

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) EM LIGANTE ASFÁLTICO BRASILEIRO.

Paulo Roberto N. Fernandes¹ (Universidade Federal do Ceará), Lucidalva S. Pinheiro² (Universidade Federal do Ceará), Rivelino M. Cavalcante (Universidade Federal do Ceará), Ronaldo F. do Nascimento (Universidade Federal do Ceará), Jorge B. Soares³ (Universidade Federal do Ceará), Sandra de Aguiar Soares^{1*} (Universidade Federal do Ceará).

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Caixa Postal 12200, 60455-970 Fortaleza/CE, paulorquimico@yahoo.com.br, *sas@ufc.br.

²Departamento de Física da UFC, Caixa Postal 12200, 60455-970 Fortaleza/CE, lspinheiro04@yahoo.com.br.

³Departamento de Engenharia de Transporte da UFC, Caixa Postal 12200, 60455-970 Fortaleza/CE, jsoares@det.ufc.br.

A emissão gerada durante a aplicação do ligante asfáltico na pavimentação de estradas e rodovias, especialmente quando usado na produção de misturas a quente, pode conter alguns compostos potencialmente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Compostos como benzeno, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) têm sido detectados, representando um grande risco de contaminação, sobretudo para os trabalhadores envolvidos na usinagem e compactação de misturas asfálticas. Estudos têm mostrado que há riscos de câncer e que há relação entre a carcinogênese e a estrutura molecular dos HPAs. Uma das alternativas propostas para diminuir a emissão de voláteis é utilizar asfaltos modificados. Estudos conduzidos em campo indicaram que a adição de polímeros (0.3-1%) resultou em acentuada redução (cerca de 90%) na emissão de derivados de benzeno. De acordo com os estudos, a fase polimérica dispersa na superfície do asfalto atua como uma camada protetora, minimizando drasticamente a emissão das substâncias. O presente trabalho pretende avaliar a importância do ligante asfáltico de petróleo como fonte de contaminantes, principalmente em relação aos HPAs, levando-se em conta o aquecimento ao qual é submetido na usina e aplicação de suas misturas à quente. A eficácia da incorporação de aditivos específicos também será avaliada, em relação à emissão dessas substâncias. Para tal avaliação, foram realizados procedimentos de extração e separação, utilizando métodos cromatográficos, como a dispersão de matriz em fase sólida (DMFS), cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC), além da técnica de microscopia de tunelamento (STM) na caracterização dos HPAs. A análise dos cromatogramas da fração dos aromáticos extraídos da CAP fazenda alegre, revelou a presença de 8 HPAs prioritários, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA). Foram detectados 5 HPAs considerados tóxicos (naftaleno, acenafeno, fluoreno, antraceno e fluorateno) e 3 HPAs considerados mutagênicos e carcinogênicos (indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]pireno, benzo[g,h,i]perileno). A análise por microscopia de tunelamento (STM) da fração dos aromáticos mostrou um HPA com uma estrutura de seis anéis benzênicos fundidos e um espaço vazio entre eles, formando um grande hexágono oco, similar ao coroneno, adsorvido na superfície de Au(111) previamente modificado por uma molécula com grupamento tiol. Os resultados preliminares da análise dos aromáticos presentes via análise cromatográfica e STM em Au(111) representam um passo importante na elucidação estrutural dos HPAs contidos no ligante asfáltico.

HPAs, ligante asfáltico, cromatografia, STM.

1. INTRODUÇÃO

O ligante asfáltico obtido a partir da destilação do petróleo tem a sua utilização mais intensa em serviços de pavimentação. O ligante é utilizado juntamente com outros componentes formando uma mistura com características apropriadas para resistir às intempéries e agressões impostas ao longo de sua vida útil. Durante as etapas que envolvem a produção e estocagem, bem como, na preparação e aplicação das misturas na pavimentação, temperaturas elevadas são geralmente necessárias causando a emissão de substâncias voláteis no meio ambiente, algumas das quais potencialmente prejudiciais à saúde dos profissionais envolvidos nestes procedimentos. Embora os níveis de exposição dos profissionais no setor da pavimentação sejam geralmente baixos, alguns estudos revelam que existe a possibilidade de danos à saúde após longos tempos de exposição por inalação ou mesmo riscos por contaminação da pele. Considera-se que até os resíduos gerados pelos veículos e o atrito dos pneus em circulação nas vias pavimentadas podem ser responsáveis pela contaminação.

