TRANSPORTES
revistatransportes.org.br
anpet
associação nacional de pesquisa e ensino em transportes
anpet.org.br

Diagnóstico de emissões de poluentes atmosféricos na produção de misturas asfálticas

Diagnosis of emissions of air pollutants in the production of asphalt mixtures

Amanda Pontes Maia Pires Alcantara[1], Jefferson Pereira Ribeiro[1], Iran Gomes da Rocha Segundo[2], Débora Barbosa da Silva[1], Leandro Machado de Carvalho[3], Jocinei Dognini[4], Joaquim Alexandre Santos Almeida Oliveira Carneiro[2], Francisco Wagner de Sousa[5], Verônica Teixeira Franco Castelo Branco[1]

[1]Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil

[2]Universidade do Minho, Azurém, Guimarães, Portugal

[3]Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil

[4]Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental, Blumenau, Santa Catarina, Brasil

[5]Intituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Caucaia, Ceará, Brasil

Contato: amanda.a@det.ufc.br, (APMPA); jeffersonufc7@gmail.com, (JPR); iran_gomes@hotmail.com, (IGRS); debora.silva@det.ufc.br, (DBS); lemacarvalho@gmail.com, (LMC); jocinei.dognini@sc.senai.br, (JD); carneiro@fisica.uminho.pt, (JASAOC); fr.wagner@ifce.edu.br, (FWS); veronica@det.ufc.br, (VTFCB)

Recebido:
6 de março de 2023
Aceito para publicação:
3 de agosto de 2023
Publicado:
12 de dezembro de 2023

Editor de Área:
Francisco Thiago Sacramento Aragão, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Palavras-chave:
Diagnóstico de emissões.
Poluição atmosférica.
Misturas asfálticas.
Usinagem.

Keywords:
Diagnosis of emissions.
Atmospheric pollution.
Asphalt mixtures.
Machining.

DOI: 10.58922/transportes.v31i3.2887

RESUMO

Os pavimentos asfálticos são comumente utilizados em grandes centros urbanos no Brasil. No entanto, vários contaminantes do ar são emitidos durante o ciclo de produção desses pavimentos devido, principalmente, a necessidade de uso de altas temperaturas durante esse processo. Esta pesquisa visa avaliar os níveis de poluição durante o processo de produção (usinagem) de misturas asfáltica em contexto real. Para avaliar tal aspecto, foram analisadas emissões de poluentes atmosféricos geradas em uma usina de misturas asfálticas durante seu período de operação em comparação com o seu estágio de inatividade. Utilizaram-se os métodos de amostragem passiva para a quantificação do dióxido de nitrogênio (NO_2) e do dióxido de enxofre (SO_2) e amostragem ativa para a quantificação de Material Particulado de tamanho aerodinâmico inferior a 10 µm (MP_{10}), nas quais foram realizadas as suas especiações químicas quanto aos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), aos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e ao Níquel (Ni). Comparando os resultados encontrados no contexto da usina em operação com aqueles obtidos durante o seu estágio de inatividade, houve um aumento na concentração de todos os poluentes analisados, dos quais destaca-se o MP_{10} com COVs, HPAs e Ni adsorvido.

ABSTRACT

Asphalt pavements are commonly used in large urban centers in Brazil. However, several air contaminants are emitted during the production cycle of these pavements due, mainly, to the need to use high temperatures during this process. This research aims to evaluate the levels of pollution during the production process (machining) of asphalt mixtures in a real context. To evaluate such aspect, emissions of air pollutants generated in an asphalt mixtures plant during its operation period were analyzed in

comparison with its inactivity stage. Passive sampling methods were used for the quantification of nitrogen dioxide (NO_2) and sulfur dioxide (SO_2) and active sampling was used for the quantification of particulate matter of aerodynamic size less than 10 µm (PM_{10}), in which their chemical specification for volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nickel (Ni) were carried out. Comparing the results found in the context of the plant in operation with those obtained during its inactive stage, there was an increase in the concentration of all pollutants analyzed, of which stands out the PM_{10} with VOCs, PAHs and Ni adsorbed.

1. INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas têm impactos diretos na poluição do ar que, por sua vez, causam riscos à saúde humana e danos ao meio ambiente (Vallero, 2014). Durante o período de pandemia houve uma melhora significativa na qualidade do ar, principalmente, nas grandes cidades, devido às políticas de confinamento (Aloi et al., 2020; Jephcote et al., 2021; Rocha et al., 2022). Isso evidenciou a forte relação entre os sistemas de transporte e a poluição do ar.

No aspecto operacional, há um amplo esforço de pesquisa para analisar os impactos do setor na qualidade do ar (Colvile et al., 2001; Bertoncini et al., 2021; Cassiano, Bertoncini e Oliveira, 2021). No entanto, essa relação ainda não foi amplamente avaliada em termos de infraestrutura, sobretudo, em contextos reais. Na infraestrutura de transportes há um duplo desafio quanto à essa temática: a emissão de poluentes durante as etapas construtivas dos pavimentos, principalmente, dos pavimentos asfálticos; além do efeito indireto do tipo e das condições dos pavimentos nas operações de transportes que, consequentemente, influenciam nas emissões veiculares (EPA, 1973, 2000, 2003). Recentemente, questões relacionadas à poluição atmosférica geraram preocupações sobre a contribuição dos serviços de pavimentação para a piora da qualidade do ar, especialmente, quando estes são executados em grandes centros urbanos (Chong et al., 2018; Fontenele et al., 2018; Pouranian e Shishehbor, 2019; Cheraghian et al., 2020; Rocha Segundo et al., 2021).

