



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VICTOR PONTES PIRACELLI

**EMISSÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM
CONDIÇÕES REAIS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.
MATERIAL PARTICULADO (MP), *BLACK CARBON* (BC) E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)**

Londrina
2015

VICTOR PONTES PIRACELLI

**EMISSÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM
CONDIÇÕES REAIS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.
MATERIAL PARTICULADO (MP), *BLACK CARBON* (BC) E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P667e Piracelli, Victor Pontes.
Emissões de poluentes atmosféricos em condições reais de pavimentação
asfáltica. Material particulado (MP), *black carbon* (BC) e hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos (HPA) / Victor Pontes Piracelli. – Londrina, 2015.
66 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Química atmosférica – Teses. 2. Controle em tempo real – Teses.
3. Combustão – Pesquisa – Teses. 4. Carbon-black – Teses. 5. Ar – Qualidade –
Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título: Material
particulado (MP), black carbon (BC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
(HPA). IV. Título.

CDU 54:577.4

VICTOR PONTES PIRACELLI

**EMISSÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM CONDIÇÕES
REAIS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA. MATERIAL PARTICULADO
(MP), *BLACK CARBON* (BC) E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS (HPA)**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Leila Doprinchinski Martins
Universidade Federal Tecnológica do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 23 de setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus; à Professora Dra. Maria Cristina Solci, por todo seu conhecimento e entusiasmo transmitidos; ao grupo LACA, principalmente ao Ismael, pelos conselhos e discussões.

À minha família, aos meus amigos e à Camila.

Ao grêmio CACIQUE e à CMTU/Prefeitura Municipal de Londrina.

A Universidade Estadual de Londrina, ao Programa de Pós-graduação em Química, ao CNPq pela bolsa concedida, à CAPES e Fundação Araucária.

PIRACELLI, Victor Pontes. **Emissões de poluentes atmosféricos em condições reais de pavimentação asfáltica. Material particulado (MP), black carbon (BC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)**. 2015.66 f Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

O uso intensivo de asfalto gera poluentes para atmosfera sendo nocivo ao ambiente e preocupante quanto à saúde ocupacional. A aplicação de produtos asfálticos conduz à emissão de concentrações significativas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e material particulado (MP) para a atmosfera. Este trabalho tem como objetivo avaliar as emissões de poluentes para a atmosfera em condições reais de pavimentação asfáltica através da amostragem e quantificação de MP, BC e HPA nas frações particulada fina e grossa, assim como HPA na fase gasosa, provenientes de duas ocasiões. Na duplicação da rodovia PR-445 em Londrina, Paraná os intervalos de concentrações diárias para MP_{1,0}, MP_{2,5}, MP₁₀, BC_{1,0}, BC_{2,5} e BC₁₀ foram respectivamente, 5,6 – 20,5; 6,3 – 24,2; 20,6 – 66,7; 2,0 – 6,8; 1,8 – 6,5 e 1,4 – 3,4 $\mu\text{g m}^{-3}$. Durante a reforma do asfalto no interior do terminal de ônibus urbano de Londrina os intervalos foram 15,1 - 75,1; 19,7 – 144,9; 5,1 – 14,6 e 4,9 – 16,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{1,0}, MP_{2,5}, BC_{1,0}, BC_{2,5}, respectivamente. Considerando a Σ HPA os intervalos de concentrações diárias em fase gasosa, no MP_{1,0}, no MP_{2,5}, e no MP₁₀ foram, respectivamente, 937 – 1700; 12 – 52; 12 – 37 e 26 – 32 ng m^{-3} na duplicação da PR-445 e na reforma do terminal 136 – 2790; 3 – 183 e 2 – 194 ng m^{-3} , respectivamente, para fase gasosa, MP_{1,0} e MP_{2,5}. Os elevados valores de concentração de MP obtida no presente trabalho é preocupante considerando os limites estabelecidos pelos órgãos ambientais. A aplicação de derivados asfálticos propicia a emissão de HPA tanto na fase particulada quanto na gasosa, assim como os de maior e de menor massa molar. Considerando o número de anéis, os HPA de menor número são emitidos em concentração mais elevada. Espera-se que os resultados deste trabalho possam propiciar informações uteis à sociedade de forma a beneficiar práticas de menor impacto ambiental e de proteção à saúde.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Asfaltamento. Medidas em tempo real.

PIRACELLI, Victor Pontes. **Emissions of air pollutants in real conditions of asphalt paving. Particulate matter (PM), black carbon (BC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).** 2015. 66 p Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

The intensive use of asphalt generates pollutants into the atmosphere being harmful to the environment and worrying about the occupational health. The application of asphalt products leads to the emission of significant concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particulate matter (PM) to the atmosphere. This paper aims to assess the emissions of pollutants into the atmosphere in real conditions of asphalt paving through sampling and quantification of MP, BC and PAH in fine and coarse particulate fractions, as well as HPA in the gas phase, from two occasions. Intervals of the daily concentrations for PM_{1.0}, PM_{2.5}, PM₁₀, BC_{1.0}, BC_{2.5} and BC₁₀ were respectively, 5.6 - 20.5; 6.3 - 24.2; 20.6 - 66.7; 2.0 - 6.8; 1.8 - 6.5 and 1.4 - 6.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ in the doubling of PR-445 highway in Londrina, Paraná and that of to the reform of the Londrina urban central terminal asphalt were 15.1 - 75.1; 19.7 - 144.9; 5.1 - 14.6 and 4.9 - 16.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ to PM_{1.0}, PM_{2.5}, BC_{1.0} and BC_{2.5}, respectively. For ΣPAH , intervals daily concentrations in the gas phase, in MP_{1.0} in PM_{2.5}, and PM₁₀ was respectively, 937 - 1700; 12 - 52; 12 - 37 e 26 - 32 ng m^{-3} in the doubling of PR-445 and that of to the terminal reform, 136 - 2790; 3 - 183 e 2 - 194 ng m^{-3} respectively for gas phase MP_{1.0} and PM_{2.5}. The concentration range of MP obtained by this work is worrying considering the limits set by environmental agencies. The application of asphalt leads to the emission of PAHs in both the particulate and the gas phase, as well as higher and lower molecular weight. Considering the number of rings, the smaller PAHs are emitted at a higher concentration. It is expected that the results of this study may provide useful information to society to benefit practices with less environmental impact and health protection.

Keywords: Atmospheric pollution. Paving. Real-word emission.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Interação da luz solar com partículas de <i>black carbon</i> suspensas na atmosfera	21
Figura 2 – Classificação dos componentes carbôneos de partículas. Por propriedades ópticas (absorção de luz) do lado esquerdo da figura (BC_a / BrC / LAC). Contraste com abordagem para classificação de partículas com base em medições da natureza refratária, do lado direito da figura (CE_a e CO_a)	22
Figura 3 – Pirosíntese de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos a partir de precursor etano.	27
Figura 4 – Espectro de absorção UV de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Espectro de referência.....	29
Figura 5 – Amostradores em funcionamento no trecho da obra de duplicação de 16,8 Km da rodovia intermunicipal PR-445 entre as cidades de Londrina e Cambé no estado do Paraná PR-445. Local de amostragem no primeiro dia de coleta (20/09/13)	35
Figura 6 – Reforma do piso interno asfáltico no terminal central de ônibus urbano de Londrina, Paraná. Local de amostragem no primeiro dia de coleta (03/04/14).....	36
Figura 7 – Cromatograma de fluorescência SUPELCO PAH Calibration Mix 500 ng mL ⁻¹ . Cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/FLU) com coluna MetaSil ODS (METACHEM®) Injeção de 20 µL e fase móvel com gradiente de programação H ₂ O/CH ₃ CN com porcentagem de CH ₃ CN (35, 65, 100 e 100) % à (0, 2, 16 e 18) min. Excitação molecular em 254 nm e emissão no modo “zero order”	41
Figura 8 – Cromatograma de absorção SUPELCO PAH Calibration Mix 500 ng mL ⁻¹ . Cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/FLU) com coluna MetaSil ODS (METACHEM®) Injeção de 20 µL e fase móvel com gradiente de programação H ₂ O/CH ₃ CN com porcentagem de CH ₃ CN (35, 65, 100 e 100) % à (0, 2, 16 e 18) min. Absorção molecular em 228 nm	42

Figura 9 – Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura (°C), velocidade do vento (km h ⁻¹); eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) (µg m ⁻³) durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina	45
Figura 10 – Concentração de emissões diárias de material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) (µg m ⁻³) durante obras de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013	46
Figura 11 – Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura (°C), velocidade do vento (km h ⁻¹); e eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de material particulado grosso (MP ₁₀) (µg m ⁻³) e <i>black carbon</i> (µg m ⁻³) em material particulado grosso durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina	47
Figura 12 – Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura (°C), velocidade do vento (km h ⁻¹); eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de <i>black carbon</i> (µg m ⁻³) em material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina	48
Figura 13 – Concentração de emissões diárias de <i>black carbon</i> (µg m ⁻³) em material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) durante obras de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013.....	49
Figura 14 – Concentração de emissões diárias (ng m ⁻³) de HPA em fase gasosa, em MP _{1,0} , em MP _{2,5} e em MP ₁₀ . Reconstrução da PR-445. Entre 20 e 29 de setembro de 2013, Londrina	55
Figura 15 – Concentração de emissões diárias (ng m ⁻³) de HPA em fase gasosa, em MP _{1,0} e em MP _{2,5} . Obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostradores de análise atmosférica e métodos de análise para diversas classes de analitos.....	19
Tabela 2 – Fórmula química, massa molar e fórmula estrutural de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários	25
Tabela 3 – Razões de diagnóstico entre HPA, faixa limítrofe e tipo de fonte correspondente	32
Tabela 4 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Padrão certificado (SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U).....	42
Tabela 5 – Porcentagem de recuperação de HPA obtida por teste em cartucho XAD e filtros (mesmas condições de extração das amostras). Padrão certificado (SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U)	43
Tabela 6 – Concentrações diárias (ng m^{-3}) mínima, média e máxima de HPA e ΣHPA no material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$), grosso (MP_{10}) e na fase gasosa. Reconstrução da PR-445. Entre 20 e 29 de Setembro de 2013	51
Tabela 7 – Concentrações diárias (ng m^{-3}) mínima, média e máxima de HPA e ΣHPA no material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$) e na fase gasosa. Obra de reforma no terminal urbano de Londrina. Entre 3 e 11 de Abril de 2014.....	52
Tabela 8 – Razões de diagnóstico entre HPA, faixa limítrofe e tipo de fonte correspondente aplicadas às campanhas de amostragem: obra de duplicação na PR-445 e obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina	58
Tabela 9 – Coeficiente de correlação de Pearson entre concentração de HPA (ng m^{-3}) na fase gasosa, no $\text{MP}_{1,0}$, no $\text{MP}_{2,5}$ e no MP_{10} e as concentrações de MP (1,0 e 2,5) ($\mu\text{g m}^{-3}$). Reconstrução da PR-445 (entre 20 e 29 de Setembro de 2013) e obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina (entre 03 e 11 de abril de 2013)	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	EMIÇÃO ASFÁLTICA.....	11
1.2	EMIÇÕES VEICULARES	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	14
2.2	POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM AMBIENTE URBANO	15
2.2.1	Material particulado	15
2.2.1.1	<i>Amostragem e determinação analítica</i>	17
2.2.2	Black carbon	20
2.2.2.1	<i>Determinação analítica</i>	21
2.2.2.2	<i>Terminologia para material carbôneo</i>	23
2.2.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	24
2.2.3.1	<i>Determinação analítica</i>	28
2.2.3.2	<i>Identificação da fonte de emissão</i>	31
2.3	ATIVIDADES DE OBRAS CIVIS.....	32
2.3.1	Pavimentação asfáltica	33
2.3.1.1	<i>Legislação</i>	34
3	OBJETIVO	34
4	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	35
4.2	AMOSTRAGEM	37
4.3	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE	38
4.3.1	Gravimetria	38
4.3.2	Reflectância (BC)	38
4.3.3	Extração e CLAE	39
4.3.3.1	<i>Porcentagem de recuperação da extração</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	MATERIAL PARTICULADO E <i>BLACK CARBON</i>	44

5.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	50
5.2.1	Atribuição da fonte de emissão de HPA	57
5.3	CORRELAÇÃO ENTRE MP E HPA	59
6	CONCLUSÃO	61
	REFERENCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

1.1 EMISSÃO ASFÁLTICA

Asfalto é um resíduo de petróleo composto por uma mistura complexa de elementos alifáticos, aromáticos e heterocíclicos. Sua composição elementar é principalmente de carbono e hidrogênio, e menos de 3% em nitrogênio, oxigênio e enxofre. A composição exata do asfalto depende da complexidade química do petróleo e do processo de produção. Asfalto é um semissólido, sólido ou líquido viscoso de cor marrom escura à preto, produzido por destilação não destrutiva nas refinarias de petróleo. Pela passagem de ar quente à elevadas temperaturas o asfalto é oxidado e adquire as propriedades físicas requeridas pela indústria, de acordo com o produto final. Milhões de toneladas de asfalto são produzidas anualmente e utilizadas em indústrias de pavimentação (GASTHAUER et al., 2008; WESS; OLSEN; SWEENEY, 2004).

Estima-se que o asfalto cru possua a classe mais ampla de potentes agentes carcinogênicos. Em análise da composição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em ligante asfáltico de petróleo, os de maior massa molar (4-6 anéis) apresentaram maior concentração em comparação com os de menor massa (2-3 anéis) (FERNANDES et al., 2009).

Quando o asfalto é aquecido há a geração de vapores. Com o resfriamento destes vapores, ocorre condensação e a formação de fumos. Desta forma, estes vapores e fumos são compostos predominantemente pelos componentes mais voláteis do asfalto, e assim, possuem propriedades químicas e toxicológicas distintas do asfalto. Contudo, os componentes dos vapores não são condensados todos instantaneamente, portanto a emissão atmosférica proveniente do asfalto gera poluentes tanto na fase particulada como na fase gasosa. Assim como a composição do asfalto, fatores como temperatura, taxa de

agitação e fluxo de ar também afetam a composição química dos vapores emitidos (GASTHAUER et al., 2008; WESS; OLSEN; SWEENEY, 2004).

As emissões asfálticas são constituídas de compostos orgânicos voláteis (COV). As emissões de asfaltos naftênicos contém espécies com grande massa molar, comparadas à asfaltos parafínicos. Fumos de asfalto contém cadeias lineares longas (C₁₃ a C₂₂) saturadas e insaturadas, cadeias oxigenadas (C₁₂ a C₁₅), compostos aromáticos e aromáticos oxigenados (mono e policíclicos) e compostos com enxofre. 99% dos hidrocarbonetos emitidos são compostos saturados, enquanto em menor quantidade encontram-se os aromáticos. A concentração de COV varia com a temperatura e a composição do asfalto, e segue a equação de Arrhenius (GASTHAUER et al., 2008; TANG; ISACSSON, 2006; WANG et al., 2001).

No preparo industrial, os fumos gerados do asfalto possuem predominantemente HPA de baixa massa molar (2 e 3 anéis) (LEE et al., 2004). Quando vapor de água é misturado com fluxo de ar quente na oxidação do asfalto, a emissão de HPA aumenta (GASTHAUER et al., 2008). Em condições de pavimentação simuladas em laboratório, a emissão de HPA também é predominante entre os mais leves (3 e 4 anéis) (WANG et al., 2001). Por caracterização química da emissão de óleo asfáltico de petróleo, fenantreno é o HPA emitido em maior concentração e os com mais de 4 anéis não foram detectados (TANG; ISACSSON, 2006).

Coletas de fumos e vapores de asfalto gerados por simulação em laboratório ou em tanques de armazenamento são mais práticas em comparação com amostragens em tempo real em locais de trabalho. Contudo, é difícil reproduzir em laboratório as mesmas condições de uma coleta de campo real, tanto pela variação na composição química dos fumos e vapores gerados, quanto por fatores como temperatura, tempo de aquecimento, taxa de aplicação, etc. (KNOTTNERUS, 2007).

