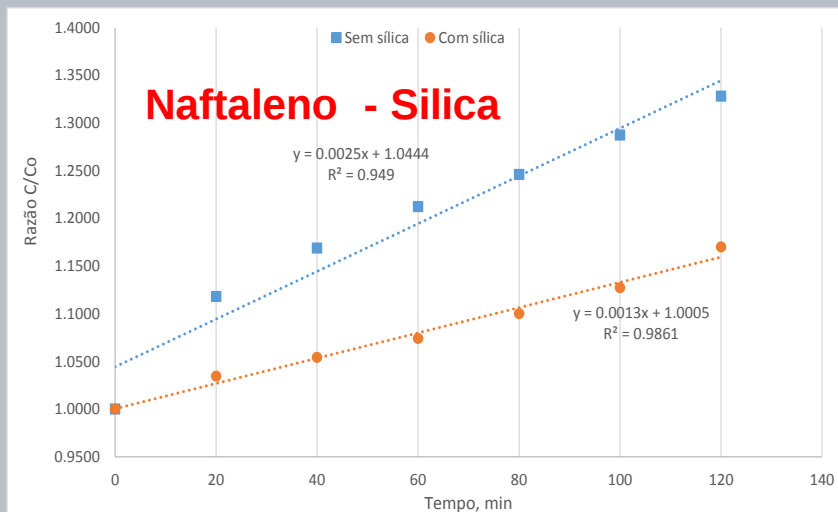
$\lambda_{\text{exc}} = 250,00 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{emm1}} = 399,728 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{emm2}} = 378,959 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{emm3}} = 422,326 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{emm4}} = 448,140 \text{ nm}$



Ensaio com o sistema em vidro – HPAs investigados



Ensaio com o sistema em vidro – HPAs investigados



Como se formam os HPAs nos ligantes asfálticos?

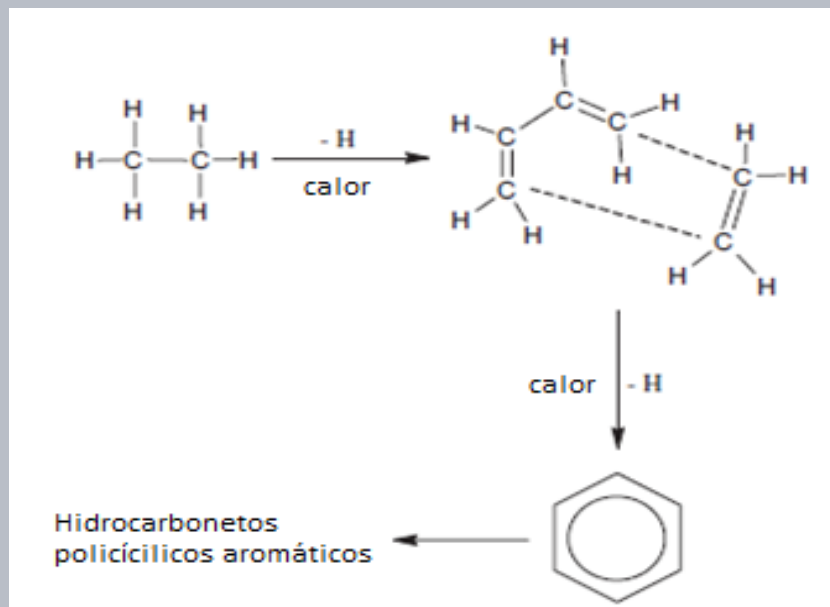
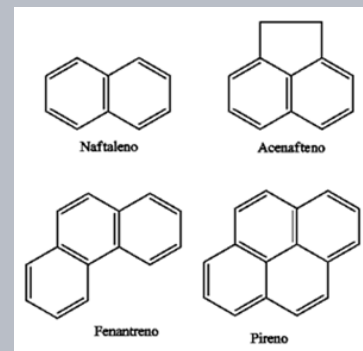
**COMPOSTO
ORGÂNICO**