A produção de misturas asfálticas usinadas a quente requer o aquecimento do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) a temperaturas em torno de 160°C. A composição química orgânica complexa desse insumo faz com que o seu aquecimento volatilize poluentes atmosféricos nocivos, tais como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), etc. (EPA, 1973, 2003). Além disso, essa indústria utiliza elevados volumes de agregados minerais que podem constituir uma fonte significativa de Materiais Particulados (MPs).

Dentre os MPs, as partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10µm (MP_{10}) geram preocupação porque estas podem adsorver poluentes orgânicos (COVs e HPAs) e metálicos. Estas são as partículas, geralmente, emitidas durante os processos industriais e relacionados à construção civil (Anderson, Thundiyil e Stolbach, 2012). Já o NO_2 está envolvido na formação de *smog* fotoquímico e chuva ácida. O SO_2, além de estar, também, associado à formação de chuva ácida, é o principal precursor das concentrações ambientais de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm ($MP_{2,5}$) e tende a ser encontrado em instalações industriais devido à queima de combustíveis fósseis

(EPA, 2020). VOCs e HPAs são substâncias potencialmente prejudiciais à saúde humana, cuja exposição pode causar desde acometimentos leves, como náuseas e irritações às mucosas, até comprometimentos graves, como problemas cardiorrespiratórios e cânceres diversos. Já o Níquel (Ni) é um metal pesado com potencial carcinogênico aos seres humanos (IARC, 2012). O níquel ocorre no petróleo bruto e no asfalto principalmente na forma de complexos organometálicos, como as metaloporfirinas. Portanto, a determinação de Ni nestes tipos de amostras é importante, tanto do ponto de vista toxicológico quanto econômico. É importante destacar que a fração volátil de Ni-porfirinas no asfalto podem ser volatilizadas durante o tratamento térmico. Então, compostos de Ni podem ser encontrados nos MPs emitido em usinas de mistura asfáltica, onde o ligante asfáltico é aquecido para produzir a mistura asfáltica (asfalto + agregado mineral) utilizada para pavimentação de estradas. Embora a emissão de metais pesados contribua para a poluição atmosférica representa um risco para a saúde humana, apenas alguns trabalhos relataram a quantificação de Ni presentes em MP de usinas de mistura de asfalto (Adolfo et al., 2022).

O diagnóstico de emissões em serviços de pavimentação visa identificar o perfil dos poluentes atmosféricos gerados em seus processos e constitui uma importante ferramenta de planejamento e gestão ambiental. Por meio dele, pode-se orientar ações mais eficientes de monitoramento, controle e mitigação desses contaminantes para tornar essas atividades menos poluentes e ambientalmente mais corretas.

Este trabalho investigou as emissões geradas em uma usina de misturas asfálticas, durante seus períodos de inatividade e de operação, para avaliar se houve contribuição dessa atividade para a poluição do ar, em contexto real. A análise foi realizada através da coleta e da quantificação de NO_2, SO_2 e MP_{10}, bem como pela especiação química de VOCs, HPAs e Ni adsorvidos no MP_{10}. Vale salientar que este estudo apresenta uma inovadora abordagem no estudo dos poluentes gerados em usinas asfálticas, principalmente, em relação aos compostos adsorvidos em MP_{10} oriundos dessa fonte, tema pouco avaliado na literatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O planejamento experimental delineado para este trabalho adaptou-se à rotina operacional de uma usina de mistura asfáltica localizada na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), no Ceará, a fim de investigar as condições reais de seu funcionamento. A usina analisada opera em produção contínua, em contrafluxo, utiliza gás natural como combustível e possui capacidade de produção de 160 ton/h. Para promover a redução dos níveis de emissões, essa unidade produtiva possui sistemas filtrantes compostos por coletores de finos, ciclones e filtros de manga.

Durante o período de amostragem foram usinados diferentes traços de misturas asfálticas (Tabela 1). A temperatura do tambor secador manteve-se constante de forma a aquecer o CAP 50/70 (proveniente da Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste – Lubnor, Petrobras) em, aproximadamente, 165°C, para todas as misturas asfálticas usinadas nos dias monitorados.

Tabela 1: Composições das misturas asfálticas avaliadas durante a usinagem

			Composição final da mistura asfáltica			
Traço	**Tipo de Mistura**	**Material Fresado[d] (%)**	**Teor de CAP (%)**	**Brita 1" (%)**	**Brita 1/2" (%)**	**Pó de pedra (%)**
1	Binder[a]	15,0	4,5	26,7	26,7	42,1
2	CAUQ[b]	15,0	5,7	-	19,4	74,9
3	CAUQ[b]	-	5,7	-	22,1	72,2
4	AAUQ[c]	10,0	6,0	-	-	94,0

Fonte: Adaptada de Barbosa (2019).
[a]Camada de Ligação.
[b]Concreto Asfáltico Usinado a Quente.
[c]Areia Asfáltica Usinada a Quente.
[d]Segundo os proprietários da usina, os teores de insumos virgens (CAP, brita 1"; brita ½" e pó de pedra) são cálculados mediante caracterização prévia do material fresado e compensados no momento da usinagem pelo operador da unidade. Além disso, adota-se a taxa de ativação do ligante igual a 100%, portanto, o percentual de material fresado, aqui tabelado, já está incluso na composição final da mistura, não sendo necessário somá-lo novamente.