Estudos de fumo de asfalto expostos à pele de ratos apresentaram efeito mutagênico e causaram câncer de pele. Por investigação epidemiológica em

pavimentação asfáltica, concluiu-se que há mais risco de trabalhadores da área adquirirem câncer de pulmão, estômago, pele e leucemia (WANG et al., 2001). De acordo com o Instituto Nacional de Saúde e Segurança do Trabalho dos Estados Unidos (HAZARD..., 2000), sobre os efeitos à saúde por exposição ocupacional em asfaltamento: “A exposição de trabalhadores ao fumo de asfalto causa irritação nos olhos, nariz e garganta. Conclusões sobre efeitos crônicos como bronquite e câncer de pulmão não podem ser tomadas até o momento, no entanto, o risco não pode ser descartado”. O potencial carcinogênico e outros sintomas provocados pela exposição ao asfalto são intensamente estudados (BINET et al., 2002; KNOTTNERUS, 2007; SCHREINER, 2011). Contudo a atribuição destes sintomas exclusivamente ao asfalto não é clara devido ao baixo número de casos, pouco tempo de exposição e à exposição simultânea a outros poluentes como: fumaça de cigarro, emissões veiculares, asbestos, etc. (KNOTTNERUS, 2007).

1.2 EMISSÕES VEICULARES

No processo de combustão utilizado nos motores veiculares ocorre a queima incompleta do combustível injetado no motor. Compostos emitidos tanto em fase gasosa como particulada contribuem para poluição atmosférica, e em contato com o sistema respiratório podem causar malefícios à saúde. Além de efeitos tóxicos agudos como irritação nos olhos, nariz e garganta, a longo prazo, doenças respiratórias como câncer e fibrose pulmonar já foram relatadas (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003; PANT; HARRISON, 2013).

O aumento progressivo do número de veículos à combustão é uma ameaça em nível global devido à enorme quantidade de poluentes emitidos para atmosfera diariamente. Em grandes centros urbanos, dependendo das condições ambientais,

concentrações desses poluentes podem causar episódios críticos de má qualidade do ar, afetando a qualidade de vida e comprometendo a saúde de crianças e idosos principalmente (ABRANTES; ASSUNÇÃO; PESQUERO, 2004; YANG et al., 2012).

Considerando-se que, diariamente cerca de 12 m³ de ar são inalados pelos indivíduos, é de se esperar que a qualidade do ar respirado afete o funcionamento do organismo e portanto, a saúde do indivíduo. A proteção da saúde pública é por si só, um argumento convincente o suficiente para monitorar e tomar medidas com objetivo de controlar as emissões atmosféricas (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Ao viajar por diversas cidades ao redor do mundo, um dos grandes contrastes presenciados por esta experiência é a singularidade de cada região. Do ponto de vista ambiental, ao compararmos atmosferas mais e menos poluídas, algumas cidades parecem nítidas, enquanto outras apresentam um horizonte obscuro, recoberto por uma névoa que restringe a visibilidade e irrita olhos e garganta (BAIRD; CANN, 2012).

O fenômeno de poluição do ar envolve uma sequência de eventos: geração dos poluentes, emissão a partir de uma fonte (difusa ou pontual), transporte, transformação e remoção da atmosfera; e conseqüentemente, os efeitos causados em seres humanos, ecossistemas e materiais. Desenvolver processos que absolutamente não emitam poluentes para a atmosfera na maioria das vezes é tecnicamente impossível ou economicamente inviável. Assim, as condutas de controle de emissão visam níveis os quais os efeitos causados sejam minimizados ou se possível erradicados. Para

estabelecer tais níveis, é necessário identificar as fontes de emissão e avaliar a consequente imissão provocada e seus efeitos adversos. A partir de então, as melhores ações e meios utilizados para atingir os níveis permitidos de controle podem ser decididos em bases mais abrangentes (REEVE, 2002).

Dentre as atividades antrópicas, as principais responsáveis por emissão de substâncias poluentes na atmosfera são: processos industriais, geração de energia, combustão nos veículos automotores, e queimadas. Nas últimas décadas ocorreu grande imigração de pessoas nos centros urbanos de países em desenvolvimento e aumento do número de veículos, com isso a qualidade do ar nestes locais tem piorado muito (BAIRD; CANN, 2012).

Países desenvolvidos possuem melhores políticas de controle ambiental, portanto os níveis de emissão estabelecidos geralmente são mais rigorosos, como por exemplo o *National Ambient Air Quality*, estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USA EPA. NATIONAL..., 2014) e o *Air Quality Standards*, estabelecido pela União Europeia (EC. AIR..., 2014; EC. ASSESSMENT..., 2014). No Brasil a resolução CONAMA nº 3/1990 estabelece os padrões de qualidade do ar considerando as seguintes classes de poluentes: fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio (BRASIL. MMA..., 2014).

2.2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM AMBIENTE URBANO

2.2.1 Material particulado

A fumaça preta lançada ao ar pelo escapamento de caminhões movidos a diesel é o tipo de poluição atmosférica que presenciamos com mais frequência. A fumaça é

composta por pequenas partículas, tanto sólidas quanto líquidas, que estão temporariamente suspensas no ar. Essas partículas são chamadas de material particulado (MP) atmosférico, ou aerossol. A composição elementar básica média do MP é 70% em massa de carbono, 20% de oxigênio, 3% de enxofre, 1,5% de hidrogênio, menos que 1% de nitrogênio e, aproximadamente, 1% de elementos traço. A principal forma de classificação do MP é pelo tamanho (diâmetro aerodinâmico de partícula). As partículas grossas (fração inalável) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio entre 10 e 2,5 μm (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$), as partículas finas (fração respirável) são as inferiores a 2,5 μm ($< \text{MP}_{2,5}$) e as partículas ultrafinas são as inferiores a 0,1 μm ($< \text{MP}_{0,1}$). Dependendo do tamanho, as partículas podem atingir diferentes regiões do sistema respiratório e provocar diversos problemas, incluindo irritação, inflamações e câncer de pulmão. As partículas do MP são individualmente invisíveis a olho nu, contudo em concentrações elevadas, formam uma névoa que restringe a visibilidade e apresentam indiscutivelmente, ampla gama de potenciais impactos ambientais incluindo alterações climáticas e efeitos ecológicos (BAIRD; CANN, 2012; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; WIERZBICKA et al., 2014).

O processo de formação do MP atmosférico proveniente da combustão envolve pirólise, nucleação, crescimento, coagulação, agregação e oxidação; e depende da temperatura da chama, do tipo de combustível, da porcentagem de oxigênio, entre outros fatores. Os precursores na formação do MP atmosférico são tanto moléculas orgânicas e radicalares quanto inorgânicas, que não foram totalmente decompostas pela reação de combustão. O processo inicial de formação das partículas, converte massa do estado molecular para a fase particulada: ainda em uma das regiões mais reativas da chama, precursores passam por nucleação, e formam partículas de tamanho na ordem de alguns nanômetros. Conseqüentemente, estas pequenas partículas sofrem reações na superfície com espécies gasosas presentes na atmosfera, e aumentam a quantidade em massa de MP, mas o número de partículas se mantém. A queda no número de partículas

acompanhada da quantidade em massa de MP mantendo-se constante é identificada como coagulação, onde duas ou mais partículas colidem e coalescem. Durante o processo, reações de eliminação, condensação, fusão e oxidação podem acontecer nas moléculas constituintes do MP. A retirada do MP da atmosfera ocorre pela deposição por via seca ou húmida (HAYNES; WAGNER, 1981; HOWARD, 1997; MANAHAM, 2000).

Processos de combustão, assim como outras fontes de emissão antrópicas de MP (desgaste de pneu e freio, fundições, moinhos, entre outros) emitem MP de tamanho predominantemente fino ou ultrafino. Emissão de MP de origem natural são predominantemente de tamanho grosso, por exemplo, pólen lançado pelas plantas, ressuspensão de poeira do solo e spray marinho (BAIRD; CANN, 2012).

2.2.1.1 Amostragem e determinação analítica

Existem diferentes modos de avaliar emissões atmosféricas. No caso de emissões de veículos, por exemplo, os estudos com motores de bancada são úteis para caracterizar as emissões de um veículo sob condições controladas e para avaliar a eficiência de motores e dos combustíveis utilizados, com a vantagem de obter-se boa repetibilidade dos resultados. No entanto, eles não refletem o comportamento real do motor em uma situação normal de operação. Outra forma de avaliar emissões atmosféricas é realizar campanhas de amostragem diretamente dos motores, em estradas, túneis e outros ambientes abertos ou semiabertos. Estes testes podem fornecer informações reais das emissões veiculares pois são representativos das condições reais. Quando o objetivo é obter a comparação entre algum efeito, é possível fazer medidas em simultâneo (MARICQ, 2007; MOOSMÜLLER; CHAKRABARTY; ARNOTT, 2009).

A amostragem convencional do MP é feita passando-se o aerossol em suspensão por um filtro e tomando a massa coletada no final. A representatividade da concentração

obtida é garantida pela coleta à vazão constante. Baseando-se no mesmo princípio, existem outras formas de amostragem: i) pela utilização de um ciclone, a um fluxo definido é possível selecionar o diâmetro das partículas a serem coletadas (ex: MP₁₀, MP_{2,5} ou MP_{1,0}); ii) o amostrador “PUF”, que consiste em um cartucho de espuma de poliuretano preparado para capturar moléculas gasosas que passam junto com o ar coletado; iii) amostradores *denuder* que são tubos com a superfície interna revestida com um determinado reagente ou composto (ex: XAD) por onde se passa um fluxo laminar; nessas condições apenas moléculas gasosas que possuem afinidade com o reagente ou composto escolhido serão coletadas. Diferentes arranjos de coleta podem ser montados, dependendo da amostra e do analito. Deve-se prezar sempre pela eliminação de artefatos, principalmente nesta etapa. As determinações químicas subsequentes do material coletado desta forma trazem informações sobre componentes presentes na atmosfera local, sobre o mecanismo de partição gás-partícula e sobre a composição do MP discriminado pela faixa de tamanho. Ainda pela utilização de um impactador em cascata é possível discriminar as faixas de tamanho do MP de uma só vez, obtendo assim a caracterização do MP (MARICQ, 2007; MOOSMÜLLER; CHAKRABARTY; ARNOTT, 2009).

Amostras gasosas adsorvidas em um meio e o MP coletado no filtro previamente tratado para que não haja interferentes podem então ser submetidos a análise. Dependendo da metodologia e do analito de interesse, etapas de pré-tratamento da amostra podem ser necessárias incluindo: derivatização, extração por solvente adequado, filtração, pré-concentração, entre outras. A Tabela 1 apresenta tipos de amostragem e os principais métodos de caracterização química empregadas para estudo de emissão atmosférica proveniente de exaustão veicular. As principais classes de análise química incluem: metais, íons inorgânicos, hidrocarbonetos e compostos orgânicos polares (MARICQ, 2007; MOOSMÜLLER; CHAKRABARTY; ARNOTT, 2009).

Tabela 1 - Amostradores de análise atmosférica e métodos de análise para diversas classes de analitos.

Classes	Meio de amostragem	Método de análise
Material Particulado Massa total (Ciclones seletivos para MP ₁₀ e MP _{2,5})	Filtro de Teflon ou de fibra de vidro impregnado com Teflon (TIGF)	Gravimetria
Fração orgânica solúvel	Filtro de Teflon ou TIGF	Perda de massa após extração com diclorometano e secagem
Carbono elementar e orgânico	Filtro de quartzo com tratamento térmico	Reflectância termo-óptica
Metais e elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, ...	Filtro de Teflon	Fluorescência de raio-X /Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)
Íons inorgânicos e ácidos NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , HNO ₂ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Teflon ou filtro de quartzo com tratamento térmico	Extração com água e cromatografia de íons
Compostos orgânicos semi-voláteis, hidrocarbonetos pesados, HPA, Nitro-HPA, hopanos/esteranos	Recobrimento de denuder com XAD, filtro de Teflon ou TIGF, cartucho de PUF ou XAD	Extração, separação cromatográfica, cromatografia à gás com espectrometria de massa (CG-EM), cromatografia à líquido com detector de fluorescência (CLAE-DF)
Compostos orgânicos polares	Filtro de Teflon ou TIGF e cartucho PUF ou XAD	Extração, conversão para derivados siliil ou metil ester, CG-EM
Dioxinas, furanos	Zefluor ou TIGF	Extração, CG-EM de alta resolução
Compostos gasosos VOC (C ₁ –C ₁₂)	Bolsas Tedlar, <i>canisters</i>	CG-EM ou cromatografia à gás com detector de ionização de chamas (CG-DIC)
Carbonílicos Alcoois CO, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂	DNPH <i>impingers</i> Water <i>impingers</i> Bolsas Teldar, <i>continuous</i>	CLAE CG-EM ou CG-DIC Infravermelho não dispersivo (NDIR) e/ou espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Fonte: Adaptado de (MARICQ, 2007).

2.2.2 *Black carbon*

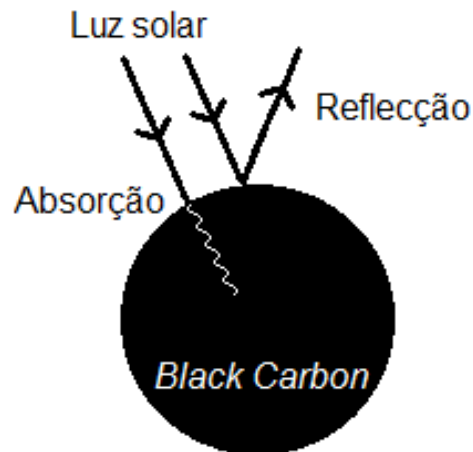
Uma fração do MP de base orgânica é comumente chamada de *black carbon* (*BC*). O termo “*black*” se refere a propriedades ópticas, devido à alta capacidade de absorção de luz visível em todos os comprimentos de onda por este composto. As partículas têm aparência escura forte e variam em tamanho, mas geralmente são predominantes no $MP_{2,5}$ e $MP_{0,1}$ (AGARWAL; THOMAS, 2011; BOND et al., 2013).

Distinto de outras formas de carbono, *BC* apresenta a combinação das seguintes propriedades físicas: forte absorção em 550 nm ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), é refratário ($T_{\text{vap}} \approx 4000 \text{ K}$), é insolúvel em água e em solventes orgânicos (ex.: metanol e acetona) e possui morfologia de pequenas esferas carbônicas agregadas (BOND et al., 2013).. Por imagens de microscopia eletrônica de transmissão é possível distinguir nas esferas, camadas gráficas enrugadas formando uma “casca” ao redor de um interior (núcleo) amorfo (PAHALAGEDARA et al., 2012)

BC age como forte sorvente para compostos orgânicos persistentes, incluindo HPA. Assim, devido a coemissão e a alta afinidade entre HPA e *BC* é esperado correlação entre o teor de *BC* no MP e a distribuição de HPA (AGARWAL; THOMAS, 2011).

O efeito direto e mais citado sobre mudança climática associado ao *BC* na atmosfera é causado pela capacidade de absorção e dispersão da luz solar. A absorção (Figura 1) aquece a atmosfera e reduz a luz solar que atinge a superfície do planeta. Como consequência há a diminuição do albedo, influência no balanço energético da Terra e contribuição para o aquecimento global. Além disso, o *BC* altera a dinâmica da atmosfera e as condições meteorológicas, afetando a formação e a quantidade de nuvens (BOND et al., 2013; IPCC..., 2015).

Figura 1 - Interação da luz solar com partículas de *black carbon* suspensas na atmosfera.



Fonte: Adaptado de (BAIRD; CANN, 2012).

Quando *BC* é depositado sobre o gelo ou sobre a neve muda o grau de refletividade e contribui para o aumento da temperatura na Terra e provoca derretimento do gelo e modificações nos padrões de precipitação (BOND et al., 2013). A capacidade de absorção de luz na região espectral emitida pelo sol faz com que a quantificação do *BC* presente no MP possa ser feita por métodos fotométricos (MOOSMÜLLER; CHAKRABARTY; ARNOTT, 2009).