PIRÓLISE



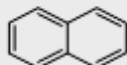
PIROSSÍNTESE



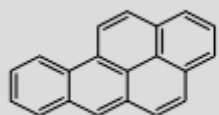
DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL

DISTRIBUIÇÃO ATMOSFÉRICA

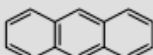
PRESSÃO DE VAPOR



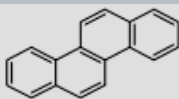
Naftaleno



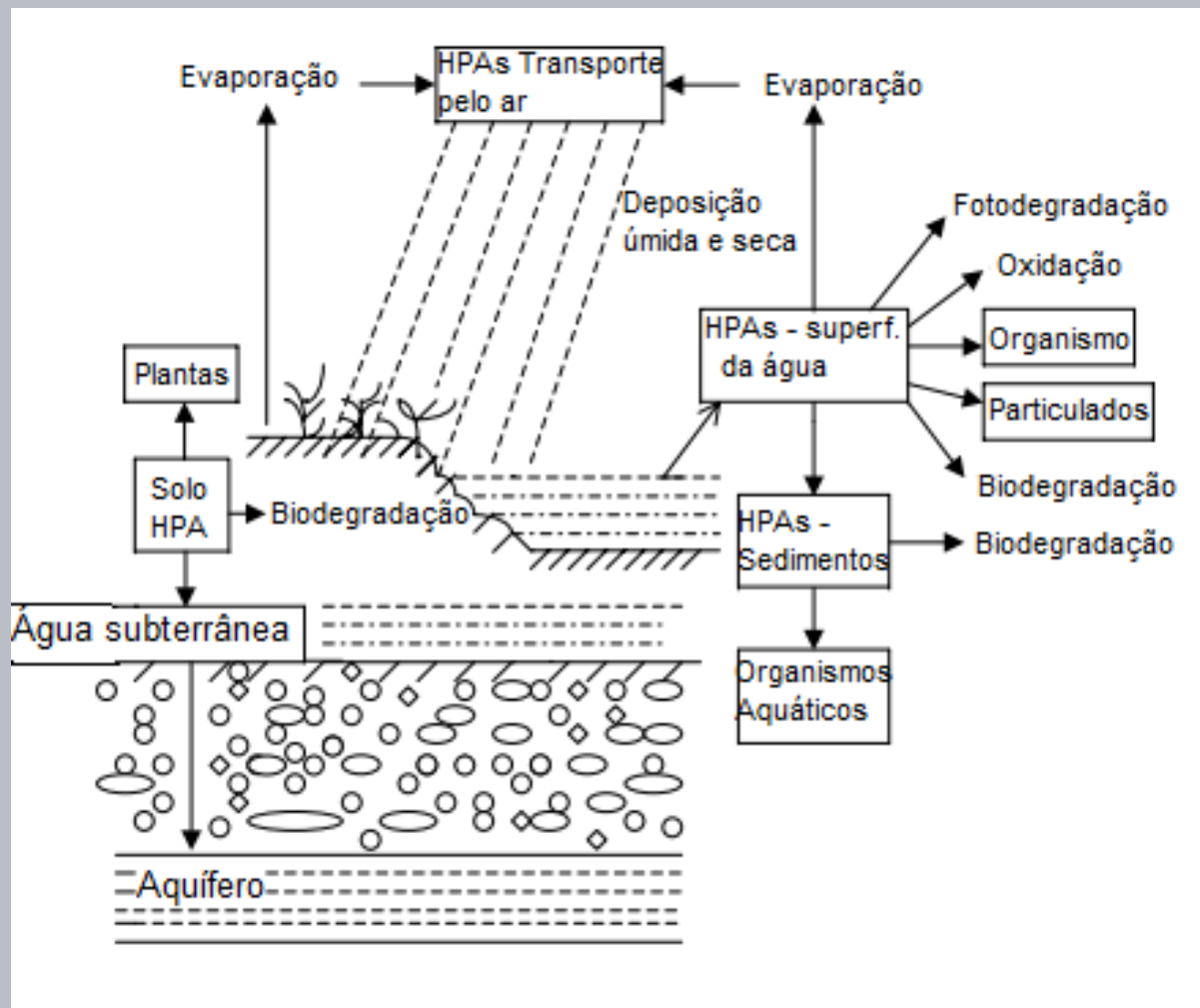
Benzo(a)pireno



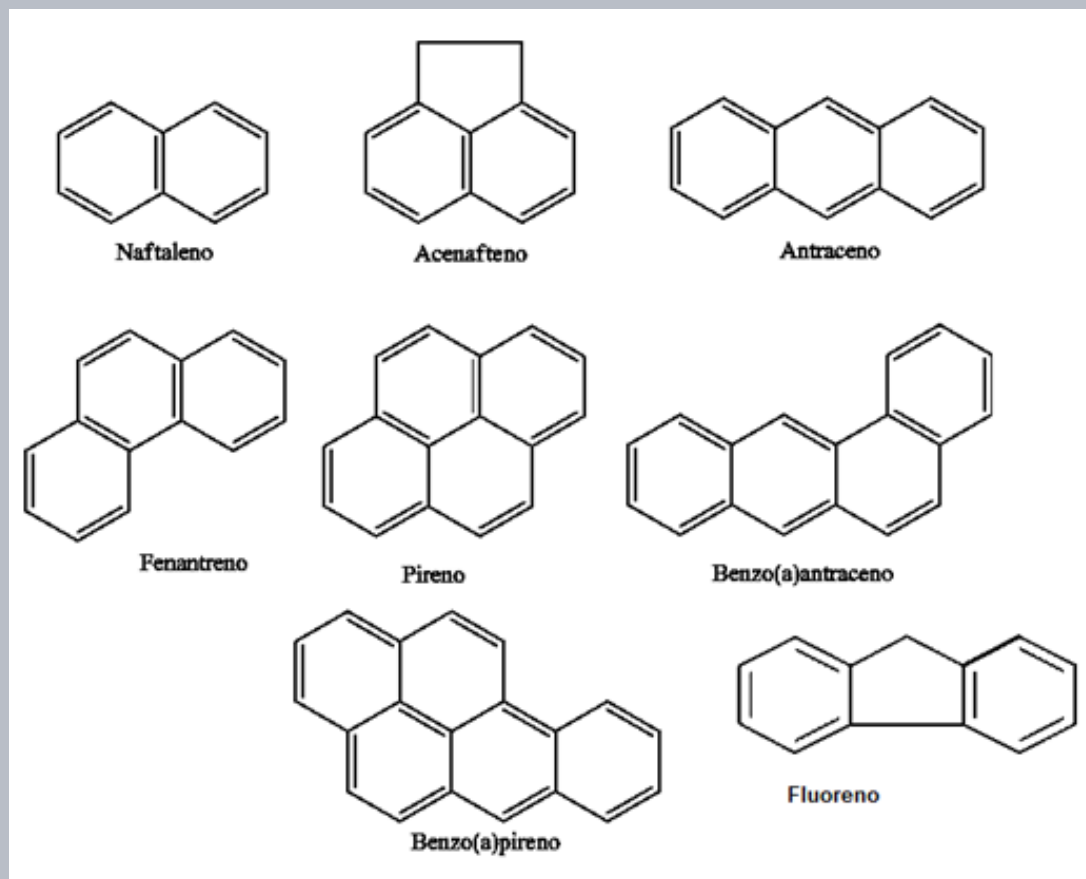
Antraceno