As amostragens de NO_2, SO_2 e MP_{10} foram realizadas com a usina inativa (sem produção) e em operação. NO_2 e SO_2 foram coletados por amostragem passiva seguindo a metodologia proposta por Ribeiro et al. (2019). Impregnaram-se filtros de celulose (25 mm de diâmetro) com 100 µL de solução absorvente, para NO_2 utilizou-se uma solução alcoólica de KI 0,5 M e KOH 0,2 M, e para SO_2 uma solução aquosa de Na2CO3 0,01 $mol.L^{-1}$. Após secagem, os filtros foram colocados nos amostradores (Figura 1a) e depois em suportes de acrílico (Figura 1b) para serem expostos no pátio da usina por 72 h. Os amostradores passivos foram alocados em postes e outros espaços físicos disponíveis ao redor da planta de usinagem das misturas asfálticas, a 2,5 m de altura em relação ao solo (Figura 1f). Já o MP_{10} foi amostrado por um período de 3 h (9 h às 12 h), com vazão de ar de 67,8 $m^3.h^{-1}$, em um amostrador de grandes volumes (HiVol 3000, ECO-HVS3000-02, Ecotech®) (Figura 1f), em filtros de fibra de vidro, que foram secos e pesados antes e depois das amostragens. As coletas de MP_{10} foram realizadas em dias distintos de usinagem utilizando o mesmo equipamento supracitado. Durante o período de operação, o equipamento foi alocado (Figura 1e) próximo a esteira transportadora de mistura asfáltica para os silos de estocagem (Posição 1) e próximo à saída do secador/misturador de tambor rotativo (Posições 2 e 3). Durante o período de inatividade da usina, o HiVol 3000 foi alocado apenas no ponto 1 (Figura 1e), pois, a pausa programada pela empresa foi de apenas de 72 h. Essas posições foram escolhidas, estrategicamente, de modo que a amostragem ocorresse o mais próximo possível ao local de usinagem das misturas asfálticas. Além disso, levou-se em consideração, também, a disponibilidade de energia elétrica e a garantia de segurança no processo de amostragem.

O NO_2 e SO_2 adsorvidos nos filtros foram eluídos com 6 mL de solução reagente. Para o NO_2 foi utilizada uma solução reagente de NEDA 0,1% e a quantificação do mesmo foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-1800, Shimadzu) a 540 nm (Saltzman, 1954). Para o SO_2 foi utilizada uma solução reagente de H_2O_2 30% e a quantificação foi feita por cromatografia de íons (modelo 883 Basic IC Plus, Metrohm). As condições cromatográficas foram: solução supressora de íons ácido sulfúrico 500 mM e solução de carbonato de sódio 3,2 mM–1,0 mM de bicarbonato de sódio para a fase móvel. A taxa de fluxo utilizada foi de 0,7 mL/min.

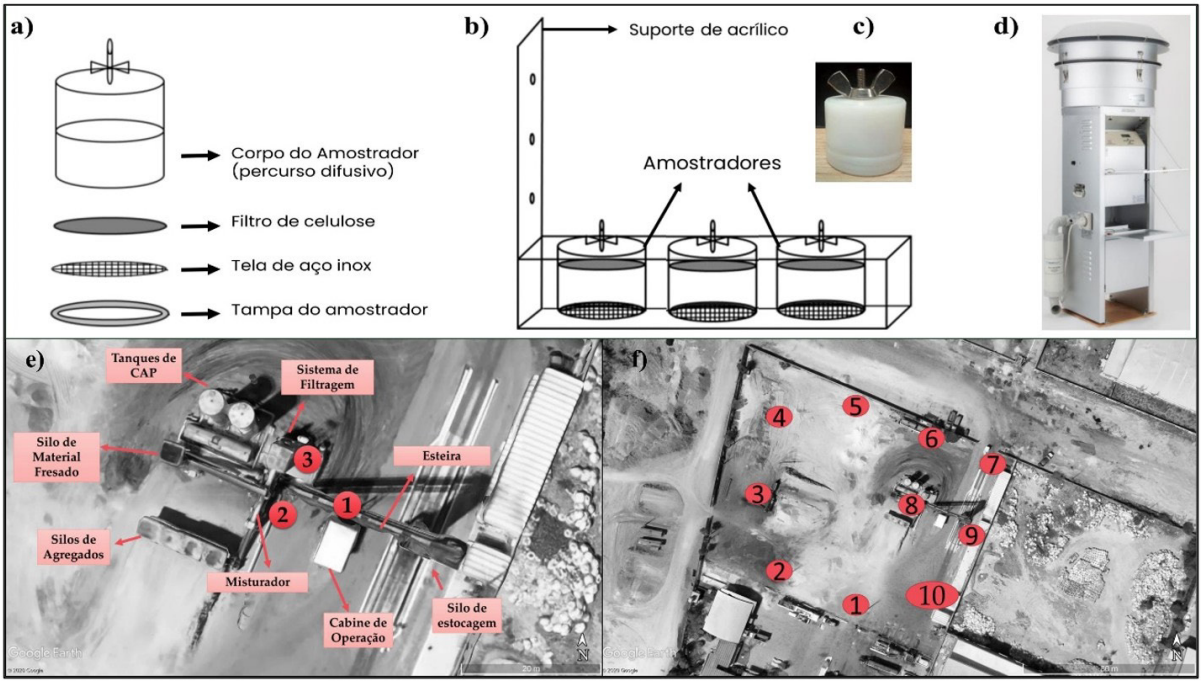


Figura 1. Esquema de amostragem dos poluentes. Legenda: a) partes do amostrador passivo, b) suporte de acrílico e amostradores, c) imagem real do amostrador passivo, d) HiVol 3000 e) posicionamentos do HiVol 3000, f) posicionamentos dos suportes de acrílico [adaptada de: Barbosa, 2019].