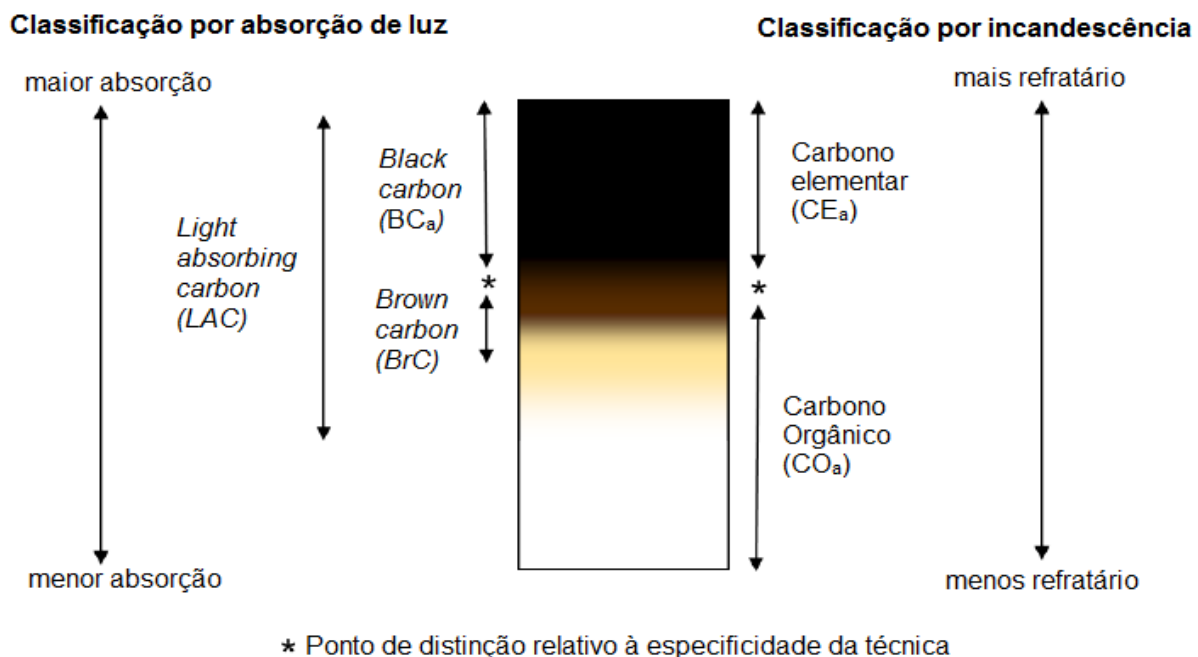
2.2.2.1 Determinação analítica

A análise de *BC* geralmente é feita pela coleta do MP em suspensão na atmosfera em um filtro que serve como suporte (matriz), por um determinado período. Técnicas que não utilizam filtros, conduzem por arraste o MP em suspensão à uma câmara de análise, no entanto não são tão comuns. Técnicas que analisam MP depositado sobre filtro podem apresentar erros. O MP coletado pode conter compostos indesejados que alteram o resultado da medida, ou que interajam ou reajam com o analito. Até mesmo o tipo de interação MP/filtro pode gerar artefatos positivos ou

negativos no resultado. Medidas de concentração em massa de BC podem diferir em até 80%, de acordo com o método de análise utilizado (BOND; ANDERSON; CAMPBELL, 1999; LACK et al., 2008).

Análises de concentração de massa de *BC* geralmente são medidas indiretas, as quais utilizam dos métodos ópticos (análise da capacidade de absorção, transmitância ou extinção de luz) (Figura 1), termo-ópticos (análise da estabilidade térmica e da capacidade de absorção de luz) ou de incandescência por indução à laser (análise da estabilidade térmica/química e da capacidade de absorção de luz). As propriedades físico-químicas dos materiais carbôneos componentes do MP variam a cada técnica de medida empregada, e provê informações únicas sobre o material (Figura 2) (BOND et al., 2013; USA EPA. REPORT..., 2015).

Figura 2 - Classificação dos componentes carbôneos de partículas. Por propriedades ópticas (absorção de luz) do lado esquerdo da figura (BC_a / BrC / LAC). Contraste com abordagem para classificação de partículas com base em medições da natureza refratária, do lado direito da figura (CE_a e CO_a).



Fonte: Adaptado de (USA EPA. REPORT..., 2015).

2.2.2.2 Terminologia para material carbônico

Na figura 2 (adaptada de USA EPA. REPORT..., 2015), o subíndice “a” se refere à “aparente”, como forma de expressar que medidas ópticas e termo-ópticas são consideradas estimativas das concentrações verdadeiras.

Apesar de apresentar propriedades distintas e grande relevância em vários campos de pesquisa, ainda não há uma terminologia clara para quantificar materiais carbônicos no MP atmosférico (ex.: *BC*, carbono elementar, *brown carbon (BrC)* e *light-absorbing carbon (LAC)*, que inclui C_{fuligem} e *BrC*). Como até o momento não há um consenso na literatura científica, as definições se referem à uma propriedade específica referente à fração analisada do material carbônico ou ao método empregado para realizar a medida (Figura 2). Assim, há publicações que se referem às mesmas propriedades, mas com termos diferentes, e vice-versa (PETZOLD et al., 2013).

Afim de eliminar ambiguidades, Petzold et al. (2013) sugerem uma terminologia mais específica à ser utilizada em análises quantitativas de material carbônico:

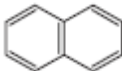
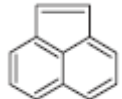
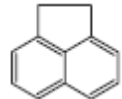
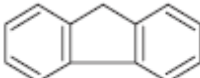
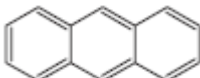
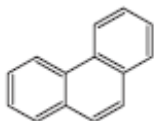
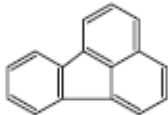
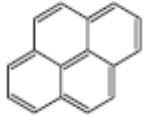
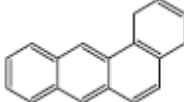
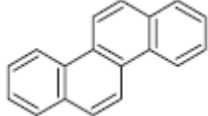
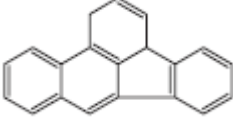
- *equivalent black carbon (EBC)* ao invés de *BC* para se referir a dados de medida feitos por métodos de absorção óptica que fazem uso de um coeficiente (*mass-specific absorption cross section (MAC)*) para transformar absorção de luz por massa de carbono em concentração em massa de carbono;
- na ausência de um material de referência para determinar *MAC* por absorção óptica, recomenda-se reportar as medidas em termos de coeficiente de absorção de luz, a fim de não introduzir incertezas no resultado;
- carbono elementar (CE) no lugar de *BC*, ao se referir a métodos de análise específicos ao teor de carbono da matéria carbonífera. Incluindo decomposição térmica de carbono (termogravimetria), espectrometria de massas de aerossol e espectroscopia Raman.

- *refractory BC (rBC)* ao invés de *BC*, ao se referir a medidas derivadas de métodos incandescentes;
- *BC-containing* ao invés de *BC*, ao se referir a partículas mistas que contém *BC*.

2.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Englobando centenas de compostos orgânicos de carbono e hidrogênio com estrutura de 2 ou mais anéis aromáticos fundidos, os HPA são substâncias semi-voláteis em condições atmosféricas e são encontrados tanto na fase gasosa quanto na particulada (Tabela 2). HPA de menor massa molar (até 4 anéis) são encontrados na atmosfera predominantemente na fase gasosa, enquanto os de maior massa molar na fase particulada (CORRÊA; ARBILLA, 2006; THE MAK..., 2012). A distribuição de fase dos HPA entre gás e partícula depende de fatores como a pressão de vapor do composto, a qual é função da temperatura ambiente, e tanto da afinidade quanto da disponibilidade de sítios ativos (MP atmosférico) onde possa ocorrer adsorção (BAEK et al., 1991; SUBRAMANYAM et al., 1994).

Tabela 2 - Fórmula química, massa molar e fórmula estrutural de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários.

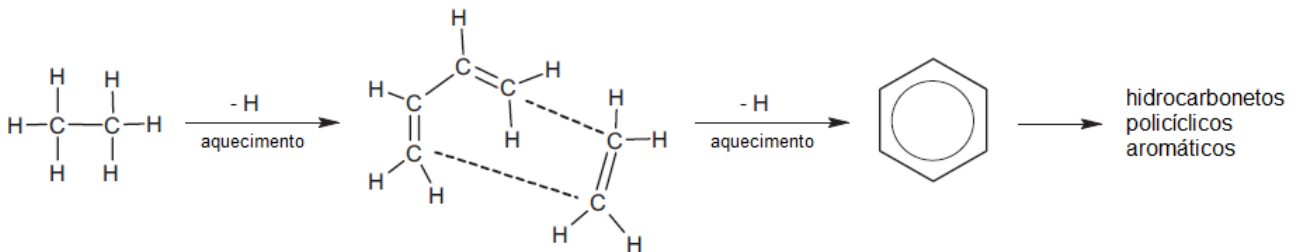
Composto	Fórmula química	Massa molar (g)	Fórmula estrutural
Naftaleno	$C_{10}H_8$	128,17	
Acenaftileno	$C_{12}H_8$	152,20	
Acenafteno	$C_{12}H_{10}$	154,21	
Floureno	$C_{13}H_{10}$	166,22	
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	178,23	
Fenantreno	$C_{14}H_{10}$	178,23	
Fluoranteno	$C_{16}H_{10}$	202,26	
Pireno	$C_{16}H_{10}$	202,26	
Benzo(a)antraceno	$C_{18}H_{12}$	228,29	
Criseno	$C_{18}H_{12}$	228,29	
Benzo(b)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252,32	

Benzo(k)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252,32	
Benzo(a)pireno	$C_{20}H_{12}$	252,32	
Benzo(g,h,i)perileno	$C_{22}H_{12}$	276,34	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	$C_{22}H_{12}$	276,34	
Dibenzo(a,h)antraceno	$C_{22}H_{14}$	278,35	

Fonte: Adaptado de (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; USA NIOSH..., 1998).

A síntese de HPA ocorre pelo processo de pirólise em temperaturas superiores à 500°C. À altas temperaturas e condições deficientes de oxigênio, hidrocarbonetos saturados de baixa massa molar formam radicais livres pela quebra das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Consequentemente, a ligação química de pares destes radicais ocorre pela desidrogenação e formam estruturas resistentes à degradação térmica, por exemplo os radicais aril. O processo básico de formação de HPA por pirosíntese e com precursor etano é dado pela figura 3 (MANAHAM, 2000).

Figura 3 - Pirosíntese de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos a partir de precursor etano.



Fonte: Adaptado de (MANAHAM, 2000).

Em geral, há cinco fontes de emissão atmosférica de HPA: residencial, veicular, industrial, rural e natural. Os HPA são formados principalmente pela queima de combustíveis fósseis e madeira, e por processos que utilizam produtos derivados de petróleo, devido ao desprendimento (evaporação) das moléculas (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008). Em processos de emissão de HPA a partir de combustão a baixas temperaturas (por exemplo queimadas à céu aberto) há a formação de HPA de baixa massa molar. Na combustão que ocorre nos motores dos veículos a temperatura é elevada, assim compostos orgânicos têm tendência a formar radicais mais reativos, e produzem HPA com maior massa molar (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012). Nos derivados asfálticos a porcentagem de aromáticos (ciclos aromáticos com carbonos naftênicos, parafínicos e enxofre) é predominante entre os hidrocarbonetos, podendo chegar a mais de 90% dependendo do tipo de asfalto (FERNANDES et al., 2009; LOEBER et al., 1998).

Os HPA foram um dos primeiros poluentes atmosféricos a serem considerados carcinogênicos ou de grande potencial carcinogênico. HPA de maior massa molar são considerados mais carcinogênicos, já os mais leves são mais tóxicos. Benzo(a)pireno foi o primeiro HPA considerado carcinogênico, e é o que apresenta maior efeito. Além deste, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno,

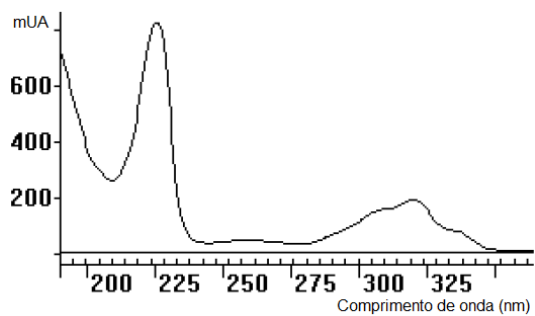
dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno são de grande potencial carcinogênico (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; SROGI, 2007).

2.2.3.1 Determinação analítica

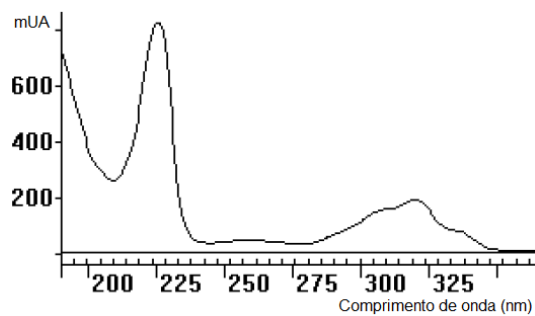
Diante da grande distribuição desta classe de poluente carcinogênico por todo o ambiente, é importante entender as propriedades físico-químicas dos HPA a fim de qualificá-los e quantificá-los. Devido ao grande número de orbitais π que constituem os HPA, elétrons de valência da molécula são excitados ao receberem um feixe de radiação. Esta propriedade gera efeitos espectroscópicos de absorção e emissão (fluorescência), sendo que cada HPA absorve e/ou emite radiação em comprimentos de onda característicos, de acordo com a estrutura da molécula. A figura 4 apresenta espectros de absorção UV de 16 HPA prioritários. Desta forma, é possível quantificá-los com sensibilidade de até $\mu\text{g L}^{-1}$ (RIVERA-FIGUEROA; RAMAZAN; FINLAYSON-PITTS, 2004).

Figura 4 – Espectro de absorção UV de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

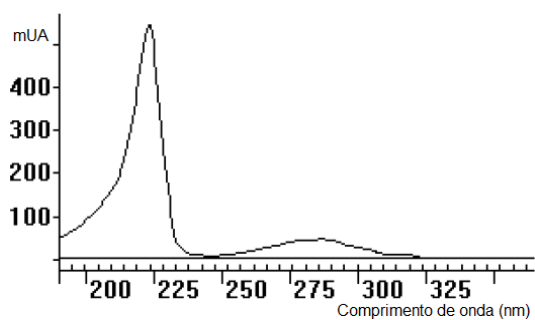
Espectro de referência.