Algumas publicações a respeito da responsabilidade dos setores industriais envolvidos têm gerado muitas discussões no meio científico e críticas por parte da indústria petrolífera que, por sua vez, entende não ser possível responsabilizar o setor quando a maioria da população está exposta também a outros fatores de risco.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a importância do ligante asfáltico de petróleo como fonte de substâncias potencialmente prejudiciais, principalmente os HPAs, levando-se em conta a temperatura ao qual o ligante é submetido na usina e durante aplicação em misturas a quente. Para tal avaliação foram realizados procedimentos de extração e separação dos HPAs em amostras de ligante brasileiro utilizando métodos cromatográficos, como a dispersão de matriz em fase sólida (DMFS), cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC). A técnica de microscopia de tunelamento (STM) foi utilizada na caracterização dos HPAs.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os ligantes asfálticos são misturas complexas com uma considerável variedade de compostos orgânicos. Como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando entra em contato com o ar e quando aquecido gera uma série de gases e voláteis no meio ambiente (Binet *et al.*, 2002).

Os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), como o tolueno, etilbenzeno e xilenos, entre outros, são algumas das substâncias encontradas em resíduos e voláteis emitidos (Franzen e Trumbore, 2000). Estudos em diversas matrizes ambientais como o efluente da combustão de carvão, a exaustão dos veículos, óleos lubrificantes, fumaça do cigarro, entre outras, têm demonstrado que os HPAs presentes nestas misturas são os principais responsáveis pelo seu potencial de toxicidade (Campo *et al.*, 2006). Vários trabalhos têm relatado efeitos adversos produzidos pelos HPAs, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento de câncer. A International Agency for Research on Cancer (IARC, 2002), por sua vez, também considera que existem evidências experimentais de risco em relação ao ligante asfáltico.

Estudos indicam que em amostras de poeira coletadas em regiões urbanas são encontrados HPAs de importância toxicológica. Dados estatísticos revelam que há evidências de riscos de câncer e que há relação entre a carcinogênese e a estrutura molecular dos HPAs (Netto *et al.*, 2000; IARC, 2002). Em adição, estas substâncias têm potencial carcinogênico diferenciado. Após a emissão, as características lipofílicas dos HPAs sugerem que estes podem persistir por longo tempo no meio ambiente. Ocorre, portanto, a necessidade do emprego de aditivos com características retardantes de chama (Camino *et al.*, 2001) para minimizar estes efeitos.

A complexidade das amostras a serem analisadas e a exigência em determinar níveis cada vez menores de concentração têm demandado o surgimento de novas técnicas de extração, novos equipamentos e novos métodos para análise de HPAs em matrizes complexas como o ligante asfáltico (Tang e Issacson, 2005). A Dispersão da Matriz em Fase Sólida (DMFS) ou *Matrix Solid Phase Dispersion* (MSPD) desenvolvida para amostras sólidas e semi-sólidas (Barker, 1989) tem como principais características o uso de pequenas quantidades de amostras, pouco consumo de solvente orgânico, a realização da extração numa única etapa, que promove baixo custo e rapidez na extração.

Neste século, foram desenvolvidos métodos microscópicos de visualização baseados em feixes de íons ou de elétrons, além dos microscópios de sonda. Graças à invenção do microscópio de tunelamento *Scanning Tunneling Microscope* (STM), passou a ser possível não só ver, mas medir e manipular átomos ou moléculas. Camadas moleculares formadas através da técnica de auto-organização (*selfassembly*) estão sendo utilizadas para analisar amostras de compostos aromáticos extraídos de ligantes asfálticos do petróleo utilizando como método de detecção o STM. (Love *et al.* 2005).

Essas camadas podem ter diversas funcionalidades que determinam a sua utilização, podendo agir apenas como um espaçador entre a superfície metálica e a molécula de interesse ou como mediadores de alguma propriedade físico-química que de outra forma não seria observada diretamente (Love *et al.*, 2005).

