

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

DIEGO MORAES

**DETERMINAÇÃO DE METAIS, HPAs E ECOTOXICIDADE EM AMOSTRAS DE
LIXIVIADOS DE RESÍDUOS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2019

DIEGO MORAES

**DETERMINAÇÃO DE METAIS, HPAs E ECOTOXICIDADE EM AMOSTRAS DE
LIXIVIADOS DE RESÍDUOS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coorientadores: Profa. Dra. Lúcia Regina Rocha Martins e Prof. Dr. André Nagalli

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Moraes, Diego

Determinação de metais, HPAs e ecotoxicidade em amostras de lixiviados de resíduos de pavimentação asfáltica [recurso eletrônico] / Diego Moraes. -- 2020.

1 arquivo texto (94 f.): PDF; 3,23 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 11 out. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 73-83.

1. Engenharia civil - Dissertações. 2. Solos - Lixiviação. 3. Testes de toxicidade - Pavimentos. 4. Metais pesados - Resíduos. I. Pagioro, Thomaz Aurélio, orient. II. Martins, Lúcia Regina Rocha, coorient. III. Nagalli, André, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, inst. V. Título.

CDD: Ed. 23 -- 624

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº173

A Dissertação de Mestrado intitulada DETERMINAÇÃO DE METAIS, HPAs E ECOTOXICIDADE EM AMOSTRAS DE LIXIVIADOS DE RESÍDUOS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Diego Moraes**, no dia 17 de julho de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Meio Ambiente, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Thomaz Aurélio Pagioro- Presidente - UTFPR
Prof(a). Dr(a). Cristina Benincá - FURG
Prof(a). Dr(a). Karina Querne de Carvalho Passig – UTFPR
Prof(a). Dr(a). Fernando Hermes Passig – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 17 de julho de 2019.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

À comunidade LGBTQI+, que bravamente lutam por justiça, equidade e direito de viver. Ninguém solta a mão de ninguém.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço meu orientador, Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro, pelo aceite da orientação e pela confiança em mim depositada nestes dois anos de trabalho. A sua colaboração para meu crescimento e amadurecimento profissional e pessoal foi imensurável. Foi um prazer ter trabalhado com você.

À Prof. Dra. Lúcia Regina Rocha Martins, pela excepcional coorientação, sem você este trabalho não seria possível. Muito obrigado por compartilhar seu conhecimento comigo, por toda a dedicação e disposição em orientar. Sou grato pela confiança, pela paciência e pelos incentivos. Você é um exemplo de ética e de profissionalismo, um exemplo a ser seguido.

Ao Prof. Dr. André Nagalli, pela coorientação, pela pesquisa e por toda a contribuição dada para este trabalho. Seus conselhos e sua experiência foram de extrema importância para o sucesso deste trabalho. Sou eternamente grato.

À minha mãe Sueli Moraes, por todo apoio e suporte dado até a conclusão desta jornada, obrigado por sempre estar ao meu lado e não desistir de mim. Você é minha inspiração de vida e este trabalho é dedicado a você. TE AMO.

À minha irmã Juliana Moraes, e sobrinha Leticia Decol, por me apoiarem em todo esse processo e não me deixarem desistir deste sonho. Meu amor por vocês é incondicional.

À minha amada vizinha (nona Amabile), que com seus 98 anos de idade, é exemplo de coragem e de vontade de viver. Você é minha inspiração e um exemplo de ser humano.

À Prof. Dra. Sonia Zanello, que participou da banca de qualificação deste projeto, na qual compartilhou de suas experiências e conhecimento, enriquecendo e solidificando este trabalho.

À Prof. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig, que foi professora, mentora, amiga e que brilhantemente participou da banca de defesa, enriquecendo de forma ímpar para o sucesso deste trabalho.

À Prof. Dra. Cristina Benincá, pela participação na banca e pelas significativas contribuições dadas a este trabalho. Meu mais sincero agradecimento.

Aos meus queridos amigos-irmãos Michel Luzza, Priscila Muniz, Thais Carnielli e Elis Hilário por me acompanharem ao longo de todo o mestrado, mesmo

estando longe, vocês nunca me deixaram só. O apoio de vocês foi essencial para mim, vocês tornaram essa caminhada mais leve.