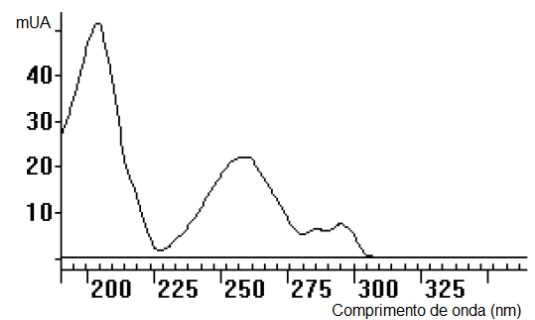
Naftaleno



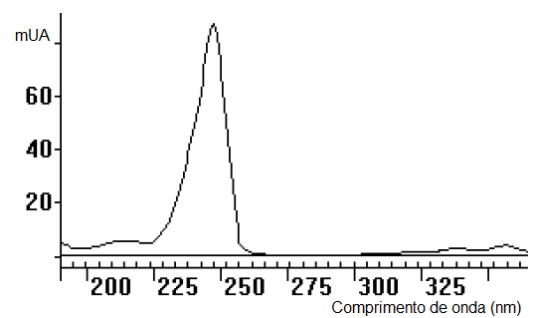
Acenafileno



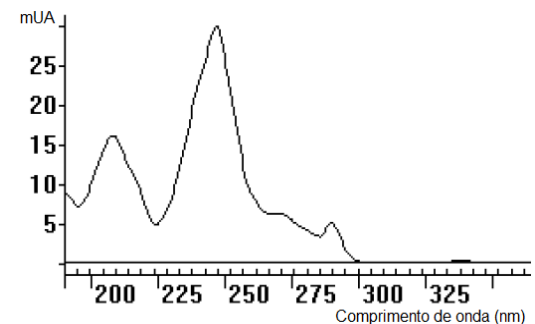
Acenafteno



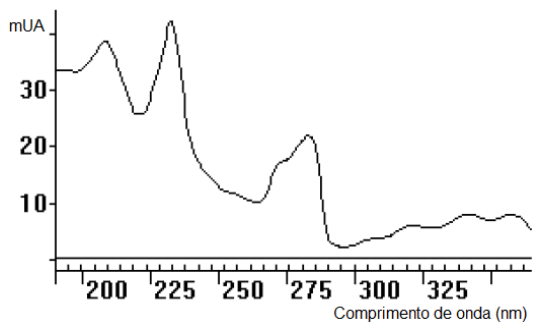
Floureno



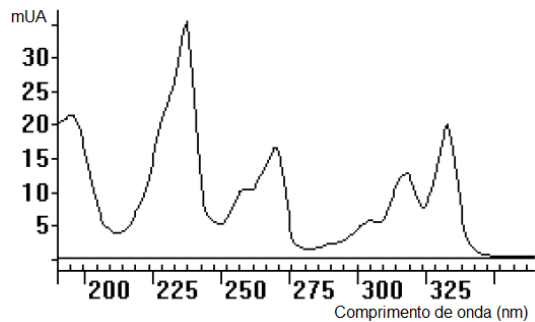
Antraceno



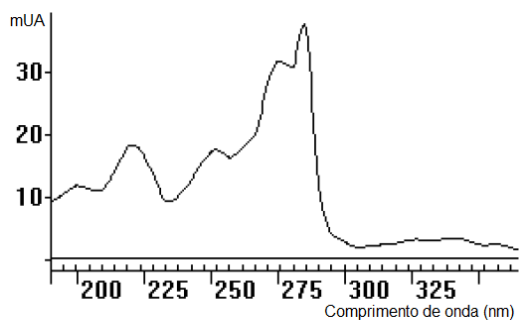
Fenantreno



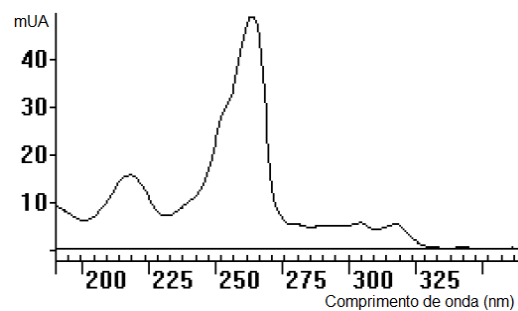
Fluoranteno



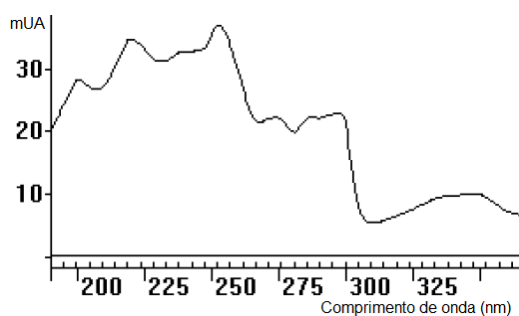
Pireno



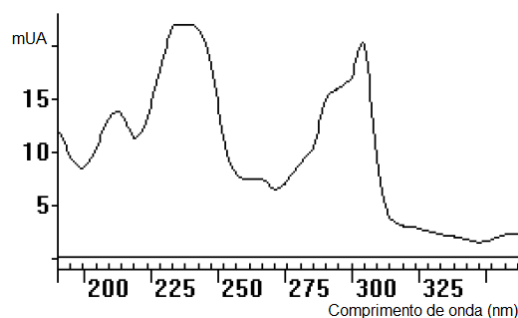
Benzo(a)antraceno



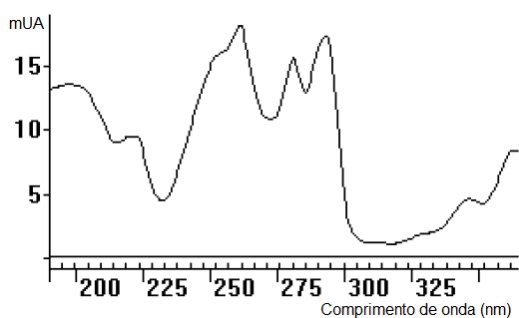
Criseno



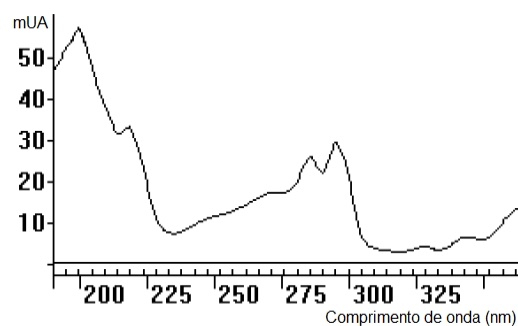
Benzo(b)fluoranteno



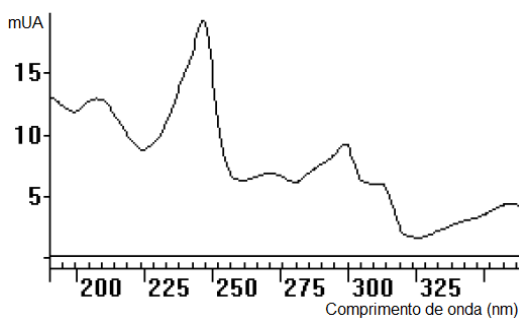
Benzo(k)fluoranteno



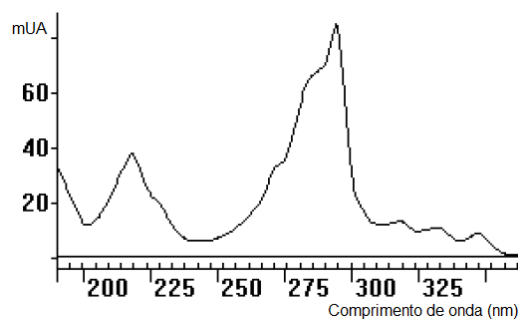
Benzo(a)pireno



Benzo(g,h,i)perileno



Indeno(1,2,3-c,d)pireno



Dibenzo(a,h)antraceno

Fonte: Adaptado de (JOSEPH, M).

Os HPA mais leves podem ser volatilizados no preparo das amostras pela evaporação dos extratos gerando perdas. O uso de padrões e a aplicação de testes é fundamental para ter um parâmetro de recuperação dos analitos (PINHEIRO et al., 2009).

2.2.3.2 Identificação da fonte de emissão

Alguns HPA identificados no ambiente são sugeridos como indicadores de certas fontes de emissão. Cada processo de emissão produz HPA em proporções geralmente constantes, desta forma, é possível identificar na atmosfera marcadores ou assinaturas de HPA característicos à determinada fonte de emissão. Apesar da complexidade e instabilidade envolvida em reações atmosféricas e, portanto, na concentração dos compostos envolvidos, HPA são emitidos sempre em mistura. Assim, compostos com a mesma massa molar e propriedades físico-química semelhantes são considerados a manter a razão, ou o perfil de concentração na atmosfera. Uma das ferramentas utilizadas com o objetivo de identificar a fonte de emissão é a razão de diagnóstico (RD) entre pares de HPA, por comparação com valores de RD pré-estabelecidos empiricamente (Tabela 3). (ATHANASIOS; ANDREW; KEVIN, 2011; RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012).

Tabela 3 - Razões de diagnóstico entre HPA, faixa limítrofe e tipo de fonte correspondente.

Razão diagnóstico	Faixa	Tipo de fonte
$\frac{\text{antraceno}}{\text{antraceno} + \text{fenantreno}}$	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirogênica
$\frac{\text{fenantreno}}{\text{antraceno}}$	<10 >10	Pirogênica Petrogênica
$\frac{\text{fluoranteno}}{\text{pireno}}$	>1 <1	Pirogênica Petrogênica
$\frac{\text{fluoranteno}}{\text{fluoranteno} + \text{pireno}}$	<0,4 0,4 – 0,5 >0,5	Petrogênica Combustível fóssil líquido Pirogênica
$\frac{\text{indeno}(1, 2, 3 - cd)\text{pireno}}{\text{indeno}(1, 2, 3 - cd)\text{pireno} + \text{benzo}(g, h, i)\text{perileno}}$	<0,20 0,20 – 0,50 >0,50	Petrogênica Combustível fóssil líquido Pirogênica
$\frac{\sum \text{HPA 2 e 3 anéis}}{\sum \text{HPA 4 a 6 anéis}}$	<1 >1	Pirogênica Petrogênica

Fonte: Adaptado de (RATOLA; AMIGO; ALVES, 2010; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012).

2.3 ATIVIDADES DE OBRAS CIVIS

Ao decidir por um projeto de engenharia civil, os fatores mais relevantes são a construtibilidade, o tempo de construção, o local, os recursos disponíveis e a viabilidade financeira. No entanto, o aumento dos preços por energia e a recente preocupação (dos clientes) a respeito dos efeitos de atividades antrópicas sobre as mudanças climáticas provocadas no planeta atinge também o setor de construção civil. Construtoras e engenheiros são desafiados a proporem projetos cada vez mais ambientalmente corretos. Atualmente, do ponto de vista atmosférico, os parâmetros avaliados são as emissões de

gases de efeito estufa (GEF) e consumo de energia. Protocolos de emissão de GEF são utilizados para calcular o efeito de aquecimento considerando os compostos: dióxido de carbono, hexafluoreto de enxofre, óxido nitroso, hidrofluorcarbonos e perfluorcarbonos (GORKUM, 2014; USA EPA. POTENTIAL..., 2014).

2.3.1 Pavimentação asfáltica

A pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento de vias de rodagem. No Brasil cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico. O uso do asfalto em pavimentação proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável (adesivo termoviscoplastico), ação impermeabilizante, durabilidade e resistência à ação da maioria dos ácidos, álcalis e sais e pode ser utilizado aquecido ou emulsionado, em amplas combinações, com ou sem aditivos (LIEDI et al., 2014).

O uso intensivo de asfalto gera poluentes para atmosfera desde a extração, passando por destilação do petróleo, estocagem, transporte, mistura com agregados, até sua aplicação (GRZEGORZ; ANDRZEJ; MARIAN, 2014; LEE et al., 2004). A fim de reduzir a viscosidade, a aplicação do asfalto é feita à quente. Na interface do recobrimento ocorre oxidação de alguns compostos e geração de fumo, caracterizado principalmente por moléculas cíclicas ou policíclicas, algumas apresentando funções oxidadas. A emissão destes compostos está diretamente relacionada à temperatura. Neste sentido o uso de misturas asfálticas mornas é promissor (GASTHAUER et al., 2008; MOTTA; BERNUCCI; VASCONCELLOS, 2013).

2.3.1.1 Legislação

No Brasil, desde a criação da resolução Conama 001/86, o estudo de impacto ambiental e o relatório de impacto ambiental tornaram-se obrigatórios para diversos empreendimentos, incluindo a construção de rodovias. Após obter a licença prévia fornecida pelo Ibama, o Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DNIT) deve colocar em prática medidas de redução de impactos a fim de obter a licença de instalação. Após a conclusão da obra, se contempladas todas as exigências ambientais, será emitida a licença de operação (BRASIL. RESOLUÇÃO..., 1986; DNIT..., 2014).

Com a Consolidação das leis do trabalho em 1943, das normas regulamentadoras (NR) vigentes, algumas são essenciais à gestão de riscos ambientais, dentre elas: NR-5 – Formação da comissão interna de prevenção de acidentes, NR-7 – Programa de controle médico de saúde ocupacional, NR-9 – Programa de prevenção de riscos ambientais, NR-18 – Programa de condições e meio ambiente de trabalho na indústria da construção. A legislação que trata da exposição ocupacional a produtos químicos é a NR-15 – Atividades e operações insalubres.

3 OBJETIVO

Avaliar as emissões de poluentes para a atmosfera em condições reais de pavimentação asfáltica através da amostragem e quantificação de MP, BC e HPA nas frações particulada fina e grossa, assim como HPA na fase gasosa, provenientes de duas ocasiões: durante a obra de duplicação da rodovia intermunicipal PR-445 em Londrina, Paraná e da reforma do piso interno asfáltico no terminal de ônibus urbano de Londrina.

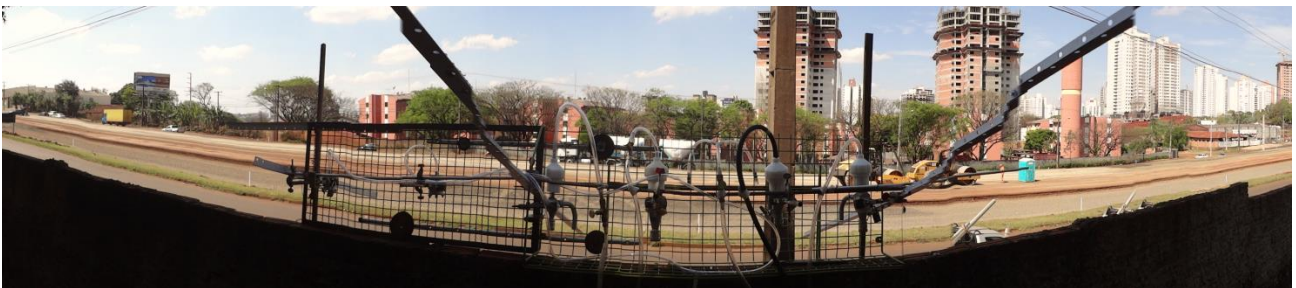
4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Duas campanhas de amostragem foram montadas em campo, onde ocorriam obras de pavimentação asfáltica.

O campo da primeira campanha de amostragem foi a ocasião de duplicação de 16,8 Km da rodovia intermunicipal PR-445 entre as cidades de Londrina e Cambé no estado do Paraná, sob perímetro urbano de Londrina, em local aberto, especificamente em 23,330328°S 51,187035°O. Os amostradores foram posicionados à 3 m da marginal à rodovia, na altura de 3 m. Entre os dias de coleta, o trecho da obra passou pelas etapas de terraplanagem e compactação de um lado da pista e imprimação (aplicação de camada selante de asfalto diluído de petróleo) do lado oposto. A imprimação ocorreu pelo menos em cinco dos dias de coleta, incluindo o primeiro e o último dia. Durante a obra, o tráfego da rodovia (misto) foi alocado às ruas marginais (Figura 5). Dados meteorológicos do período de amostragem foram obtidos do SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná).

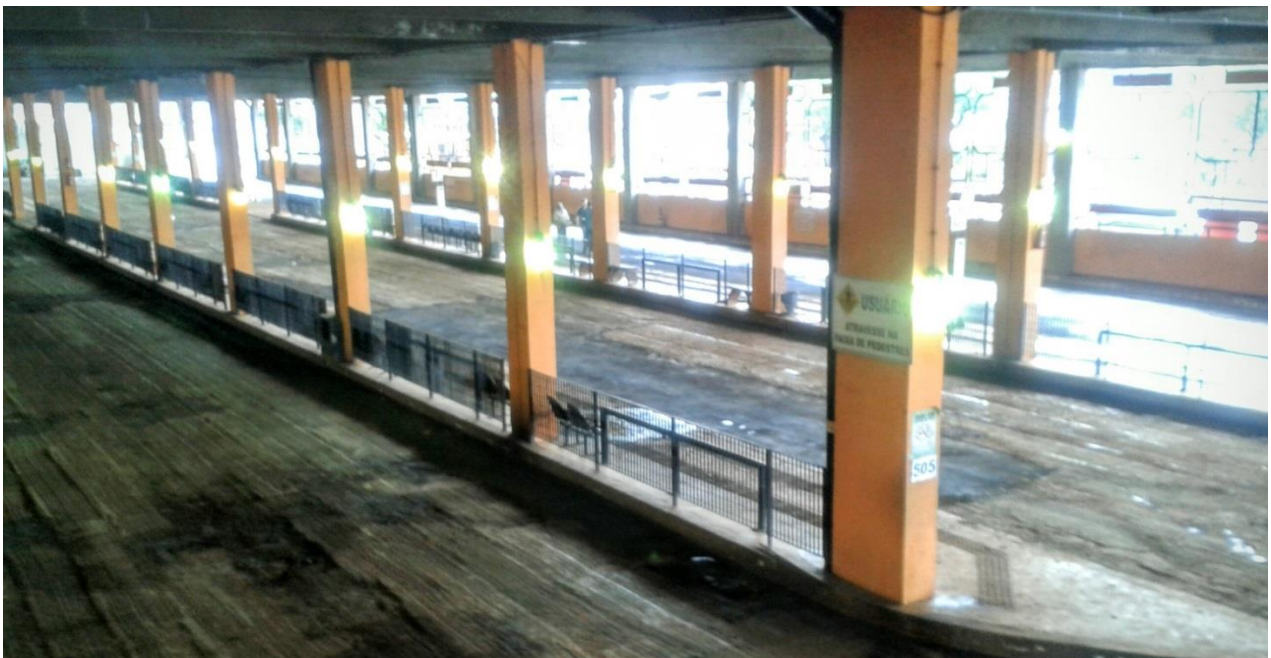
Figura 5 – Amostradores em funcionamento no trecho da obra de duplicação de 16,8 Km da rodovia intermunicipal PR-445 entre as cidades de Londrina e Cambé no estado do Paraná PR-445. Local de amostragem no primeiro dia de coleta (20/09/13).