A taxa de amostragem passiva foi controlada pelo processo de difusão. A concentração média de gases na atmosfera, durante o período de exposição dos filtros, foi calculada pela integração da primeira lei de Fick de acordo com a Equação 1:

$$C = (m \times L) / (D \times A \times t) \quad (1)$$

em que:

C: concentração do analito (NO_2 ou SO_2);

m: massa do analito;

L: comprimento do caminho difusivo;

D: coeficiente de difusão molecular;

A: área da seção transversal do amostrador;

t: tempo de amostragem.

Já as concentrações de MP_{10} retido nos filtros, após as amostragens, foram determinadas, gravimetricamente, em relação ao volume de ar amostrado (Acoem, 2023), segundo a Equação 2:

$$C = (m_f - m_i)/V \quad (2)$$

em que:

C: concentração de MP_{10};

m_f: massa final do filtro;

m_i: massa inicial do filtro;

V: volume de ar amostrado.

Para análise dos HPAs, COVs e Ni seguiram-se as metodologias propostas por Heikkilä et al. (2002) e Adolfo et al. (2022). Os filtros com MP_{10} foram extraídos ultrassonicamente com diclorometano por 2 h. Os extratos foram concentrados e quantificados por cromatografia (VOCs e HPAs) e absorção atômica (Ni). O GC/MSD (GC-7890B/MS-5977A, Agilent®) foi equipado com uma coluna capilar HP-5MS (20 m × 0,18 mm, i.d. 0,18 µm de espessura de filme). O Hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 0,7 mL min^{-1}. Para determinação dos COVs, o volume de injeção foi de 1 µL no modo *split* 1:20 (14 mL min^{-1}); temperatura do injetor a 220°C; com o seguinte programa de gradiente de temperatura: 45°C por 2 min, 8°C min-1 a 120°C, 20°C min^{-1} a 160°C, 30°C min^{-1} a 220°C (mantido por 1.625 min). Para determinação dos HPAs, o volume de injeção foi de 2 µL no modo *splitless* pulsado; temperatura do injetor a 280°C; com o seguinte programa de gradiente de temperatura: 35°C por 2,4 min, 50°C.min^{-1} a 130°C (mantido por 2,8 min), 20°C.min^{-1} a 180°C (2,8 min), 20°C.min^{-1} a 260°C (2,8 min), 20°C.min^{-1} a 300°C (4,2 min). Para análise de Ni utilizou-se uma alíquota de 20 mL do extrato concentrado que foi evaporada, sob atmosfera de N_2, e o conteúdo remanescente foi ressuspenso em 500 µL de solução de ácido nítrico (HNO_3) 0,5% (v/v). Posteriormente, as amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (HR-CS AAS) (modelo: ContrAA 700, Analytik Jena®). As medidas foram realizadas nas linhas primárias de Ni (232 nm). O programa de temperatura utilizado nas análises seguiu as recomendações do fabricante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra os resultados para as emissões de NO_2 e SO_2 obtidas durante as amostragens realizadas na usina. Pode-se perceber que, praticamente, não houve contribuição do processo de usinagem para o aumento dos níveis desses poluentes. Utilizou-se um teste de hipóteses (*t* de *Student*) para avaliar se houve diferença significativa nos resultados das medições.

Apesar de numericamente, e graficamente, alguns pontos relativos à análise de SO_2 aparentem ter níveis diferentes entre as situações amostrais analisadas (inatividade e operação), sobretudo nos pontos 5, 6, 7 e 9, o resultado da análise estatística mostrou que não houve evidências suficientes para concluir que esses níveis médios de SO_2 sejam diferentes (P-valor = 0,25). Isso sugere que a usinagem das misturas asfálticas não elevou significativamente os níveis de SO_2 na usina, e tais diferenças numéricas podem estar associadas a erros aleatórios da amostragem e da análise química. Para as emissões de NO_2, o teste apresentou resultado oposto e pôde-se concluir que houve evidências suficientes de que os níveis médios de NO_2 são diferentes (P-valor = 0,001) para as duas situações amostrais (inatividade e operação).

A partir da observação da Figura 2, destaca-se que alguns fatores podem ter contribuído para os baixos níveis desses poluentes na usina, tanto durante sua operação quanto nos períodos de inatividade, dentre eles estão: o tipo de combustível utilizado (gás natural) e a interferência das condições meteorológicas. A queima do gás natural é considerada mais limpa, do ponto de vista ambiental, se comparada com a queima de outros combustíveis que, comumente, são utilizados nas usinas, tais como o óleo de Baixo Ponto de Fluidez (BPF). Adicionalmente, o gás natural é um combustível praticamente isento de enxofre, o que justificaria os baixos níveis desse poluente durante a operação da usina. A produção de

NO_x, pelo sistema de aquecimento do tambor secador, é inevitável, uma vez que o ar ambiente é utilizado como comburente. No entanto, o aumento desse poluente durante a operação da usina pode ter relação, também, com o fluxo de veículos pesados (movidos a *diesel*) para transporte das misturas asfálticas produzidas, uma vez que esses são, tradicionalmente, considerados como principais fontes móveis de NO_x. Adicionalmente, a Tabela 2 mostra que houve considerável interferência das condições meteorológicas durante as coletas. Assim, os níveis maiores de precipitação, durante a amostragem realizada na usina em operação, podem ter contribuído para um efeito de lavagem da atmosfera pela chuva, reduzindo a presença desses poluentes no ar (Kwak et al., 2017).