Um requisito básico é que um dos grupos funcionais tenha forte afinidade com a superfície do metal que se deseja modificar e o grupo que fica direcionado para a interface com o ar ou a solução possa ser modificado de acordo com a utilidade da SAM, ou seja, reconhecer outra funcionalidade que venha a adsorver sobre ela. Para a superfície de ouro, normalmente utiliza-se moléculas que contenham um átomo de enxofre, que se liga fortemente à superfície e outro grupo funcional que pode ser um alceno, um radical arila ou heteroaromático, etc. (Love *et al.*, 2005).

3. METODOLOGIA

3.2.1. Extração e Separação dos HPAs

Métodos cromatográficos, tais como, Dispersão de matriz em fase sólida (DMFS), cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC). Foram utilizados nos procedimentos de extração e separação com a finalidade de avaliar a presença de HPAs no ligante CAP Fazenda. Tal método consistiu em dispersar 0,2 g de CAP em 15,0 g em sílica, depois da dispersão a mistura foi homogeneizada, e percolada em uma coluna de 50,0 cm x 1,0 cm, 5,0 g de alumina, em seguida procedeu-se a lavagem da amostra com 50,0 mL de hexano, retirando a fase dos compostos alifáticos presentes no CAP. Após a lavagem realizou-se a eluição da fração com

compostos aromáticos, consistindo em passar pela coluna três frações de solventes: F1 (39,0 mL de n-hexano + 1,0 mL de acetato de etila), F2 (19,0 mL de n-hexano + 1,0 mL de acetato de etila) e F3 (18,0 mL de n-hexano + 2,0 mL de acetato de etila), após passar essas fases, a fração dos aromáticos foi recolhida, rota evaporada e pré-concentrada para 1mL. As amostras foram injetadas em um cromatógrafo gasoso 17 A da Shimadzu.

3.2.2. Microscopia de tunelamento na análise dos compostos aromáticos

Um microscópio de tunelamento do tipo Nanoscope IIIA foi utilizado para obter as imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) no modo de altura constante (AC). A cabeça de STM utilizada registra correntes de tunelamento entre 50 pA e 50 nA. As tips (sondas) foram de tungstênio mecanicamente cortadas. Soluções aquosas foram preparadas com água deionizada. Extratos dos compostos aromáticos foram diluídos com n-hexano.

As amostras de ouro foram recozidas termicamente e posteriormente inseridas na solução do [5-(4-piridinil)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol] (HPYT) utilizada para modificar sua superfície. Após um período de incubação a amostra foi retirada da solução e lavada com água. A amostra de Au(111) modificada foi então exposta à solução do aromático extraído do ligante asfáltico, através da adição de gotas sobre a superfície, esperando até que o solvente evapore completamente para então proceder com a imagem da amostra.

4. RESULTADOS

4.1. Análise cromatográfica dos HPAs

A figura 1 mostra a curva dos padrões analíticos dos HPAs, onde temos os picos característicos dos 15 HPAs prioritários.

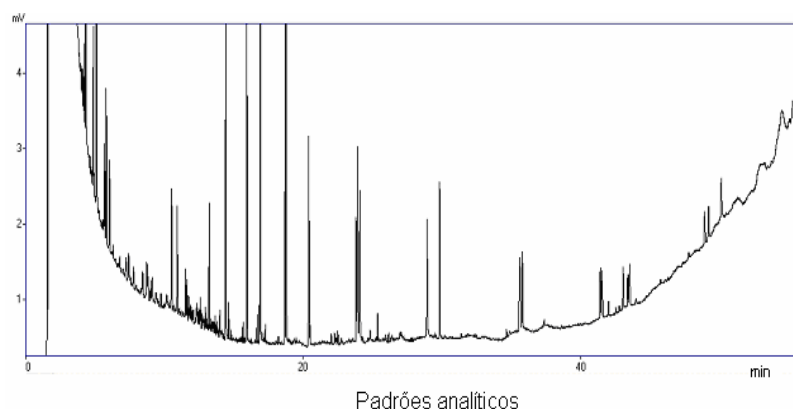


Figura 1: Cromatograma dos padrões analíticos.