Fonte: do próprio autor.

A segunda campanha de amostragem foi realizada no terminal central de ônibus urbano de Londrina, localizado no centro da cidade, especificamente em 23,307870°S 51,161199°O. O terminal possui dois pisos. Na ocasião, o piso inferior de 2875 m² de área construída passou por obras de reforma, sendo que o asfalto antigo foi removido e substituído. O local é semiaberto, formado por paredes de 5 m de altura com janelas de 2 e 3 m de altura na lateral e na frente do prédio, respectivamente. Há ainda duas entradas para ônibus na parte frontal, duas para passageiros nas laterais, e acesso de passageiros ao piso superior na parte de traz do prédio. Durante a reforma, as linhas de ônibus que circulam no local foram transferidas para o piso superior (local aberto) e utilizaram outros locais de acesso. Os amostradores foram posicionados no piso inferior do terminal, à 4 m de altura, à 3 m de uma das laterais, na parte de traz do prédio. A amostragem teve início após a remoção do asfalto antigo. As etapas de imprimação e aplicação de massa asfáltica compreenderam os 3 primeiros dias de coleta. Após o 4º dia, já havia tráfego de ônibus no local (Figura 6).

Figura 6 – Reforma do piso interno asfáltico no terminal central de ônibus urbano de Londrina, Paraná. Local de amostragem no primeiro dia de coleta (03/04/14).



Fonte: do próprio autor.

4.2 AMOSTRAGEM

As campanhas foram realizadas na PR-445 e no terminal urbano de Londrina, respectivamente no período de 20 a 29 de setembro de 2013, e de 03 a 11 de abril de 2014, com amostragens de 24 horas. Amostras de ar foram coletadas tanto na fase particulada quanto na gasosa com auxílio de bomba de diafragma e vazão controlada por válvula de agulha. A vazão foi conferida diariamente utilizando rotâmetro de esfera. Em duplicata, cartuchos de vidro recheados com duas sessões separadas em série de adsorvente polimérico AMBERLITE® XAD4 (800 e 200 mg) à vazão de 120 L h⁻¹ foram empregados a fim de reterem HPA na fase gasosa. A fase particulada foi coletada nas frações grossa (MP₁₀) e fina (MP_{2,5} e MP_{1,0}) na 1ª campanha, e na fração fina na 2ª campanha, sobre filtros Sartorius® de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro. Para seleção e coleta do MP₁₀ foi empregado impactador de baixo volume confeccionado em ZUF – Universidade de Frankfurt, Alemanha, à vazão de 540 L h⁻¹. Dois modelos de ciclones URG® à vazão de 1002 L h⁻¹ foram empregados para seleção e coleta de MP_{2,5} e de MP_{1,0}. Junto com as amostras, brancos de campo dos cartuchos e filtros foram previamente selecionados (USA NIOSH..., 1998).

Após amostragem os cartuchos foram vedados e transportados ao laboratório, onde foram mantidos sob refrigeração até extração. Os filtros foram desconectados, armazenados em placas de Petri e transportados ao laboratório, onde foram mantidos em sala de ambientação até análise e extração. O transporte ao laboratório foi feito em caixa térmica e sob abrigo da luz, imediatamente após a amostragem.

4.3 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

4.3.1 Gravimetria

Análise gravimétrica do material particulado foi realizada pesando os filtros antes e após a coleta em ultra balança analítica com precisão de 1,0 µg (METTLER TOLEDO AX26). Os filtros foram inicialmente mantidos em estufa a 90°C por 24 horas, e então armazenados em placas de Petri dentro de dessecador contendo sílica gel, seguidos por ambientação em sala de pesagem por mais 24 horas à temperatura e umidade relativa controladas de 20°C e 50 % (± 5 %), respectivamente. Após coleta, os filtros foram submetidos as mesmas condições de armazenamento e ambientação antes da pesagem.

4.3.2 Reflectância (BC)

Após análise gravimétrica, foi realizada análise de reflectância no EEL 43D Smoke Stain Reflectometer (*Diffusion Systems Ltd., London, UK*). Inicialmente foi conferido a linearidade da medida de reflectância pelo ajuste do “zero” (sem reflectância) com o sensor desconectado da central, seguido do ajuste do “100” (reflectância total) pela medida de um filtro branco fornecido com o equipamento. A linearidade é então confirmada com a medida de um filtro padrão fornecido com o equipamento, o qual deve apresentar reflectância de 35 ± 1 . A partir de então, a fim de medir a reflectância do MP amostrado sobre o filtro foi ajustado novamente o “100” com os filtros “brancos de campo”, seguido da medida de reflectância da amostra. A reflectância da amostra foi tomada como a média de cinco medidas (uma central e quatro nas extremidades do filtro) (UK AIR..., 2015).

A partir dos valores de reflectância foi obtida a quantidade de *BC* na amostra, de acordo com a equação, onde *R* é o valor de reflectância em %, *A* é a área do filtro (12,6 cm²) e *V* é o volume de ar amostrado em m³. A concentração de *BC* é dada em ug m⁻³:

$$BC = \frac{(0,3724)(e^{5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)}} e^{0,84 \ln(R)}) (A)}{V}$$

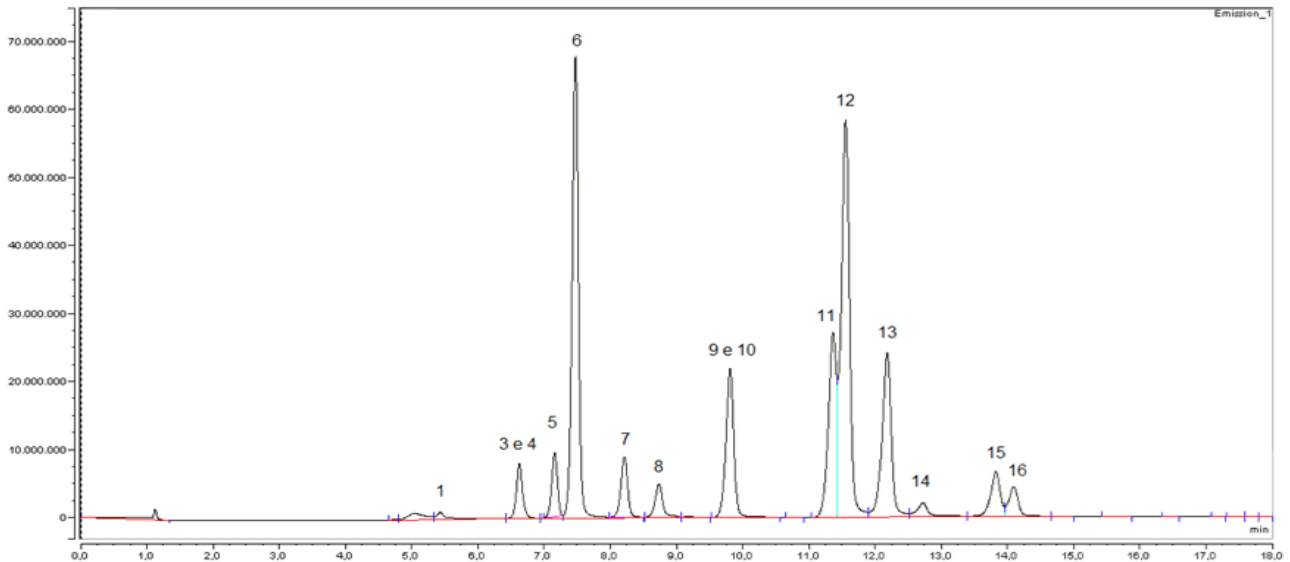
4.3.3 Extração e CLAE

Tanto filtros como cartuchos foram então submetidos à extração por agitação ultrassônica (THORNTON® modelo T14) durante 45 min. com 30 mL de acetonitrila e metanol (1:1 v/v). Os extratos foram pré-concentrados por micro destilação à 65 °C, e o volume final foi completado com acetonitrila até 2 mL. A porcentagem de recuperação pela extração foi conferida com padrão certificado.

O extrato foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/FLU) com coluna MetaSil ODS (METACHEM®) (250 x 4,6 mm, 5 µm), injeção automática com alça de 20 µL e fase móvel com gradiente de programação H₂O/CH₃CN com porcentagem de CH₃CN (35, 65, 100 e 100) % à (0, 2, 16 e 18) min., respectivamente; à vazão constante de 1,7 mL min⁻¹. Os HPA analisados foram: naftaleno, acenaftileno, acenafteno com fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno com criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno (TAVARES et al., 2004; USA NIOSH..., 1998). As concentrações de HPA foram obtidas por comparação com padrão (SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U). Curvas de calibração com cinco pontos foram obtidas por triplicata de 10 a 500 ng mL⁻¹.

¹ de HPA, com coeficiente $R^2 \geq 0,99$. A quantificação foi feita através dos cromatogramas de fluorescência, pois apresenta maior sensibilidade (Figura 7). Na análise de fluorescência a excitação molecular foi em 254 nm e a emissão foi feita no modo “zero order”. A única exceção é o acenaftileno, o qual foi quantificado pelos cromatogramas de absorção em 228 nm, pois não fluoresce (Figura 8). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) (Tabela 4) para cada HPA foram obtidos por três e dez vezes o quociente do desvio padrão da menor concentração detectável pelo coeficiente angular da reta, respectivamente. Para análise da menor concentração foi adotado uma solução com os 16 HPA à concentração nível traço (SUPELCO PAH Calibration Mix 1 ng mL⁻¹). A concentração final do analito (g m⁻³) é dada pelo cociente da massa acumulada na amostra pelo volume de ar amostrado. Brancos de campo foram analisados com as amostras e a média das concentrações de cada HPA foi subtraída das concentrações finais nas amostras. Por fim, RD de HPA foi aplicada aos dados obtidos com o intuito de obter a assinatura da fonte de emissão, assim como correlação de Pearson entre os valores de concentração de HPA na fase gasosa e em cada faixa de tamanho do MP e as concentrações de MP_{1,0} e de MP_{2,5}.

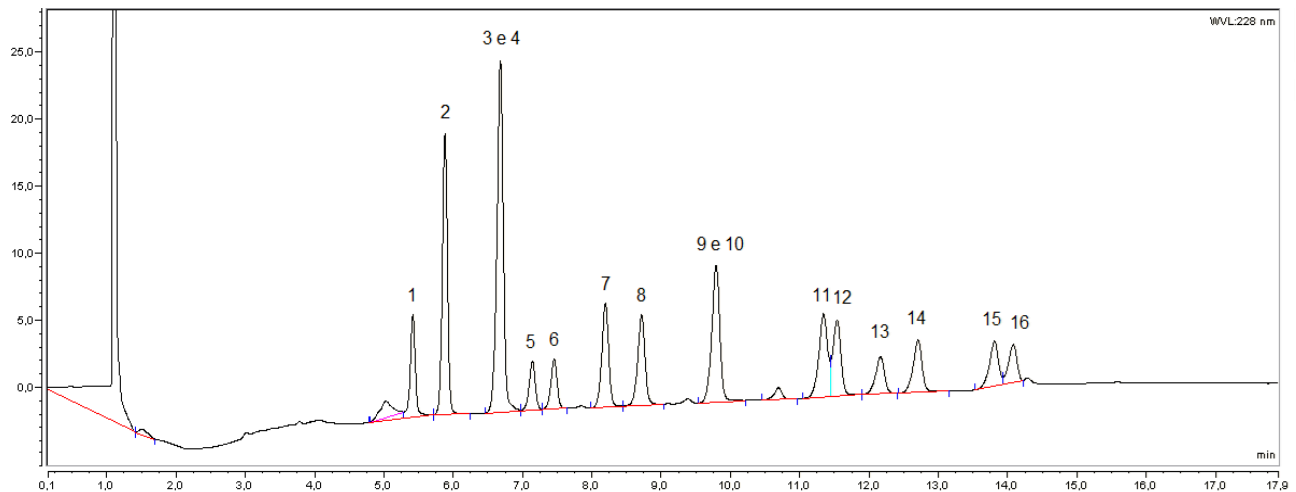
Figura 7 – Cromatograma de fluorescência SUPELCO PAH Calibration Mix 500 ng mL⁻¹. Cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/FLU) com coluna MetaSil ODS (METACHEM®) Injeção de 20 µL e fase móvel com gradiente de programação H₂O/CH₃CN com porcentagem de CH₃CN (35, 65, 100 e 100) % à (0, 2, 16 e 18) min. Excitação molecular em 254 nm e emissão no modo “zero order”.



1. Naftaleno;; 3 e 4. Fluoreno com acenafteno; 5. Fenantreno; 6. Antraceno; 7. Fluoranteno; 8. Pireno; 9 e 10. Benzo(a)antraceno com criseno; 11. Benzo(b)fluoranteno; 12. Benzo(k)fluoranteno; 13. Benzo(a)pireno; 14. Dibenzo(a,h)antraceno; 15. Indeno(1,2,3-cd)pireno; 16. Benzo(g,h,i)perileno.

Fonte: do próprio autor.

Figura 8 – Cromatograma de absorção SUPELCO PAH Calibration Mix 500 ng mL⁻¹. Cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/FLU) com coluna MetaSil ODS (METACHEM®) Injeção de 20 µL e fase móvel com gradiente de programação H₂O/CH₃CN com porcentagem de CH₃CN (35, 65, 100 e 100) % à (0, 2, 16 e 18) min. Absorção molecular em 228 nm.



1. Naftaleno; 2. Acenaftileno; 3 e 4. Fluoreno com acenafteno; 5. Fenantreno; 6. Antraceno; 7. Fluoranteno; 8. Pireno; 9 e 10. Benzo(a)antraceno com criseno; 11. Benzo(b)fluoranteno; 12. Benzo(k)fluoranteno; 13. Benzo(a)pireno; 14. Dibenzo(a,h)antraceno; 15. Indeno(1,2,3-cd)pireno; 16. Benzo(g,h,i)perileno.

Fonte: do próprio autor.

Tabela 4 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Padrão certificado (SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U).

HPA	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)
Naftaleno	1,37	4,15
Acenaftileno	4,47	13,55
Fluoreno com acenafteno	0,43	1,32
Fenantreno	1,32	3,99
Antraceno	0,51	1,53
Fluoranteno	1,09	3,30
Pireno	0,88	2,67
Benzo(a)antraceno com criseno	0,50	1,53
Benzo(b)fluoranteno	0,28	0,86
Benzo(k)fluoranteno	0,28	0,86
Benzo(a)pireno	0,74	2,23
Dibenzo(a,h)antraceno	2,62	7,95
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,51	1,54
Benzo(g,h,i)perileno	0,96	2,91

Fonte: do próprio autor.

4.3.3.1 Porcentagem de recuperação da extração

Por adição de volume conhecido de padrão SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U 10 ug mL⁻¹ diretamente nos cartuchos (v = 20 uL em triplicata) e nos filtros (v = 30 uL em duplicata), foram feitos testes de recuperação aplicando a estes, as mesmas condições de extração e análise por CLAE dos cartuchos e filtros utilizados na amostragem. Assim foi obtida a porcentagem de recuperação da extração de cada HPA, conforme tabela 5. A partir do resultado do teste foi aplicado um fator de correção na concentração final dos HPA nas amostras.

Tabela 5 - Porcentagem de recuperação de HPA obtida por teste em cartucho XAD e filtros (mesmas condições de extração das amostras). Padrão certificado (SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U).