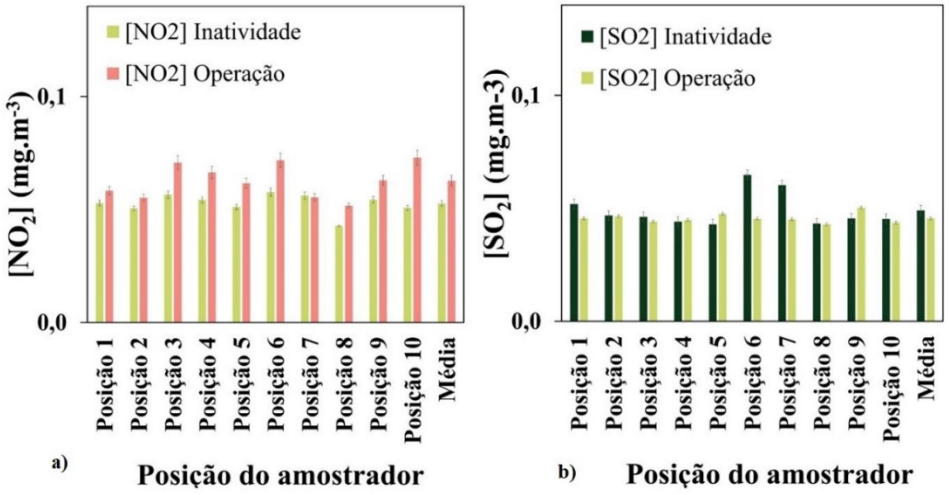


Figura 2. Concentrações de NO_2 e SO_2 observadas na usina.

Tabela 2: Condições meteorológicas[a] das campanhas de amostragem do NO_2 e SO_2

Amostragem	Velocidade do vento ($m.s^{-1}$)	Direção do Vento	Temperatura (°C)	Precipitação Acumulada[b] (mm)	Umidade Relativa (%)
Inatividade	0,9 ± 1,0	Nordeste (NE)	26,9 ± 1,9	12,5	89,5 ± 5,5
Operação	1,0 ± 1,3	Norte-Nordeste (NNE)	26,8 ± 2,0	55,0	88,8 ± 4,9

[a]Dados obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) de Fortaleza.
[b]Valor acumulado de chuvas nas 72 h de amostragem.

A Figura 3 apresenta os resultados relativos às emissões de MP_{10} na usina. Pode-se notar que, apesar de haver um aumento da concentração do poluente durante o funcionamento da usina, em relação ao seu período de inatividade, não houve uma relação direta entre a concentração de MP no ar e o volume de produção de misturas asfálticas na usina.

A ocorrência de chuvas durante as coletas de MP_{10} pode ter, também, acarretado o efeito de lavagem da atmosfera reduzindo a disponibilidade desse poluente no ar (Tabela 3). Pode-se perceber que esse efeito foi ainda mais significativo nos dias em que o HiVol estava alocado na posição 2 (próximo à saída do secador/misturador de tambor rotativo) dado o volume maior de chuvas. Adicionalmente, nas posições 1 e 3, as velocidades dos ventos foram menores, o que sugere menor dispersão dos poluentes, sendo que a posição 3 teve maior volume de chuvas, o que justificaria seu valor intermediário entre os locais monitorados durante a operação da usina.

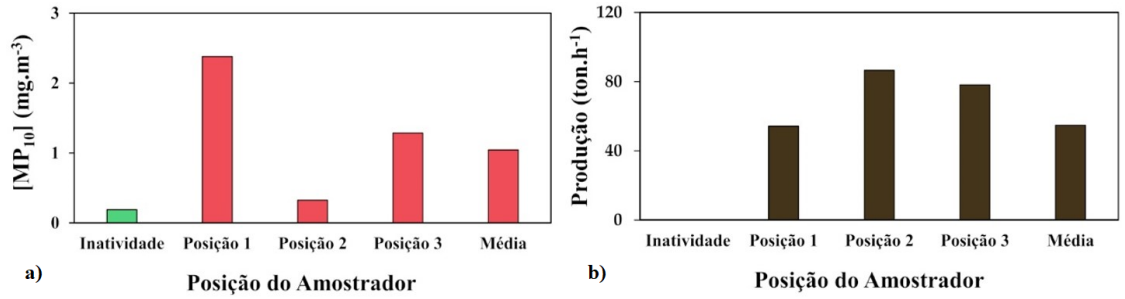


Figura 3. Níveis de MP_{10} e produção de misturas asfálticas na usina considerando diferentes posições do amostrador.