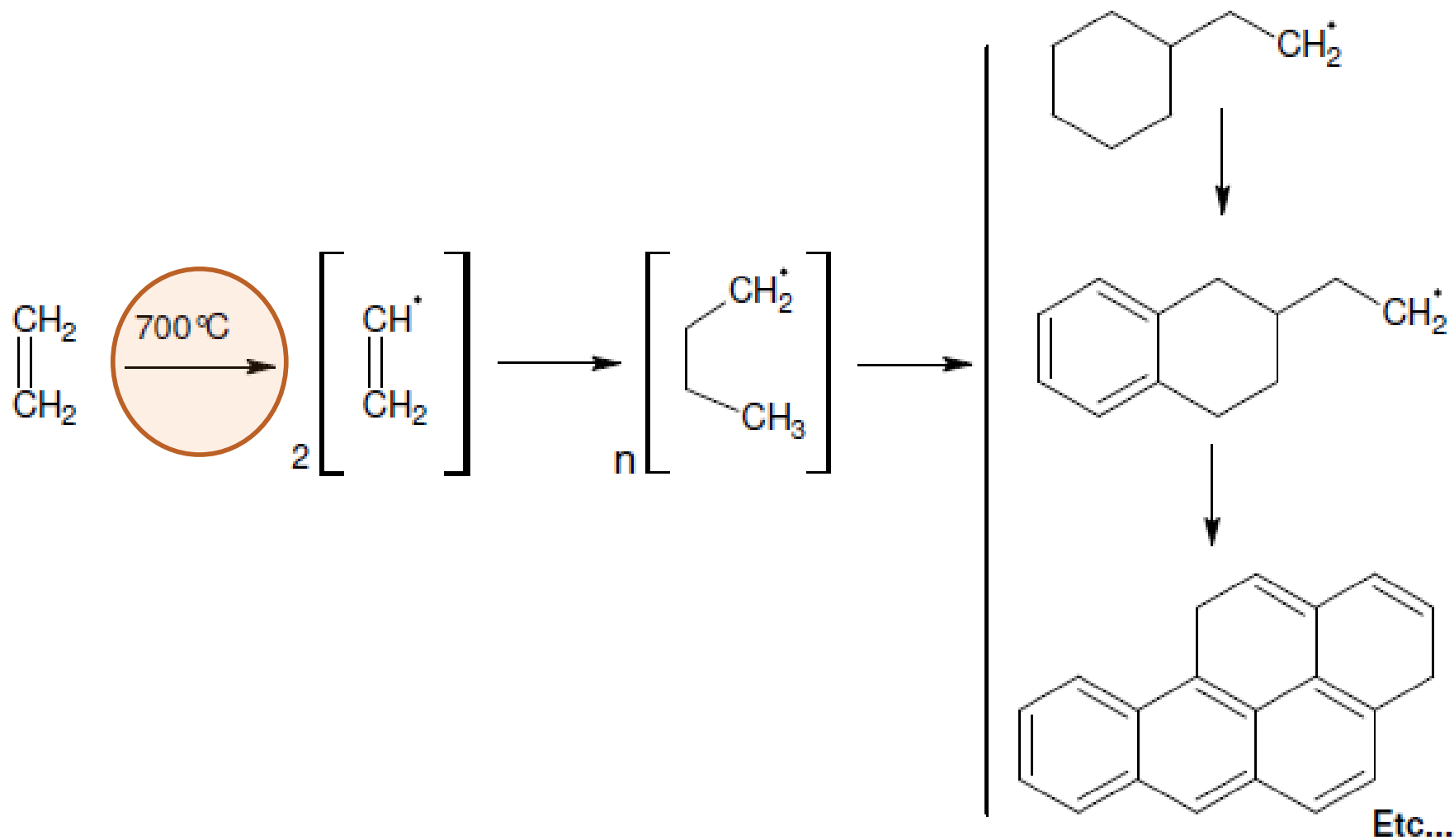


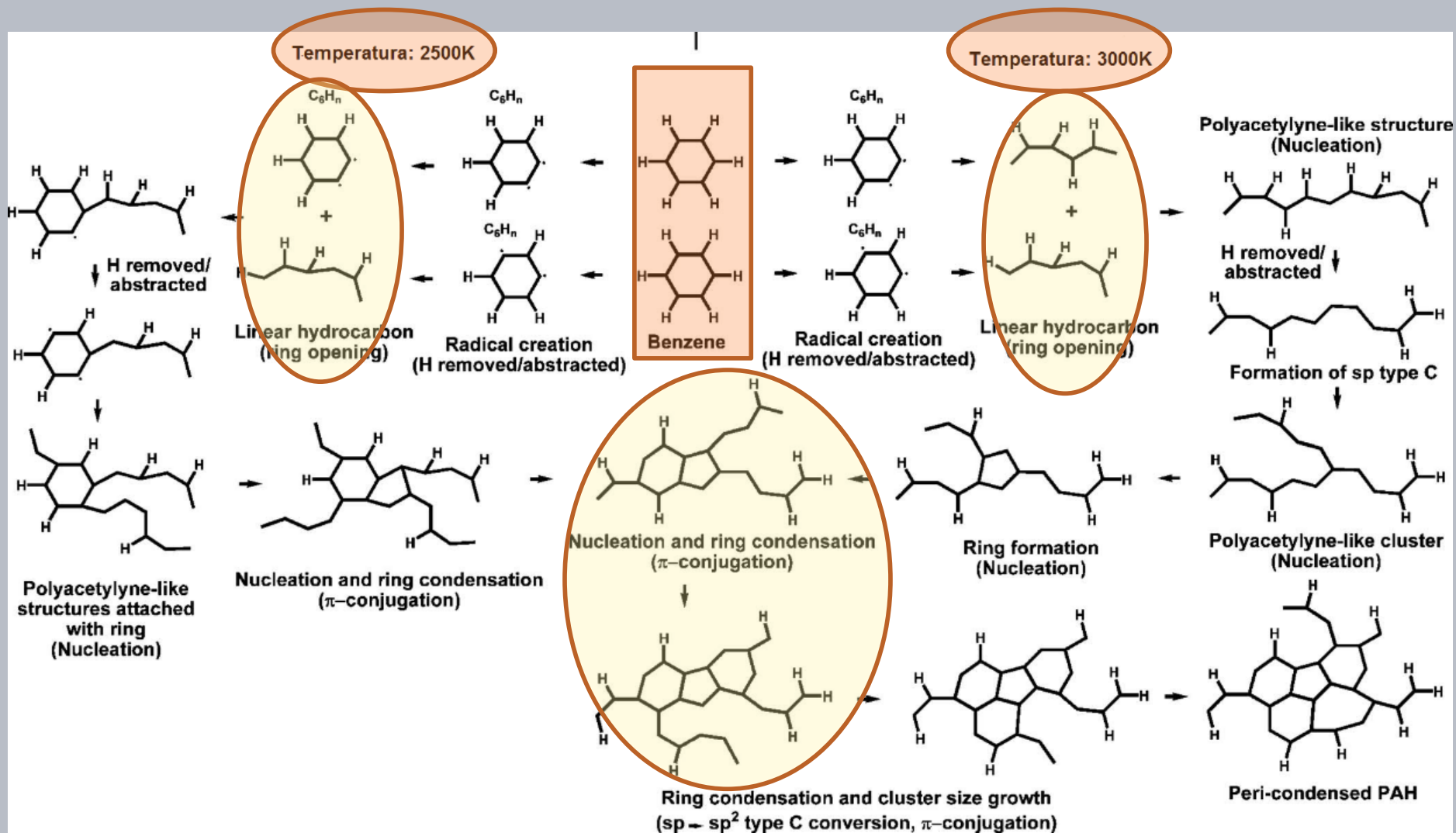
Criseno



HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – (HPAs)