HPA	% _(m/m) Recuperação	
	XAD	Filtros
Naftaleno	87	
Acenaftileno	70	
Fluoreno com acenafteno	84	
Fenantreno	76	
Antraceno	58	65
Fluoranteno	76	79
Pireno	60	81
Benzo(a)antraceno com criseno	53	92
Benzo(b)fluoranteno	47	97
Benzo(k)fluoranteno	44	97
Benzo(a)pireno	43	99
Dibenzo(a,h)antraceno	41	101
Indeno(1,2,3-cd)pireno	35	103
Benzo(g,h,i)perileno	36	104

Fonte: do próprio autor.

Os baixos valores de recuperação dos HPA mais pesados em cartucho XAD podem ser atribuídos à forte adsorção em resina, devido maior número de sítios de adsorção das moléculas de HPA com mais anéis, o que dificulta o processo de extração.

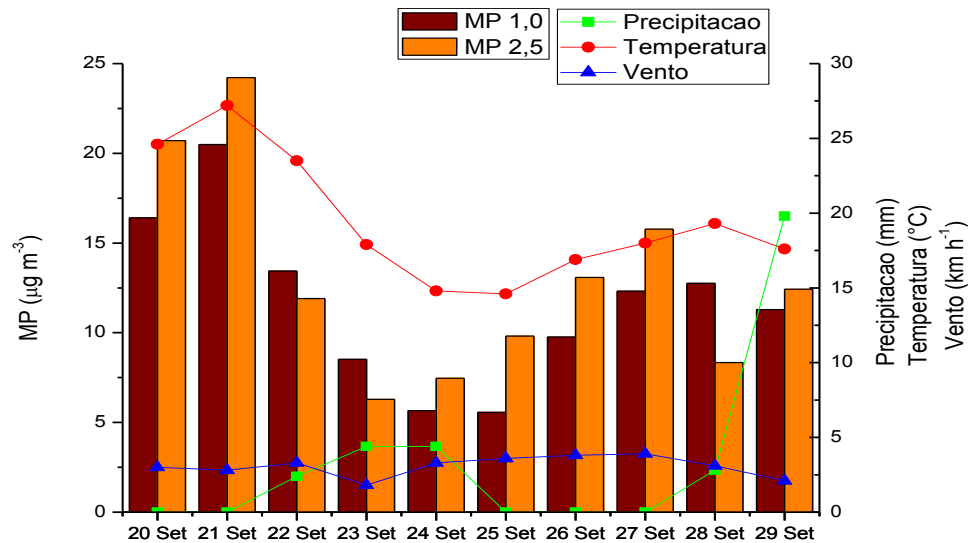
Ainda, considera-se que o emprego da resina XAD para análise de HPA em fase gasosa tem como prioridade os HPA com menor número de anéis, devido à baixa pressão de vapor das moléculas. No teste com os filtros, os HPA mais leves podem ter sido volatilizados, pois o teste foi feito com adição de padrão na forma líquida, a qual difere da estabilidade das moléculas de HPA no aerossol atmosférico. Diante das considerações e comparando com o método de extração certificado obtido pelo Instituto Nacional de Saúde e Segurança do Trabalho dos Estados Unidos, as recuperações obtidas pela extração são satisfatórias (USA NIOSH..., 1998).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATERIAL PARTICULADO E *BLACK CARBON*

As concentrações diárias médias, mínima e máxima de MP fino obtidas durante os dias de coleta foram respectivamente, 11,6; 5,6 e 20,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{1,0} e 13,0; 6,3 e 24,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{2,5} (Figura 9) na duplicação da PR-445 e na reforma do terminal 35,4; 15,1 e 75,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{1,0} e 48,4; 19,7 e 144,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{2,5} (Figura 10). No MP fino, o MP_{2,5} apresenta maior concentração, comparado ao MP_{1,0}, na maioria dos dias. No entanto, pela comparação da média das concentrações diárias destas duas faixas de tamanho, 89 e 73% do MP_{2,5} é composto por MP_{1,0}, respectivamente, para a primeira e a segunda campanha.

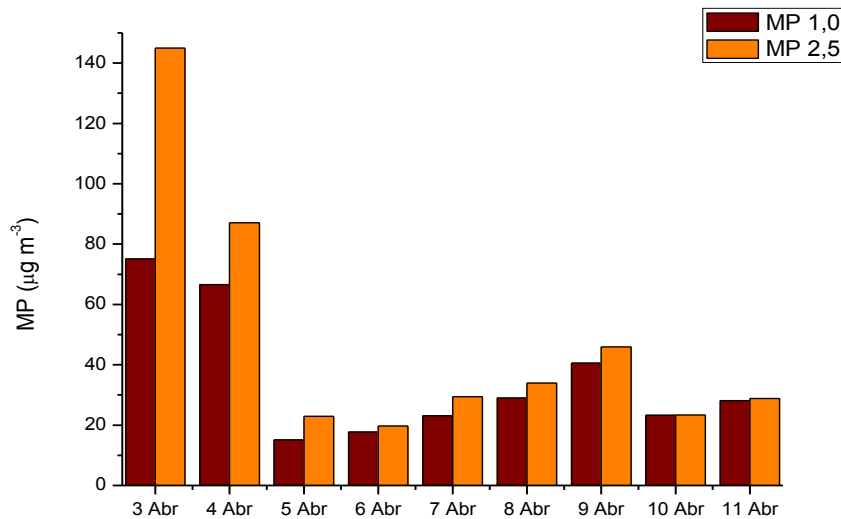
Figura 9 - Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura (°C), velocidade do vento (km h⁻¹); eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de material particulado fino (MP_{1,0} e MP_{2,5}) (µg m⁻³) durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina.



Fonte: do próprio autor.

Comparando as linhas de precipitação e temperatura para os dias de coleta, observa-se o comportamento antagônico destas duas variáveis. Tomando em conta agora o perfil de emissão de MP fino (< MP_{2,5}) em relação à linha de precipitação, observa-se também comportamento antagônico, ou seja dias de menor temperatura e maior precipitação diminuem a concentração de MP fino na atmosfera pois propiciam deposição por via úmida. A velocidade do vento não variou significativamente em relação ao perfil de emissão de MP.

Figura 10 – Concentração de emissões diárias de material particulado fino (MP_{1,0} e MP_{2,5}) ($\mu\text{g m}^{-3}$) durante obras de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013.



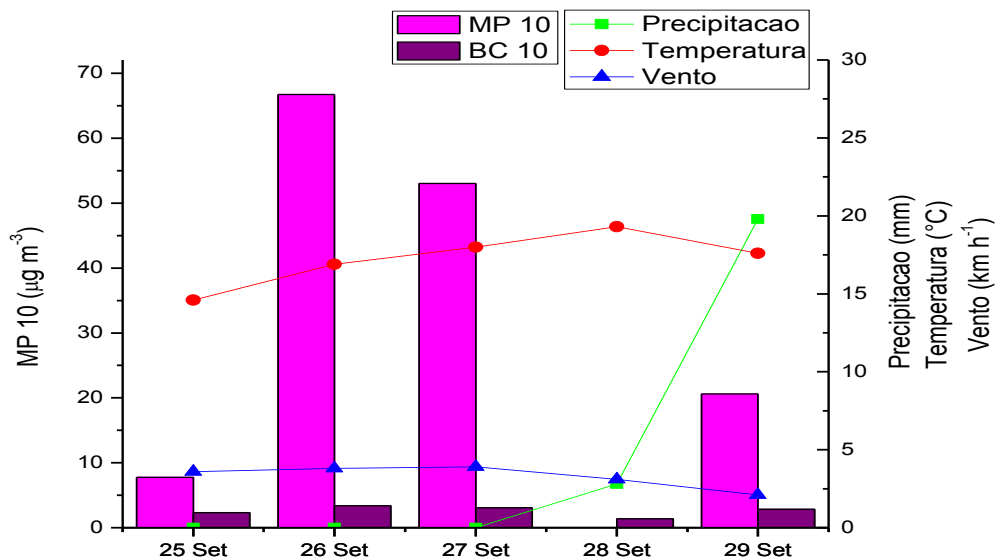
Fonte: do próprio autor.

Em condições normais de operação do terminal urbano de Londrina em 2008, por Martins et al. (2012), as concentrações de MP_{1,0} e MP_{2,5} encontram-se na faixa de 20 a 50 $\mu\text{g m}^{-3}$. Comparando com a figura 10 confirma-se a mesma faixa de concentração para os sete últimos dias de coleta, correspondentes à operação normal do terminal, assim como a grande contribuição de MP fino proveniente da reforma do asfalto nos dois primeiros dias, com concentrações de MP_{1,0} e MP_{2,5} na faixa entre 70 e 150 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Considerando falhas do equipamento de coleta de MP₁₀ ou do manuseio deste, parte do filtro de deposição pode ter sido rompida, o que influenciou na massa final de MP grosso, assim considerando os dias 26, 27 e 29 de Setembro, as concentrações diárias média, mínima e máxima para MP₁₀ na duplicação da PR-445 foram respectivamente, 46,8; 20,6 e 66,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Figura 11). A concentração de MP₁₀ pode ser atribuída à ressuspensão do solo. Os resultados de concentração de MP_{2,5} e MP₁₀ na PR-445 obtidos neste trabalho

podem ser comparados, respectivamente, com $17,5 \pm 5,0$ e $23,7 \pm 4,8 \mu\text{g m}^{-3}$, obtidos na atmosfera urbana de Londrina em outra ocasião por Freitas e Solci (2009). A comparação confirma grande contribuição de MP_{10} proveniente da reconstrução da PR-445.

Figura 11 - Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), velocidade do vento (km h^{-1}); e eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de material particulado grosso (MP_{10}) ($\mu\text{g m}^{-3}$) e *black carbon* ($\mu\text{g m}^{-3}$) em material particulado grosso durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina.



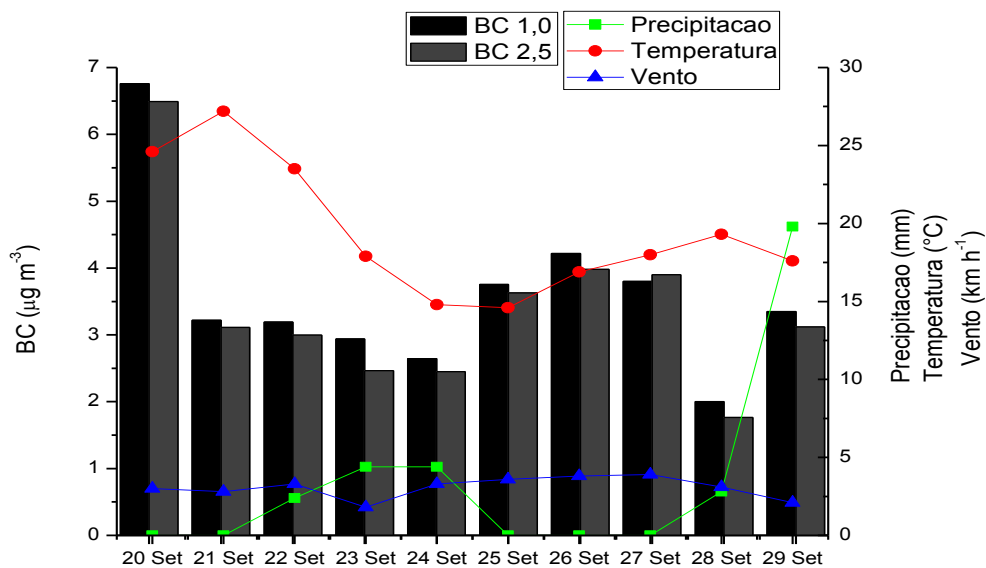
Fonte: do próprio autor.

No MP grosso, considerando apenas os dias 26, 27 e 29 de setembro e comparando as linhas de precipitação e temperatura, assim como no PM fino, dias de menor temperatura e maior precipitação diminuem a concentração de MP grosso na atmosfera pois propiciam deposição por via úmida.

As médias das concentrações diárias de *BC* nas frações grossa (MP_{10}) (Figura 11) e fina ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$) (Figura 12) durante a reconstrução da rodovia foram $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (min. de $1,4$ e máx. de $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$), $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (min. de $2,0$ e máx. de $6,8 \mu\text{g m}^{-3}$) e $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$

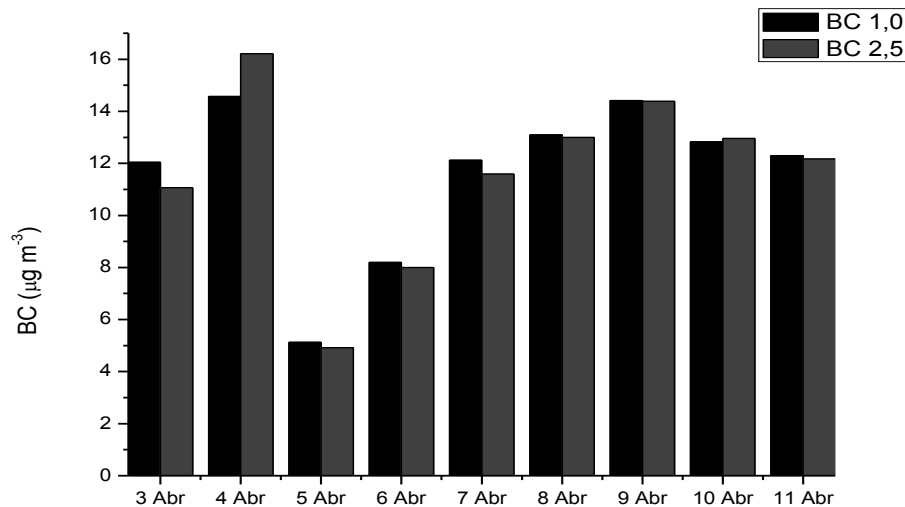
(min. de 1,8 e máx. de 6,5 $\mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente. Apesar de a concentração de *BC* ser semelhante nas três granulometrias de MP analisadas, o MP fino apresenta maior teor de *BC* em comparação ao MP grosso. Na reforma do terminal a média da concentração diária de *BC* em $\text{MP}_{1,0}$ foi 11,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (min. de 5,1 e máx. de 14,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), e em $\text{MP}_{2,5}$ 11,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (min. de 4,9 e máx. de 16,2 $\mu\text{g m}^{-3}$) (Figura 13).

Figura 12 - Eixo à direita: precipitação (mm), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), velocidade do vento (km h^{-1}); eixo à esquerda: concentração de emissões diárias de *black carbon* ($\mu\text{g m}^{-3}$) em material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$) durante reconstrução da PR-445. Período 20 a 29 de setembro de 2013, Londrina.



Fonte: do próprio autor.

Figura 13 – Concentração de emissões diárias de *black carbon* ($\mu\text{g m}^{-3}$) em material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$) durante obras de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013.



Fonte: do próprio autor.

Assim como notado logo após coleta do MP fino sobre o filtro de aparência bastante escura, os resultados da análise de *BC* apresentaram teor bastante elevado deste componente no material particulado. O declive no perfil de emissão de *BC* no terminal (Figura 13) no dia 05 de abril de 2014 pode ser explicado por ser o último dia de obras no asfalto (apenas reparos), com os ônibus ainda fora de operação. A retomada da operação normal dos ônibus é acompanhada pelo aumento gradativo no perfil de emissão de *BC* à partir do dia 5 de abril de 2014.

5.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Dentre os resultados das análises de emissão atmosférica provenientes da construção de vias de pavimentação asfáltica, a emissão de HPA se mostrou predominante em fase gasosa (FG) (Tabela 6 e 7). Focando na classe de HPA, a emissão foi predominante nos de menor massa molar (LHPA – leves), com apenas dois anéis. Na PR-445 as faixas de concentração obtidas para HPA em FG foram maiores que as de HPA no MP, considerando todos os HPA (maior e menor massa molar), todavia, no terminal os HPA de maior massa molar (PHPA – pesados) não foram detectados em FG.

Tabela 6 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) mínima, média e máxima de HPA e Σ HPA no material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$), grosso (MP_{10}) e na fase gasosa. Reconstrução da PR-445. Entre 20 e 29 de Setembro de 2013.