Tabela 3: Condições meteorológicas[a] das campanhas de amostragem do MP_{10}

Amostragem	Velocidade do vento ($m.s^{-1}$)	Direção do Vento	Temperatura (°C)	Precipitação Acumulada[b] (mm)	Umidade Relativa (%)
Inatividade	2,5 ± 1,2	Sudeste (SE)	27,1 ± 0,1	9,4	83,0 ± 12,7
Operação (Posição 1)	0,7 ± 0,9	Nordeste (NE)	27,4 ± 0,8	7,6	93,0 ± 2,8
Operação (Posição 2)	0,8 ± 1,1	Sudeste (SE)	26,5 ± 2,5	54,6	89,0 ± 12,7
Operação (Posição 3)	0,5 ± 0,7	Sudeste (SE)	27,4 ± 1,9	16,8	91,5 ± 9,2

[a]Dados obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) de Fortaleza.
[b]Valor acumulado de chuvas nas 72 h de amostragem.

Outro argumento diante desses resultados parte da observação do fenômeno em campo. Verificou-se que nas áreas circundantes à unidade de produção das misturas asfálticas, nas quais o HiVol foi alocado, havia uma intensa movimentação de agregados virgens para alimentação dos silos e de caminhões que geravam poeiras perceptíveis "a olho nu" (macroscopicamente). Assim, acredita-se que houve contribuições síncronas ao processo de usinagem da mistura asfáltica em si que, no entanto, se integram e são inerentes ao fenômeno de emissão de MP em condições reais de operação de usinas.

Em relação aos contaminantes orgânicos e ao Ni, as concentrações obtidas, a partir da especiação química das amostras de MP_{10} coletadas com a usina inativa, foram abatidas das concentrações das amostras coletadas durante a operação da usina, de modo a verificar o acúmulo de COVs, HPAs e Ni adsorvidos no MP_{10}. Ou seja, serão apresentadas as diferenças entre as concentrações durante a usinagem e com a usina em estágio de inatividade. Os resultados sugerem que o processo de usinagem das misturas asfálticas contribuiu para o aumento da concentração de Ni e de praticamente todos os poluentes orgânicos analisados. Conclui-se que estes poluentes devem ser provenientes do processo de usinagem de misturas asfálticas.

Observou-se uma menor concentração dos compostos orgânicos leves, com até 3 anéis, enquanto as moléculas de maior peso molecular estão mais concentradas na fase particulada analisada (Tabela 4). Em relação aos COVs, apenas benzeno, etilbenzeno e O-xileno não acumularam nas amostras coletadas na usina. Já em relação aos HPAs, todos os poluentes acumularam, em pelo menos uma das posições do amostrador.

A literatura aponta que os HPAs de pesos moleculares mais baixos, com dois ou três anéis aromáticos, são mais voláteis e, por isso, são emitidos a priori na fase gasosa, o que justificaria os baixos níveis de COVs e HPAs com até 3 anéis, como: naftaleno, acenafteno e acenaftileno, adsorvidos na fase particulada em análise (Ravindra, Sokhi e Van Grieken, 2008; Brudi et al., 2020). Pode-se seguir a mesma compreensão para os HPAs de maior peso molecular. Um estudo conduzido pela agência de proteção ambiental norte-

americana caracterizou substâncias presentes nos vapores de asfalto e detectou concentrações significativas de benzeno e naftaleno (EPA, 1994). Ventura, Jullien e Monéron (2007) analisaram HPAs, na fase gasosa, oriundos de uma usina de asfalto em Blois na França, e detectaram pireno, fluoranteno, antraceno, fenantreno, fluoreno, acenafteno e acenaftileno em maiores concentrações. Os trabalhos supracitados endossam os resultados obtidos no presente estudo em fase particulada.

Tabela 4: Concentrações de COVs, HPAs e Ni acumulados* durante a operação da usina

		Concentração ($ng.m^3.h^{-1}$)		
Poluente	**N° de anéis**	**Posição 1**	**Posição 2**	**Posição 3**
Tetracloroetileno	0	0,45	1,21	0,96
Tolueno	1	8,95	5,55	9,04
M,P-xileno	1	0,06	0,06	0,07
Estireno	1	0,05	0,04	0,04
Naftaleno (Nap)	2	0,31	0,24	0,33
Acenafteno (Ace)	3	0,62	14,48	12,46
Acenaftileno (Acy)	3	0,47	7,83	6,74
Antraceno (Ant)	3	0,17	4,98	2,08
Fenantreno (Phe)	3	NA	104,66	158,99
Fluoreno (Flu)	3	5,57	182,91	179,68
Fluoranteno (Flua)	4	NA	NA	136,97
Benzo[a]antraceno (BaA)	4	10,63	12,03	20,17
Criseno (Chr)	4	10,94	4,21	20,98
Pireno (Pyr)	4	0,30	68,15	291,31
Benzo[a]pireno (BaP)	5	16,72	1.436,56	32,16
Benzo[k]fluoranteno (BkFA)	5	0,41	NA	122,57
Dibenzo[a,h]antraceno (DahA)	5	NA	2,59	9,59
Benzo[g,h,i]perileno (BghiP)	6	2,17	0,80	36,25
Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IcdP)	6	2,85	2,88	79,70
Ni	-	0,81	0,82	0,70
Parâmetros de análise		**Posição 1**	**Posição 2**	**Posição 3**
$[MP_{10}]$ ($mg.m^{-3}.h^{-1}$)		2,19	0,14	1,09
Produção ($ton.h^{-1}$)		54,30	86,60	78,20

*Acumulado: valor de concentração do poluente na coleta durante a operação da usina menos o valor de concentração do poluente durante a coleta na usina inativa.
NA: Não Acumulado – poluente não acumulado nas citadas posições, valor da concentração do poluente durante a coleta da usina em operação igual a coleta da usina inativa.