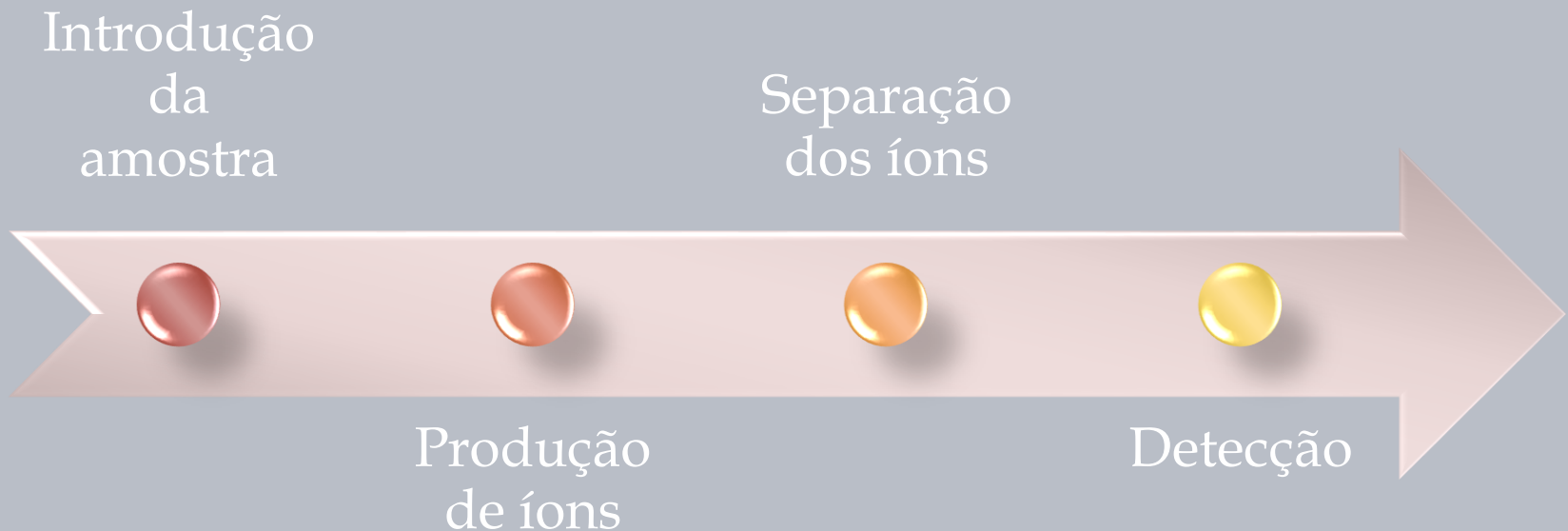




Como identificar e quantificar os HPAs?

- Métodos para a determinação de HPAs, NHPAs e OHPAs:

No uso do LC/MS quatro etapas são necessárias:



■ Instrumentação, Reagentes e Soluções:

- **Coluna cromatográfica para determinação de HPAs:**
Varian modelo Pursuit 3 PAH 4,6 x 100 mm e 3 μm
- **Coluna cromatográfica para determinação de NHPAs:**
Poroshell modelo 120 EC-C18 3.0 x 50 mm e 2,7 μm .
- **Coluna cromatográfica para determinação de OHPAs:**
Zorbax modelo SB-C18 2,1 x 50 mm e 1,8 μm .
- **Solventes:** Acetonitrila e Metanol grau LC/MS marca Chromasolv e água Milli-Q.
- **Padrões:** adquiridos das marcas Fluka e Sigma-Aldrich



Cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity com detector de massa Agilent Technologies 6430 Triplo quadrupolo.