HPA (ng m^{-3})	FG			$\text{MP}_{1,0}$			$\text{MP}_{2,5}$			MP_{10}		
	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.
Naftaleno	335	436	523	ND	8,77	29,2	ND	8,46	14,5	1,15	ND	1,15
Acenaftileno	125	234	277	ND	15,1	17,7	ND	9,47	15,3	3,04	ND	3,04
Acenafteno com fluoreno	347	435	521	0,66	0,82	1,26	0,63	0,96	1,40	1,08	1,28	1,56
Fenantreno	46,0	138	296	ND	1,96	4,79	ND	0,63	0,98	2,01	ND	2,01
Antraceno	16,8	20,8	32,7	1,34	1,45	1,56	1,31	1,38	1,44	2,60	2,67	2,81
Fluoranteno	3,55	4,40	5,34	NQ	1,27	3,83	0,38	0,76	1,74	0,82	1,59	3,31
Pireno	6,96	14,1	27,3	1,18	1,62	2,98	1,09	1,46	1,96	2,18	2,82	4,17
Benzo(a)antraceno com criseno	12,3	17,3	21,7	1,10	1,25	1,49	1,08	1,22	1,36	1,94	2,14	2,57
Benzo(b)fluoranteno	14,8	22,0	27,2	1,03	1,19	1,40	1,08	1,20	1,51	1,89	2,09	2,26
Benzo(k)fluoranteno	15,3	21,3	25,4	0,98	1,12	1,23	1,02	1,10	1,23	1,93	1,99	2,13
Benzo(a)pireno	15,3	20,9	25,4	0,93	1,08	1,27	1,01	1,06	1,18	1,84	1,95	2,16
Dibenzo(a,h)antraceno	17,0	22,7	33,4	0,85	0,89	0,96	0,78	0,98	1,84	1,56	1,98	2,69
Indeno(1,2,3-cd)pireno	25,1	34,7	40,3	1,20	1,39	1,62	1,28	1,38	1,49	2,44	2,65	3,01
Benzo(g,h,i)perileno	26,2	34,9	40,9	1,26	1,47	1,87	1,32	1,48	1,67	2,58	3,04	4,13
Σ HPA	937	1337	1704	12,1	25,6	52,1	11,5	21,9	37,0	21,8	25,7	31,8

ND = não detectado. NQ = não quantificado. FG = fase gasosa.

Fonte: do próprio autor.

Tabela 7 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) mínima, média e máxima de HPA e Σ HPA no material particulado fino ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$) e na fase gasosa (FG). Obra de reforma no terminal de ônibus urbano de Londrina. Entre 3 e 11 de Abril de 2014.

HPA (ng m^{-3})	FG			$\text{MP}_{1,0}$			$\text{MP}_{2,5}$		
	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.
Naftaleno	ND	400	1642	ND	-	-	ND	-	-
Acenaftileno	85,9	379	765	ND	-	-	ND	-	-
Acenafteno com fluoreno	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
Fenantreno	ND	118	485	ND	-	-	ND	-	-
Antraceno	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
Fluoranteno	ND	23,0	164	ND	5,89	34,8	ND	0,96	3,14
Pireno	ND	-	-	ND	8,95	47,1	ND	4,42	17,5
Benzo(a)antraceno com criseno	ND	-	-	1,29	8,53	29,7	ND	5,98	41,0
Benzo(b)fluoranteno	ND	-	-	ND	10,1	89,5	ND	30,8	137
Benzo(k)fluoranteno	ND	-	-	ND	-	-	ND	0,08	0,73
Benzo(a)pireno	ND	-	-	ND	0,37	1,33	ND	0,46	1,39
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	ND	-	-	ND	0,36	3,25	ND	0,95	4,33
Benzo(g,h,i)perileno	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
ΣHPA	136	919	2794	3,01	34,3	183	1,59	43,7	194

ND = não detectado. NQ = não quantificado. FG = fase gasosa. - = não aplicável.

Fonte: do próprio autor.

Na FG naftaleno e acenafteno junto com fluoreno excederam concentração de 330 ng m^{-3} em todos os dias, assim como fenantreno, que ultrapassou 45 ng m^{-3} ; acenaftileno excedeu 124 ng m^{-3} em 5 dos dias de campanha na PR-445, além de outros HPA identificados (Tabela 6 e Figura 14). Naftaleno, acenaftileno, fenantreno e fluoranteno atingiram a máxima concentração de 1642, 765, 485 e 164 ng m^{-3} , respectivamente, entre os dois primeiros dias de coleta no terminal, e foram os únicos HPA identificados em FG (Tabela 7 e Figura 15). Em análise de HPA em FG feita no mesmo local em condições normais de operação do terminal, Tavares et al. (2004) encontraram naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, acenafteno, fluoreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, e criseno em concentrações diárias máximas de 110, 92, 389, 48, 70, 159, 39, 52, 2 e 5 ng m^{-3} , respectivamente. A comparação dos dois resultados mostra diferentes perfis de emissão para cada fonte e faixas de concentração bem mais elevadas na reforma e aplicação do asfalto no local.

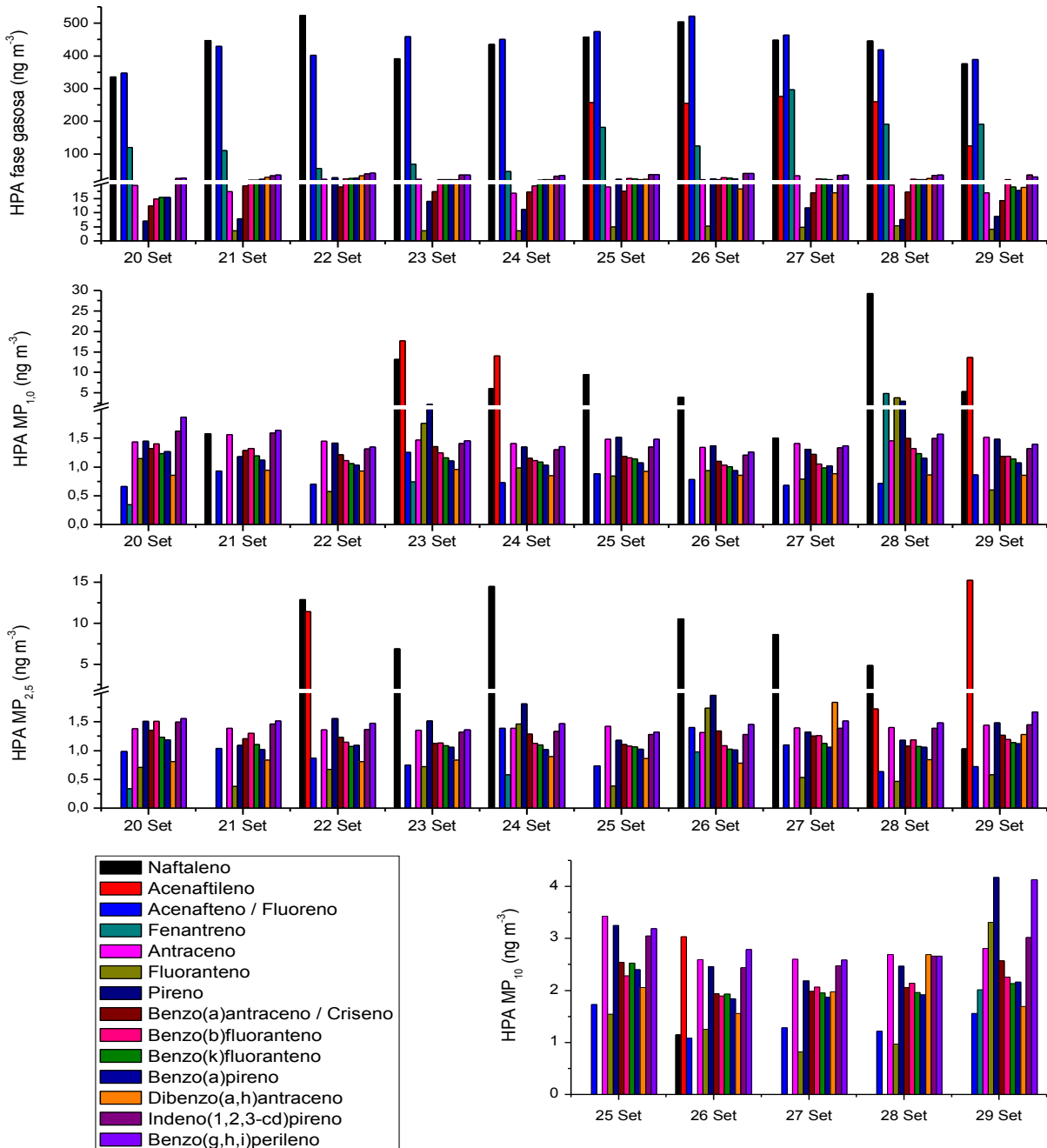
Naftaleno e acenaftileno se destacaram atingindo concentrações de até 29 e 18 ng m^{-3} no $\text{MP}_{1,0}$, e 14 e 15 ng m^{-3} no $\text{MP}_{2,5}$, respectivamente, na fase particulada proveniente da emissão da duplicação da PR-445, além de outros HPA identificados. Apenas no MP_{10} a predominância é de PHPA com um perfil de emissão mais uniforme, e concentrações diárias em média de 2 ng m^{-3} e máxima de 4 ng m^{-3} (pireno e benzo(g,h,i)perileno) (Figura 14). Já no $\text{MP}_{1,0}$ e no $\text{MP}_{2,5}$ proveniente da reforma do asfalto no terminal, os HPA de 4 anéis foram os de concentração mais elevada. Respectivamente: benzo(b)fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno junto com criseno atingiram concentração de: 136, 47 e 41 ng m^{-3} , entre os dois primeiros dias de coleta, além de outros HPA identificados (Figura 15). Conforme os dados do presente trabalho (Tabela 7), Martins et al. (2012) em análise de HPA em MP no terminal em condições normais de operação, também não detectam os LHPA (2 e 3 anéis) no $\text{MP}_{1,0}$ e no $\text{MP}_{2,5}$, apesar de fluoranteno e pireno (3 anéis) terem sido detectados. Comparando a faixa de concentração dos HPA com Martins et al. (2012) (máxima de 1 ng m^{-3}), aproxima-se da

concentração obtida nos sete últimos dias de campanha (Figura 15), correspondente à operação normal do terminal. A comparação confirma grande contribuição de HPA no MP fino proveniente da reforma no asfalto do terminal.

Tang e Isacsson (2006) caracterizaram a emissão de óleo asfáltico de petróleo atribuindo-a predominantemente ao fenantreno. Pelos resultados deste trabalho a emissão atmosférica de HPA proveniente da aplicação de derivado asfáltico em obras de pavimentação é melhor atribuída à classe dos HPA mais leves, como proposto por Wang et al. (2001) em condições de pavimentação simuladas em laboratório. Ou ainda, mais especificamente aos de dois anéis, como proposto por Lee et al. (2004) na emissão de fumos de asfalto no preparo industrial. Nas amostragens na PR-445, os HPA leves corresponderam a 85% dos HPA totais enquanto no terminal, 93% dos HPA determinados corresponderam aos HPA leves.

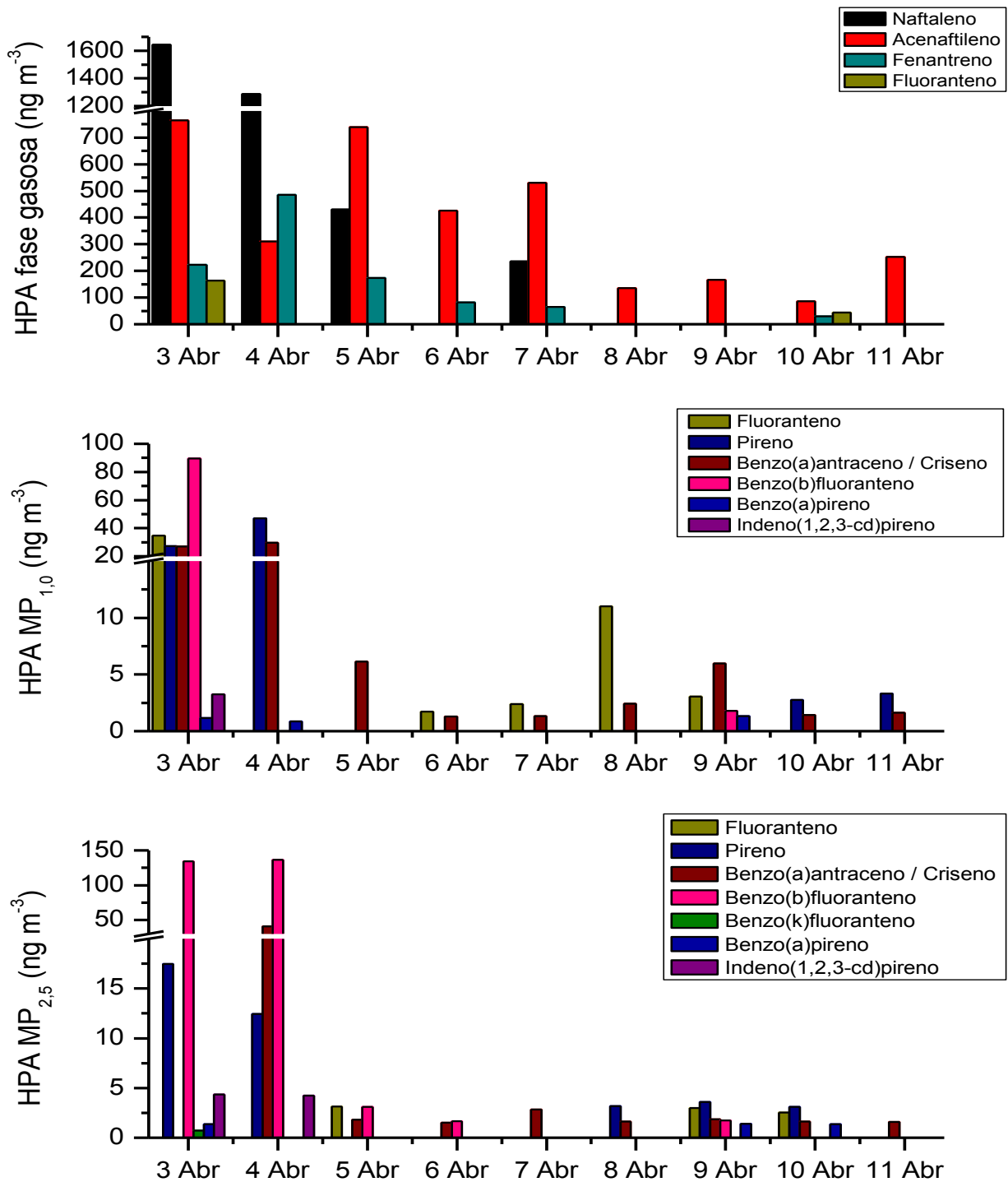
Na campanha no terminal, a reforma no asfalto aconteceu apenas nos três primeiros dias, assim, devido à contribuição de emissão atmosférica proveniente da pavimentação asfáltica para os compostos presentes no ar, é possível observar uma tendência decrescente nos valores de concentração de HPA no decorrer dos dias. Esta tendência contrasta com os valores obtidos para a PR-445, pois neste caso houve aplicação de derivado asfáltico do primeiro ao último dia de campanha.

Figura 14 – Concentração de emissões diárias (ng m^{-3}) de HPA em fase gasosa, em $\text{MP}_{1,0}$, em $\text{MP}_{2,5}$ e em MP_{10} . Reconstrução da PR-445. Entre 20 e 29 de setembro de 2013, Londrina.



Fonte: do próprio autor.

Figura 15 – Concentração de emissões diárias (ng m⁻³) de HPA em fase gasosa, em MP_{1,0} e em MP_{2,5}. Obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina. Período 03 a 11 de abril de 2013.



Fonte: do próprio autor.

5.2.1. Atribuição da fonte de emissão de HPA

A partir das concentrações médias de HPA em FG e nas três faixas de tamanho de MP obtidas no presente trabalho, as razões de diagnóstico de HPA foram calculadas e atribuídas, de acordo com a tabela 8. A classificação do tipo de fonte de emissão varia de acordo com a base de cálculo utilizada na razão de diagnóstico, assim considera-se a fonte de emissão de HPA como mista para os dois casos analisados.