Apesar da concentração de MP_{10} não ter apresentado uma relação proporcional com a produção de mistura asfáltica, pode-se observar que o contrário ocorre com os poluentes adsorvidos. O acúmulo dessas substâncias nos filtros parece ser compatível com a produção de mistura asfáltica. Outra evidência que fortalece esse raciocínio é o fato de a extração de Ni ter sido realizada em fase orgânica, *a priori* na forma de metaloporfirinas. Assim, a presença desse marcador químico no extrato orgânico das amostras coletadas na usina, evidenciam que o processo de usinagem e o aquecimento do ligante asfáltico são as fontes principais da fração orgânica extraída dos filtros. Essa compreensão foi embasada nos estudos de Quadros et al. (2010) que identificaram a ocorrência de perda da concentração de Ni durante o aquecimento do petróleo. O estudo vislumbrava a possibilidade de Ni ser encontrado em amostras de MP após aquecimento, como foi corroborado pela presente pesquisa.

4. CONCLUSÕES

Esta pesquisa se propôs a avaliar os níveis de poluição durante o processo de produção (usinagem) de misturas asfáltica em contexto real. Para avaliar tal aspecto, foram

analisadas emissões de MP_{10} (com a especiação química de VOCs, HPAs e Ni), NO_2 e SO_2 geradas em uma usina de misturas asfálticas durante seu período de operação em comparação com o seu estágio de inatividade. Os dados obtidos nesse trabalho evidenciam a contribuição do processo de usinagem de misturas asfálticas para a piora da qualidade do ar ambiente na usina analisada, demonstrada, sobretudo, pelos contrastes nos níveis de NO_2, MP_{10}, COVs, HPAs e Ni em seus períodos de inatividade e operação.

A presença de chuvas durante as coletas dos poluentes inorgânicos mostrou um efeito de lavagem atmosférica significativo que pode ter contribuído para redução dos níveis de NO_2 e SO_2 durante o período de produção das misturas asfálticas. Nesse caso, apenas a concentração de NO_2 mostrou-se, significativamente, diferente em relação ao período de inatividade da usina.

A concentração de MP_{10} não apresentou relação direta com a quantidade de mistura asfáltica produzida. Acredita-se que fontes externas síncronas possam contribuir para os níveis desses poluentes. No entanto, a quantidade de VOCs, HPAs e Ni adsorvidos no MP_{10} são maiores quando há uma maior quantidade de produção de mistura asfáltica, o que evidencia a contribuição do processo de produção das misturas asfálticas para o aumento da disponibilidade desses poluentes na atmosfera.

Além disso, o presente estudo expõe a necessidade de melhorias nos processos industriais do setor de pavimentação asfáltica, sobretudo, no que diz respeito ao controle de emissões, que atualmente desconsidera a existência de fontes poluidoras concomitantes, como a presença de fontes móveis no processo (tráfego de caminhões na usina) e a estocagem inadequada dos agregados virgens. Por não estarem em ambiente coberto, a exposição dos agregados ao vento favorece a resuspensão de poeira (MP) do solo e o carreamento dessas partículas no ar. Adicionalmente, ocorre, também, aumento do consumo de energia elétrica e, consequentemente, o aumento de emissões gasosas no tambor secador, para secar os agregados que ficam ainda mais suscetíveis a umidade dada sua exposição às chuvas e a um nível maior de umidade relativa do ar em períodos chuvosos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap), MLC-0191-00144.01.00/22 (Edital Mulheres na Ciência). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo 404978/2021-5 – Chamada CNPq/MCTI/FNDCT Nº 18/2021 - Faixa B - Grupos Consolidados. À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), projeto NanoAir PTDC/FIS-MAC/6606/2020. Ao Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr) do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará (LABOMAR/UFC). Ao Laboratório de Análises de Traço (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

Acoem (2023) *User Manual HiVol 3000 High Volume Air Sampler Version 1.8*. Limonest: Acoem. Disponível em: <https://cdn.bfldr.com/Q3Z2TZY7/as/xwrjj5s7rrkhs7wwvjj2hk4/HiVol-3000-User-Manual-Rev-18bfldr.com> (acesso em 03/08/2023).

Adolfo, F.R.; L.E. Claussen; R.S. Cargnin et al. (2022) Influence of thermal aging and long term-aging on Ni and V content in asphalt fractions and their determination in air particulate matter from asphalt mixing plants. *Fuel*, v. 324, p. 124289. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124289.

Aloi, A.; B. Alonso; J. Benavente et al. (2020) Effects of the COVID-19 lockdown on urban mobility: empirical evidence from the city of Santander (Spain). *Sustainability*, v. 12, n. 9, p. 3870. DOI: 10.3390/su12093870.

Anderson, J.O.; J.G. Thundiyil e A. Stolbach (2012) Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of Medical Toxicology*, v. 8, n. 2, p. 166-175. DOI: 10.1007/s13181-011-0203-1. PMid:22194192.

Barbosa, L.M. (2019) *Avaliação das Concentrações de Material Particulado, NO_2 e SO_2 Resultantes dos Serviços de Pavimentação Asfáltica em um Ambiente Urbano*. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/49796> (acesso em 03/08/2023).