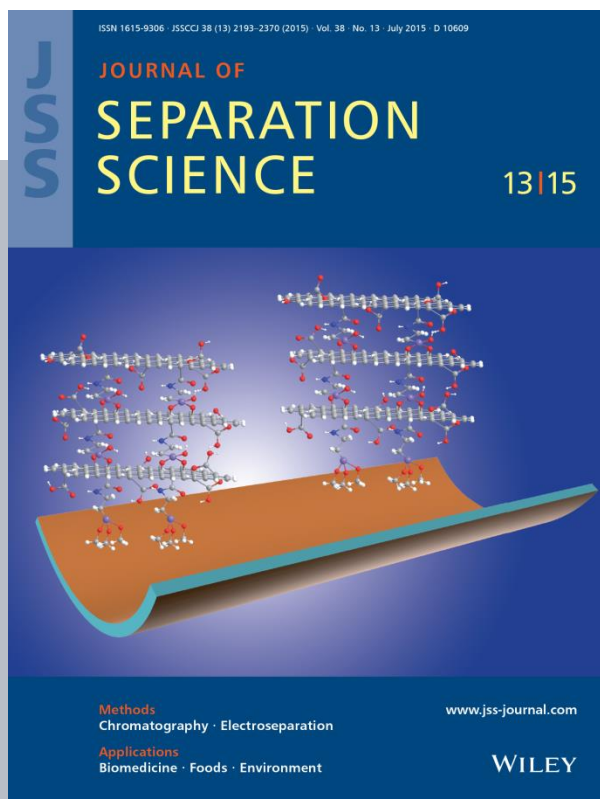
Paulo Cicero Nascimento¹
Luciana Assis Gobo¹
Denise Bohrer¹
Leandro Machado Carvalho¹
Margareth Coutinho Cravo²
Leni Figueiredo Mathias Leite²

¹Department of Chemistry,
Federal University of Santa
Maria, 1000, Santa Maria, Brazil
²CENPES/Petrobras, 950, Cidade
Universitária Rio de Janeiro,
Brazil

Research Article

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions in asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization

Received November 5, 2014
Revised March 21, 2015
Accepted April 5, 2015



Paulo Cicero Nascimento¹
Luciana Assis Gobo¹
Denise Bohrer¹
Leandro Machado Carvalho¹
Margareth Coutinho Cravo²
Leni Figueiredo Mathias Leite²

¹Department of Chemistry,
Federal University of Santa
Maria, Santa Maria, Brazil

²CENPES/Petrobras, Cidade
Universitária, Rio de Janeiro,
Brazil

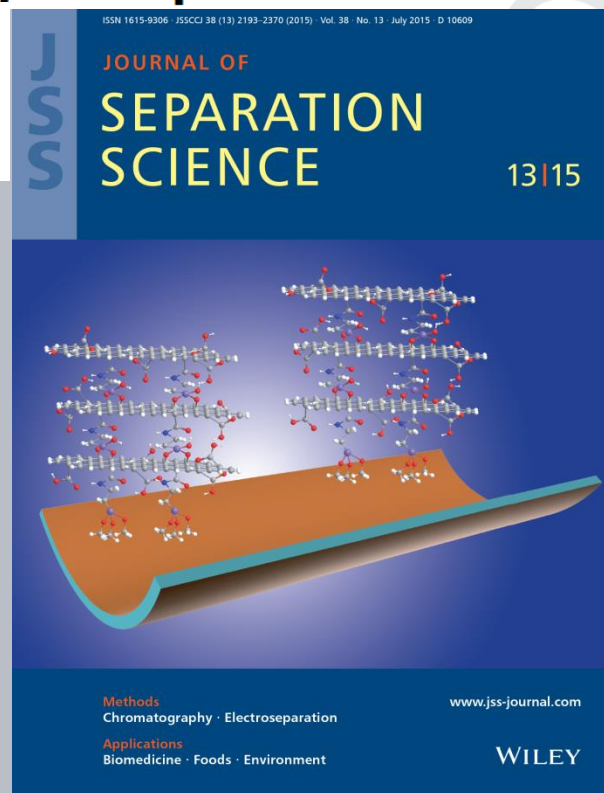
Received August 11, 2015

Revised September 24, 2015

Accepted September 24, 2015

Research Article

Determination of oxygen and nitrogen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions of asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization



MUITO OBRIGADO!!!