Na duplicação da PR-445 os HPA encontrados no MP₁₀ são de origem pirogênica, incluindo queima de combustível fóssil líquido, madeira, carvão e biomassa, assim como alguma contribuição petrogênica. Os HPA encontrados no MP_{1,0} são de origem tanto petrogênica, quanto pirogênica, e de queima de combustíveis fósseis. Os HPA encontrados na FG e no MP_{2,5} são de origem petrogênica com alguma contribuição de HPA proveniente de combustível fóssil líquido, e de origem pirogênica. As atribuições se justificam ao considerar: i) emissões provenientes da aplicação de camada selante em pista de derivado asfáltico, ii) emissões provenientes dos escapamentos dos veículos em tráfego na marginal a rodovia e iii) queimadas irregulares nos arredores do local de coleta.

Para a RD entre HPA na reforma do asfalto no terminal foi considerado apenas os dois primeiros dias de coleta, a fim de selecionar exclusivamente emissões provenientes da reforma e não dos ônibus em circulação nos dias seguintes. Pelos resultados é possível atribuir apenas os HPA encontrados no MP_{1,0} como de fonte mista petrogênica e pirogênica. Assim, considera-se que os HPA no MP_{2,5} possuem a mesma fonte de emissão dos HPA no MP_{1,0} devido à similaridades nos resultados de concentração. Os HPA da fase gasosa também são considerados de fonte mista petrogênica e pirogênica, no entanto de contribuição petrogênica praticamente predominante pois os HPA de 2 e 3 anéis são emitidos em faixa de concentração elevada enquanto os de 4 a 6 anéis não são detectados. Não foi possível realizar todos os cálculos de atribuição por RD na tabela 8, pois alguns HPA não foram detectados. Neste caso, as atribuições se justificam ao considerar que o local é semiaberto, o que propicia a coleta mais seletiva, no entanto, ainda assim há influências externas, pois o terminal é localizado no centro da cidade.

Tabela 8 - Razões de diagnóstico entre HPA, faixa limítrofe e tipo de fonte correspondente aplicadas às campanhas de amostragem: obra de duplicação na PR-445 e obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina.

Razão diagnóstico	Faixa	Fonte	Duplicação PR-445				Reforma asfalto terminal urbano de Londrina		
			FG	MP ₁	MP _{2,5}	MP ₁₀	FG	MP ₁	MP _{2,5}
$\frac{\text{antraceno}}{\text{antraceno} + \text{fenantreno}}$	<0,1	Petrogênica					-	-	-
	>0,1	Pirogênica	0,13	0,71	0,88	0,88			
$\frac{\text{fenantreno}}{\text{antraceno}}$	<10	Pirogênica	6,66	0,40	0,14	0,14	-	-	-
	>10	Petrogênica							
$\frac{\text{fluoranteno}}{\text{pireno}}$	>1	Pirogênica					-		-
	<1	Petrogênica	0,25	0,7	0,52	0,54		0,47	
$\frac{\text{fluoranteno}}{\text{fluoranteno} + \text{pireno}}$	<0,4	Petrogênica	0,20		0,34	0,35	-	0,32	-
	0,4 – 0,5	Combustível fóssil líquido		0,41					
	>0,5	Pirogênica							
$\frac{\text{indeno}(1,2,3-cd)\text{pireno}}{\text{indeno}(1,2,3-cd)\text{pireno} + \text{benzo}(g,h,i)\text{perileno}}$	<0,20	Petrogênica					-	-	-
	0,20 – 0,50	Combustível fóssil líquido	0,50	0,49	0,48	0,47			
	>0,50	Pirogênica							
$\frac{\sum \text{HPA 2 e 3 anéis}}{\sum \text{HPA 4 a 6 anéis}}$	<1	Pirogênica				0,37	-	0,15	-
	>1	Petrogênica	6,20	1,55	1,22				

FG = fase gasosa. - = não aplicável.

Fonte: Adaptado de (RATOLA; AMIGO; ALVES, 2010; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012).

5.3 CORRELAÇÃO ENTRE MP E HPA

A correlação de Pearson é uma medida da correlação linear entre duas variáveis, com resultado entre 1 e -1. A correlação é totalmente positiva ou totalmente negativa quando é igual a 1 ou -1, respectivamente, e não há correlação entre as variáveis quando é igual a 0. Acima de 0,6 a correlação é considerada forte. Na tabela 9 são apresentados os valores de correlação de Pearson entre as concentrações de HPA na fase gasosa e em cada faixa de tamanho do MP (1,0; 2,5 e 10) e as concentrações de cada faixa de tamanho do MP obtidas para as campanhas de coleta na PR-445 e no terminal. As correlações fortes são marcadas em negrito.

No terminal o ambiente semiaberto propicia menor influência de outras fontes de emissão, assim como menor influência de fatores como diluição provocada por ventos e degradação provocada por incidência de luz. Assim, esses resultados apresentaram maior número de correlações fortes em comparação aos dados da PR-445. As correlações obtidas para os resultados do terminal confirmam a mesma fonte de emissão e está de acordo com a teoria de formação de HPA e MP a partir de processos pirogênicos e por evaporação de fontes petrogênicas (HAYNES; WAGNER, 1981; MANAHAM, 2000). Portanto as fortes correlações do terminal indicam que os resultados são de uma fonte exclusiva, considerando a análise em condições reais de operação e reforçam a caracterização da fonte de emissão por RD.

Tabela 9 – Coeficiente de correlação de Pearson entre concentração de HPA (ng m⁻³) na fase gasosa, no MP_{1,0}, no MP_{2,5} e no MP₁₀ e as concentrações de MP (1,0 e 2,5) (µg m⁻³). Reconstrução da PR-445 (entre 20 e 29 de Setembro de 2013) e obra de reforma no asfalto do terminal urbano de Londrina (entre 03 e 11 de abril de 2013).

	PR-445 FG n = 10		PR-445 MP _{1,0} n = 10		PR-445 MP _{2,5} n = 10		PR-445 MP ₁₀ n = 5		Terminal FG n = 9		Terminal MP _{1,0} n = 9		Terminal MP _{2,5} n = 9	
	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}
Naftaleno	-0,13	-0,17	-0,12	-0,57	-0,37	-0,06			0,87	0,92				
Acenaftileno	-0,11	-0,01	-0,08	-0,72	-0,47	0,99			0,18	0,41				
Acenafteno com fluoreno	-0,53	-0,34	-0,18	-0,26	-0,08	0,21	-0,63	-0,25						
Fenantreno	0,06	0,15	-0,04	-0,45	-0,50	-0,45			0,65	0,59				
Antraceno	0,02	0,03	0,43	0,30	-0,03	-0,01	-0,87	-0,47						
Fluoranteno	-0,12	-0,11	0,15	-0,36	-0,41	-0,25	-0,08	-0,02	0,64	0,81	0,65	0,82	-0,32	-0,31
Pireno	-0,39	-0,31	-0,12	-0,53	-0,41	-0,30	-0,28	-0,19			0,86	0,77	0,96	0,97
Benzo(a)antraceno com criseno	-0,10	-0,12	0,38	-0,03	0,18	0,44	-0,52	-0,32			0,93	0,90	0,51	0,31
Benzo(b)fluoranteno	-0,35	-0,36	0,55	0,36	0,73	0,75	-0,31	-0,45			0,70	0,87	0,93	0,92
Benzo(k)fluoranteno	-0,38	-0,40	0,34	0,14	0,42	0,51	-0,87	-0,39					0,69	0,87
Benzo(a)pireno	-0,03	-0,17	0,47	0,33	0,37	0,28	-0,76	-0,41			0,82	0,75	0,38	0,42
Dibenzo(a,h)antraceno	0,48	0,21	0,11	-0,01	0,00	0,11	0,26	-0,66						
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-0,36	-0,42	0,70	0,57	0,81	0,70	-0,52	-0,47			0,69	0,87	0,94	0,92
Benzo(g,h,i)perileno	-0,21	-0,30	0,58	0,55	0,52	0,46	-0,18	-0,06						

Correlação forte em **negrito** (> 0,6). n = número de amostras.

Fonte: do próprio autor.

6 CONCLUSÃO

A emissão de MP inalável e MP inalável fino proveniente de pavimentação asfáltica obtida pelo presente trabalho está próximo dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais no caso da PR-445 e apresenta média de $48 \mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{MP}_{2,5}$ na reforma do terminal, portanto é ainda mais preocupante quanto à saúde ocupacional, considerando exposição crônica a tais níveis de poluentes.

O MP fino possui maior potencial de aquecimento global devido grande teor de *BC*, portanto considerando alterações climáticas, os níveis de concentração emitidos em pavimentação asfáltica são de interesse tanto local quanto global.

A aplicação de derivados asfálticos propicia a emissão de HPA tanto na fase particulada quanto na gasosa, assim como os de maior e de menor massa molar. Considerando o número de anéis, os HPA de menor número são emitidos em concentração mais elevada. Durante a aplicação compostos nocivos ao ambiente e à saúde do trabalhador são emitidos em alta concentração.

Espera-se que os resultados deste trabalho possam propiciar informações úteis à sociedade de forma a beneficiar práticas de menor impacto ambiental e de proteção à saúde.

REFERÊNCIAS

- ABRANTES, R. De; ASSUNÇÃO, V, J. De; PESQUERO, R. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1631 – 1640, 2004.
- AGARWAL, T.; THOMAS, B. D. Is black carbon a better predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in soils than total organic carbon? **Environmental Pollution**, v. 159, p. 64 – 70, 2011.
- ATHANASIOS, K.; ANDREW, J. S.; KEVIN, C. J. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. **Environmental Science Technology**, v. 45, p. 8897 – 8906, 2011.
- BAEK, S. O. et al. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. **Chemosphere**, v. 22, n. 5-6, p. 503 – 520, 1991.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental chemistry**. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2012.
- BINET, S. et al. Bitumen fumes: review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. **The Science of the Total Environment**, v. 300, p. 37–49, 2002.
- BOND, C. T.; ANDERSON, L. T.; CAMPBELL, D. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. **Aerosol Science and Technology**, v. 30, p. 582–600, 1999.
- BOND, T. C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 118, p. 5380–5552, 2013.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. **Padrões de qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar>> Acessado: em 14 de nov. de 2014.
- Brasil. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 001**, de 23 de janeiro de 1986.
- BRAUN, S.; APPEL, G. L.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472 – 482, 2003.
- CORRÊA, M. S.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6821 – 6826, 2006.

DNIT – **Relatório de impacto ambiental pavimentação BR163-BR230**. Disponível em: < <http://www.dnit.gov.br/meio-ambiente/acoes-e-atividades/estudos-ambientais/br-230-163-pa-.pdf>> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

European Commission. **Air quality standards**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

European Commission. **Assessment of the effectiveness of European air quality policies and measures. Comparison of the EU and US air quality standards e planning requirements**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/archives/cape/activities/pdf/case_study2.pdf> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

FREITAS, A. DE M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750 – 1754, 2009.

FERNANDES, R.N. P. et al. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in asphalt binder using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 47, p. 789 – 793, 2009.

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

GORKUM, C. VAN. **CO₂ emissions and energy consumption during the construction of concrete structures**. Delft University of Technology. Disponível em: < http://www.citg.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/CiTG/Over_de_faculteit/Afdelingen/Afdeling_Bouw/-_Secties/Sectie_Bouwprocessen/-_Onderwijs/-_MSc_Afstudeerprojecten/doc/AF-211_Van_Gorkum_-_CO2_emissions_and_energy_consumption_construction_concrete_structures_.pdf> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

GRZEGORZ, B.; ANDRZEJ P.; MARIAN, K. Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. **Chemosphere**, v. 107, p. 23–30, 2014.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C., Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

HAYNES, B. S.; WAGNER, H. G. G. Soot formation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 7, p. 229 – 273, 1981.

Hazard review: health effects of occupational exposure to asphalt. **USA NIOSH**, 2000.

HOWARD, J. **Formation and Characterization of Particles**. Report of the 1996 HEI Workshop. Cambridge, Massachusetts, 1997.

IPCC. **Black carbon aerosol from fossil fuels**. Disponível em <https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch2s2-4-4-3.html>. Acessado em 05/102015.

JOSEPH, M. Identification of polynuclear aromatic hydrocarbons in a complex matrix with diode array detection. **Varian Application Note**, n. 8, p. 1 – 4.

KNOTTNERUS, J. A. Bitumen (vapour and aerosol): Health-based recommended occupational exposure limit. **Health Council of the Netherlands**, n. 2007/01, 2007.

LACK, A. D. et al. Bias in filter-based aerosol light absorption measurements due to organic aerosol loading: evidence from ambient measurements. **Aerosol Science and Technology**, v. 42, p. 1033–1041, 2008.

LEE, Wen-Jhy; et al. Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Batch Hot Mix Asphalt Plants. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 5274 – 5280, 2004.

LIEDI, B. B. et al. **Pavimentação asfáltica, formação básica para engenheiros**, Copyright 2007. Disponível em: <http://www.proasfalto.com.br/pdf/ProAsfalto_capitulo_11.pdf> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

LOEBER, L. et al. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. **Fuel**, v. 77, n. 13, p. 1443 – 1450, 1998.

MANAHAM, S. E. **Environmental chemistry**. 7 ed. Washington, D. C.: Lewis Publishers, 2000.

MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. **Aerosol Science**, v. 38, p. 1079 - 1118, 2007.

MARTINS, L. D. et al. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184p. 2663 – 2676, 2012.

MOOSMÜLLER, H.; CHAKRABARTY, R. K.; ARNOTT, W. P. Aerosol light absorption and its measurement: a review. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 110, p. 844 – 878, 2009.

MOTTA, R.; BERNUCCI, L.; VASCONCELLOS, P. Emissões de misturas asfálticas mornas e a quente devido à temperatura. **SINICESP**, n. 5, 2013.

PAHALAGEDARA et al. Structure and oxidation activity correlations for carbon blacks and diesel soot. **Energy fuels**, v. 26, n. 11, p. 6757 – 6764, 2012.

PANT, P.; HARRISON, M. R. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 78 – 97, 2013.

PETZOLD, A. et al. Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 8365–8379, 2013.

PINHEIRO, S. L. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons from asphalt binder: extraction and characterization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 222-228, 2009.

RATOLA, N.; AMIGO, J. M.; ALVES, A. Levels and Sources of PAHs in Selected Sites from Portugal. Biomonitoring with *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* Needles. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, p. 631 – 647, 2010.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, V. R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895–2921, 2008.

REEVE, N. R. **Introduction to environmental analysis**. England: John Wiley e Sons, 2002.

RIVERA-FIGUEROA, A. M.; RAMAZAN, K. A.; FINLAYSON-PITTS, B. J. Fluorescence, absorption, and excitation spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for quantitative analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 2, 2004.

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

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 169 – 195, 2007.

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

TANG, B.; ISACSSON, U. Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. **Fuel**, v. 85, p. 1232–1241, 2006.

TAVARES, Jr M. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5039 – 5044, 2004.

The MAK-Collection Part I: Occupational Toxicants, **Polycyclic aromatic hydrocarbons, carcinogenic**, v. 27. Deutsche Forschungsgemeinschaft: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162 p. 110 – 119, 2012.

UK AIR. **Assessment Of Smoke Stains. EEL 43D Reflectometer.** Disponível em <<http://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/empire/smkman/sch7.html>> Acessado em: 22 de jul. de 2015.

USA EPA. **National ambient air quality standards.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

USA EPA. **Potential for reducing greenhouse gas emissions in the construction sector.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/sectors/pdf/construction-sector-report.pdf>> Acessado em: 14 de nov. de 2014.

USA EPA. **Report to Congress on Black Carbon.** Ambient and Emissions Measurement of Black Carbon, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/blackcarbon/2012report/Appendix1.pdf>>. Acessado em: 9 de jun. de 2015.

USA NIOSH 5506 - Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC, 1998.

YANG, L. et al. Airborne fine particulate pollution in Jinan, China: Concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 506 – 514, 2012.

WANG, J. 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, p. 3691-3700, 2001.

WESS, A. J.; OLSEN D. L.; SWEENEY H. M. Concise International Chemical Assessment Document 59: asphalt (bitumen). **World Health Organization**, Geneva, 2004.

WIERZBICKA, A. et al. Detailed diesel exhaust characteristics including particle surface area and lung deposited dose for better understanding of health effects in human chamber exposure studies. **Atmospheric Environment**, v. 86, p. 212 – 219, 2014.