A figura 2 mostra o cromatograma da fração dos aromáticos extraídos da CAP fazenda alegre. Comparando com os padrões analíticos mostrados na Figura 1 podemos notar a presença de 8 HPAs prioritários. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) temos os 5 primeiros HPAs da fração dos aromáticos considerados tóxicos e os 3 últimos HPAs considerados mutagênicos e carcinogênicos.

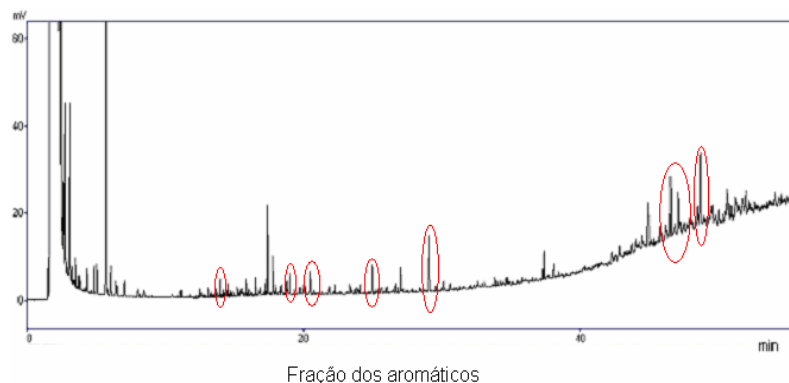


Figura 2: Cromatograma da fração dos aromáticos (CAP).

A tabela 1 mostra informações dos picos dos padrões analíticos, onde temos o tempo de retenção dos compostos, comparando as figuras 1 e 2, temos o tempo de retenção dos HPAs, onde em destaque temos o tempo de retenção dos HPAs presentes na fração dos aromáticos extraídos do CAP

Tabela 1 - Picos dos padrões analíticos (em negrito HPAs presentes na fração dos aromáticos).

Pico	Tempo	Área	Altura	Nome
1	14,344	12769	8815	Naftaleno
2	18,684	30890	15228	Acenafteno
3	20,305	8187	3693	Fluoreno
4	23,807	10714	4196	Fenantreno
5	23,984	10331	3912	Antraceno
6	28,825	7871	2880	Fluoranteno
7	29,739	8237	3075	Pireno
8	35,493	3800	1178	Benzo (a) antraceno
9	35,686	3198	995	Criseno
10	41,310	2116	581	Benzo (b) antraceno
11	41,447	1743	464	Benzo (k) antraceno
12	42,960	822	222	Benzo (a) pireno
13	48,827	1299	318	Indeno
14	49,111	1002	234	Dibenzo
15	50,018	1232	296	Benzo (g,h,i)perileno

4.2. Microscopia de Tunelamento (STM) na Análise dos HPAS

A rede do [5-(4-piridinil)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol] HPYT é hexagonal e caracterizada por um espaçamento de $\sim 5,4 \times 5,4$ Å, conforme observado na figura 3. A rede do HPYT apresenta resistência moderada à varredura da tip, e mantém sua estrutura sobre determinada faixa de voltagens. A estrutura é moderadamente estável e pode ser observada via STM.

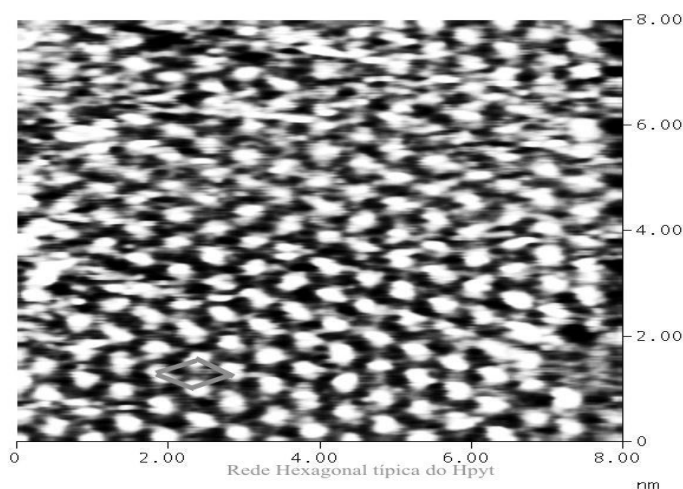


Figura 3. Imagem de STM de HPYT no modo de altura constante. Área: 80×80 Å.