Bertoncini, B.V.; W.F.L. Quintanilha; L.A. Rodrigues et al. (2021) Onboard analysis of vehicle emissions in urban ways with different functional classifications. *Urban Climate*, v. 39, p. 100950. http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100950.

Brudi, L.C.; F.R. Adolfo; P.C. Nascimento et al. (2020) Emission and collection of polycyclic aromatic hydrocarbons from raw asphalt samples heated at 130 °C. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 9, p. 11248-11257. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01913.

Cassiano, D.R.; B.V. Bertoncini e L.K.A. Oliveira (2021) Conceptual model based on the activity system and transportation system for sustainable urban freight transport. *Sustainability*, v. 13, n. 10, p. 5642. DOI: 10.3390/su13105642.

Cheraghian, G.; A.C. Falchetto; Z. You et al. (2020) Warm mix asphalt technology: an up to date review. *Journal of Cleaner Production*, v. 268, p. 122128. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122128.

Chong, D.; Y. Wang; K. Zhao et al. (2018) Asphalt fume exposures by pavement construction workers: current status and project cases. *Journal of Construction Engineering and Management*, v. 144, n. 4, p. 05018002. DOI: 10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0001454.

Colvile, R.; E. Hutchinson; J. Mindell et al. (2001) The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 9, p. 1537-1565. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00551-3.

EPA (1973) *Atmospheric Emissions from the Asphalt Industry (EPA 650/2-73-046)*. Washington: United States Environmental Protection Agency.

EPA (1994) *Evaluation of Emissions from Paving Asphalts Final Report (EPA-600/R-94-135)*. Washington: United States Environmental Protection Agency.

EPA (2000) *Hot Mix Asphalt Plants Emission Assessment Report (EPA 454/R-00-019)*. Washington: United States Environmental Protection Agency.

EPA (2003) National emission standards for hazardous air pollutants: asphalt processing and asphalt roofing manufacturing: final rule. Federal Register. Part III, v. 68, n. 82, p. 22975-23007, College Park.

EPA (2020) Report on the Environment: Sulfur Dioxide Emissions. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=22> (acesso em 03/08/2023).

Fontenele, P.V.G.; V.T.F. Castelo Branco; R.M. Cavalcante et al. (2018) Avaliação da exposição e risco de câncer em trabalhadores da pavimentação: um estudo baseado nos níveis de partículas respiráveis presentes nos fumos de asfalto. *Transportes*, v. 26, n. 2, p. 16-30. DOI: 10.14295/transportes.v26i2.1447.

Heikkilä, P.; R. Riala; M. Hämeilä et al. (2002) Occupational exposure to bitumen during road paving, *AIHA Journal*, v. 63, n. 2, p. 156-65. DOI: 10.1080/15428110208984699. PMid:11975651.

IARC (2012) *A Review of Human Carcinogens. Part C: Arsenic, Metals, Fibers, and Dusts*. Lyon: International Agency for Research on Cancer.

Jephcote, C.; A.L. Hansell; K. Adams et al. (2021) Changes in air quality during COVID-19 'lockdown' in the United Kingdom. *Environmental Pollution*, v. 272, p. 116011. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116011. PMid:33386205.

Kwak, H.Y.; J. Ko; S. Lee et al. (2017) Identifying the correlation between rainfall, traffic flow performance and air pollution concentration in Seoul using a path analysis. *Transportation Research Procedia*, v. 25, p. 3552-3563. DOI: 10.1016/j.trpro.2017.05.288.

Pouranian, M. e M. Shishehbor (2019) Sustainability assessment of green asphalt mixtures: a review. *Environments*, v. 6, n. 6, p. 73. DOI: 10.3390/environments6060073.

Quadros, D.P.C.; E.S. Chaves; F.G. Lepri et al. (2010) Evaluation of Brazilian and Venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 11, p. 5907-5911. DOI: 10.1021/ef100148d.

Ravindra, K.; R. Sokhi e R. Van Grieken (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 13, p. 2895-2921. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.

Ribeiro, J.P.; D.R. Cassiano; B.V. Bertoncini et al. (2019) Compreensão da formação de NO_2 proveniente das operações de transporte urbano e suas relações com agentes causais. *Transportes*, v. 27, n. 2, p. 209-223. DOI: 10.14295/transportes.v27i2.1728.

Rocha Segundo, I.; E. Freitas; V.T.F. Castelo Branco et al. (2021) Review and analysis of advances in functionalized, smart, and multifunctional asphalt mixtures. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 151, p. 111552. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111552.

Rocha, C.A.; E.V. Marques; R.P. Santos et al. (2022) A better understanding of air quality resulting from the effects of the 2020 pandemic in a city in the Equatorial Region (Fortaleza, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 29, n. 14, p. 20921-20938. DOI: 10.1007/s11356-021-16697-y. PMid:34748175.

Saltzman, B.E. (1954) Colorimetric micro determination of nitrogen dioxide in the atmosphere. *Analytical Chemistry*, v. 26, n. 12, p. 1949-1955. DOI: 10.1021/ac60096a025.

Vallero, D. (2014) *Fundamentals of Air Pollution* (5a ed.). Boston: Academic Press.

Ventura, A.; A. Jullien e P. Monéron (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from a hot-mix drum, asphalt plant: study of the influence from use of recycled bitumen. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 6, n. 6, p. 727-734. DOI: 10.1139/S07-022.