Na figura 4 temos a imagem de STM de uma amostra de Au-HPYT exposta a solução denominada *aromáticos shake 1* (fração dos aromáticos extraídos do CAP fazenda alegre). A rede molecular observada sobre a superfície na figura 4 apresenta periodicidade de $\sim 9 \times 9$ Å entre as cadeias e dentro das cadeias. A topografia e o espaçamento observado são diferentes da rede observada para o HPYT apresentada na figura 3 e foi concluído que a nova estrutura era decorrente da adsorção de uma molécula aromática sobre a camada de HPYT.

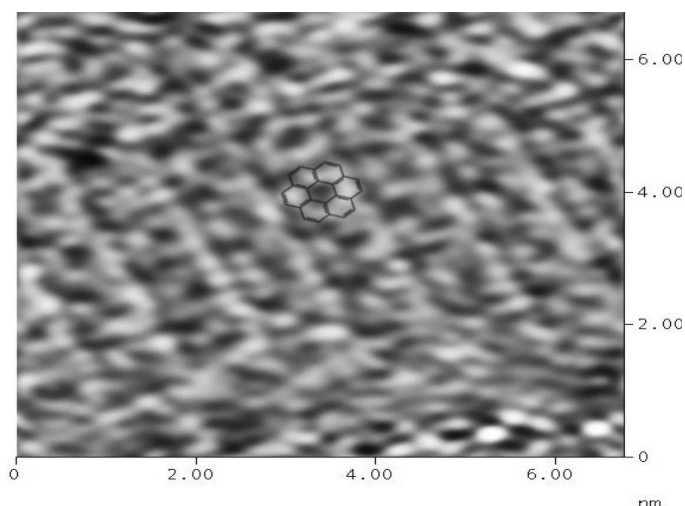


Figura 4. Imagem de STM (AC) de uma amostra de Au-HPYT submetida à solução de *aromáticos shake 1*. Estrutura molecular do coroneno foi sobreposta de forma arbitrária sobre a imagem de STM.

A estrutura observada foi atribuída a uma molécula que pode ser o coroneno baseado no contraste da imagem de STM e nas dimensões observadas por outros autores para essa molécula. A superfície modificada deteriora rapidamente com a varredura da tip, portanto a área não pode ser monitorada durante um longo tempo, fazendo variações dos parâmetros de tunelamento. Para confirmar os resultados, outra amostra de Au-HPYT foi exposta a uma nova alíquota de *aromáticos shake 1*. Em baixa resolução, a superfície apresenta a estrutura característica do Au(111) como algumas ilhas que normalmente são oriundas do processo de adsorção do tiól (Love *et al.*, 2005). Em alta resolução, a presença de uma estrutura molecular com relativo alto enrugamento vertical foi observada, como visto na figura 5.

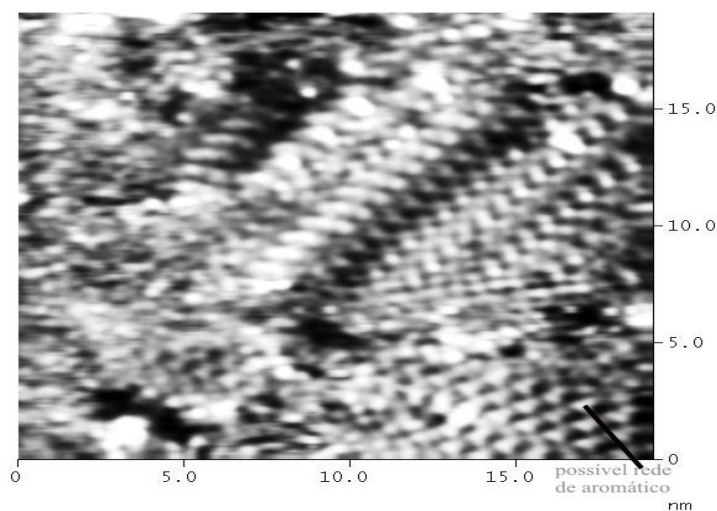


Figura 5. Imagem de STM (AC) para segunda amostra de Au-HPYT exposta a solução de *aromáticos shake 1*.

A rede mostrou-se razoavelmente resistente à varredura da tip, porém também deteriora com o tempo. A imagem da figura 5 mostra a estrutura que se assemelha a um “chevron” ou “espinha de peixe”. O espaçamento entre os máximos de corrente (pontos brancos na imagem) é de 8.5-9,0 Å. Esse espaçamento reforça a idéia de uma molécula com estrutura bastante diferente da HPYT está adsorvida na superfície. A estrutura é bastante próxima da observada para a amostra representada na figura 4. Várias imagens foram obtidas para essa estrutura confirmando a presença da molécula aromática sobre a superfície, detalhes internos da molécula não foram observados possivelmente devidos a efeitos da tip, porém as dimensões são muito similares a observada para o possível coroneno, corroborando a presença de um aromático com possíveis anéis fundidos na superfície.

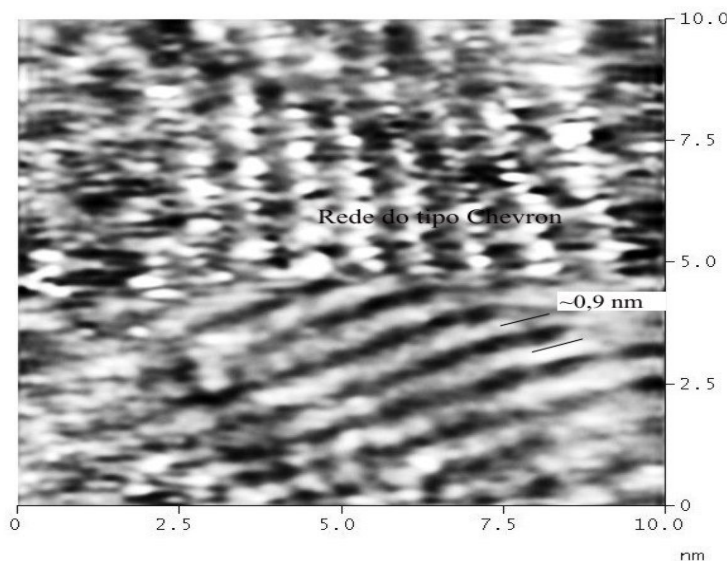


Figura 6. Imagem de STM (AC) mostrando detalhes da estrutura em chevron da figura 5.

A seção de corte para essa estrutura revela parâmetros onde entre as cadeias existe um espaçamento de $\sim 9,0$ Å. Dentro das cadeias apesar da resolução não ser tão alta existe um espaçamento de $\sim 5,8$ Å. Esses parâmetros podem ser devido a um outro aromático um pouco menor que o coroneno ou ainda ser uma molécula que adsorveu sobre a rede do HPYT perpendicularmente, ou seja, ela tem seus anéis orientados perpendiculares ao ouro e o espaçamento entre eles é o mesmo da rede do HPYT devido a uma modulação da superfície âncora (Love *et al.*, 2005), essas dimensões são apresentadas na imagem da figura 7.

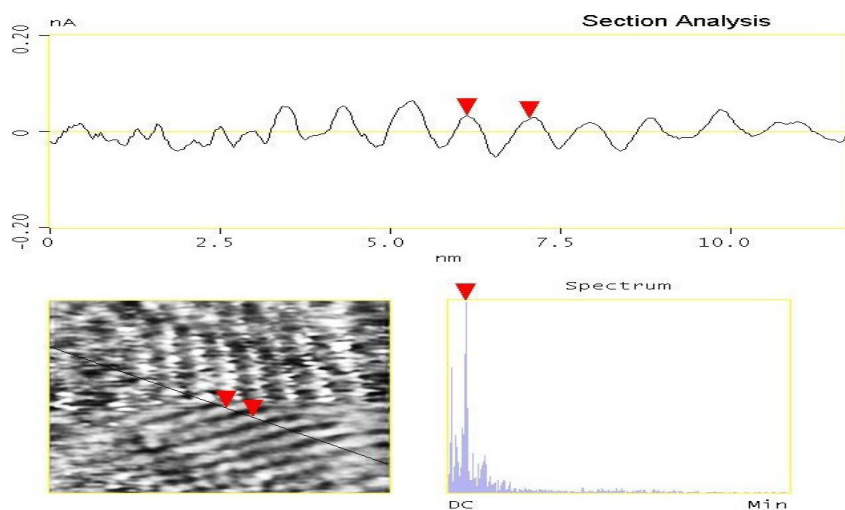


Figura 7. Imagem de STM (AC) analisada com a seção de corte, espaçamento entre as cadeias no gráfico é de ~ 9 Å.

5. CONCLUSÃO

O ligante asfáltico analisado apresentou em sua composição HPAs considerados tóxicos e outros considerados mutagênicos e carcinogênicos, além de outros HPAs, diferentes dos padrões analíticos estudados, provavelmente HPAs com cadeias alifáticas laterais.

A técnica de STM se mostra uma técnica muito promissora na caracterização estrutural dos HPAs, sendo necessárias ainda algumas adaptações na técnica para a caracterização de outros HPAs. A partir dos dados obtidos pode-se concluir que a HPYT é capaz de reconhecer alguns aromáticos contidos nos extratos obtidos do ligante asfáltico de petróleo. A orientação do coroneno sobre a superfície modificada observado parece ser a dos anéis aromáticos paralelos com o ouro.

6. AGRADECIMENTOS

A LUBNOR, CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas.

7. REFERÊNCIAS

- BARKER, S.A.; LONG, A. R.; SHORT, C.R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. **Journal of Chromatography**. United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v.475, p.353-361, April 1989.
- BINET, S.; PFOHL-LESZKOWICZ. A.; BRANDT. H.; LAFONTAINE M.; CASTEGNARO M. Bitumen Fumes: Review of Work on the Potential Risk to Workers and the Present Knowledge on its Origin. **The Science of the Total Environment**. United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v. 300, p. 37–49, June 2002.
- CAMINO, G.; MAFFEZZOLI, A.; BRALIA, M.; LAZZARO, De M.; ZAMMARANO, M. Effect of hidroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene vinyl acetate copolymer. **Polymer Degradation Stability**. United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v. 74, p. 457-464, March 2001
- CAMPO, L.; ADDARIO, L.; BURATTI, M.; SCIBETTA, L.; LONGHI, O.; VALLA, C.; CIRLA, P. E.; MARTINOTTI, I.; FOÀ, V.; FUSTINONI, S. Biological Monitoring of Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Determination of Unmetabolized Compounds in Urine. **Toxicology Letters**. United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v. 162, p. 132–138, January 2006.
- FRANZEN, M. R.; TRUMBORE, D. C. Reduction of asphalt fumes in roofing kettles, **Environment Science Technology**. United States of America: American Chemical Society Published, v. 34, nº12, p. 2582-2586, May 2000.
- IARC. Some traditional herbal medicines, naphthalene and styrene. In: **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. vol. 82. France: International Agency for Research on Cancer Published, 2002, 590p.
- LOVE, J.C., ESTROFF, L.A.; KRIEBEL, J.K.; NUZZO, R.G.; WHITESIDES G.M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chemical Reviews**. United States of America: American Chemical Society Published, v.105, p. 1103-1169, April 2005.
- LUCENA, M.C.C. Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros. Tese de Doutorado, Departamento de Química Orgânica e inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2005.
- MURAKAMI, M.; NAKAJIMA, F.; FURUMAI H. Size- and Density-Distributions and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Road Dust. **Chemosphere**. . United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v. 61, p. 783–791, May 2005.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA J. C.; DIAS A. E. X. O.; BAREK. J.; ARBILLA. G.; OLIVEIRA. A. S.; FERREIRA. L. F. V. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica, **Química Nova**, São Paulo: Publicação da Sociedade Brasileira de Química, v. 23, nº 6, p.765–773, Maio 2000.
- TANG, B.; ISACSSON U. Determination of aromatic hydrocarbons in asphalt release agents using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. United States of America: Elsevier Science B.V. Published, v. 1069, p. 235-244, February 2005.