As amizades que se intensificaram e se fizeram: Andrei Wicroski, André Gustavo Patel, Mateus Xavier, Priscila Conceição Ribeiro Thaisa L. Martins, Thayse e Thayara Ferro e Vinicius Richardi. Vocês fazem parte dessa história.

Aos amigos do Laboratório de Limnologia Ecologia e Cromatografia (LLIEC), que tornaram as exaustivas horas de trabalho em momentos agradáveis e de boas risadas. Aproveito e faço um agradecimento especial para Julia Sovierzski e Marcos Severino pelas contribuições dadas ao trabalho.

Ao Laboratório Multiusuários de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA), pelo suporte e equipamentos para pesquisa.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelo suporte físico para a realização deste trabalho. Estendo esse agradecimento aos servidores que de forma única, fazem essa instituição funcionar.

À Rúbia Bottini, Felipe Peretto e Suelen Angeli, por me acompanharem e me auxiliarem nos laboratórios e equipamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) e seus respectivos docentes.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento do projeto.

À sociedade brasileira tão sofrida e massacrada, que através de seus tributos financiam o ensino, a pesquisa e a extensão nas instituições públicas de ensino.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

“Ninguém nasce odiando outra pessoa por causa da cor da sua pele ou sua origem, sua sexualidade ou religião. As pessoas aprendem a odiar, e se eles podem aprender a odiar, podem ser ensinados a amar, pois o amor chega mais naturalmente ao coração humano do que o seu oposto.”

Nelson Mandela

RESUMO

MORAES, Diego. **Determinação de metais, HPAs e ecotoxicidade em amostras de lixiviados de resíduos de pavimentação asfáltica.** 2019. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Os resíduos de pavimentação asfáltica (RAPs) têm em sua composição uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, que podem interagir com o ambiente e apresentar efeitos deletérios na saúde humana. No Brasil, a resolução CONAMA nº 307/2002, classifica este tipo de resíduo como de classe A, que devem ser prioritariamente reutilizados ou reciclados na forma de agregados, e em caso de impossibilidade, devem ser dispostos em aterros. No entanto, aterros de resíduos classe A não possuem impermeabilização de base e nem sistema de drenagem, o que pode favorecer a lixiviação de substâncias nocivas para compartimentos ambientais. Além disso, o descaso do poder público frente à gestão dos RAPs, abre precedente para o descarte clandestino em áreas de “bota-fora”, diretamente sobre solo. Neste sentido, este estudo teve por finalidade investigar o potencial de toxicidade dos RAPs por meio da determinação de metais, HPAs e testes de ecotoxicidade com organismo indicador *Daphnia magna*. Foram analisados extratos lixiviados e extrato solubilizado de quatro amostras de RAPs e de uma amostra de concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ), para fins de comparação. Em relação aos metais, no extrato solubilizado foram encontrados Al e Mn acima do valor máximo permitido previsto no anexo G da ABNT NBR 10.004:2004. Para os extratos lixiviados, nenhuma amostra apresentou concentração de metais acima do valor máximo permitido pelo anexo F da referida norma. No entanto, as amostras apresentaram em sua composição concentrações de Cd, Cr, Pb, Ni e Cu, que estão na lista de substâncias que conferem toxicidade aos resíduos sólidos, do anexo C da ABNT NBR 10.004:2004. Para os HPAs, duas amostras de lixiviado apresentaram concentração de BaP acima do valor máximo permitido pelo anexo F e as outras amostras apresentaram valores de BaP próximos ao limite estabelecido. Além disso, as amostras ainda apresentaram concentração de BaA, BbF, InP e Cri, os quais compõem o anexo C da ABNT NBR 10.004:2004. Para os testes de ecotoxicidade, duas amostras solubilizadas apontaram toxicidade aguda para *Daphnia magna*. Levando em consideração a ABNT NBR 10.004:2004, os resultados desta pesquisa apontaram que duas das cinco amostras analisadas puderam ser classificadas como resíduos perigosos (classe I), apontando que estes resíduos podem possuir potencial de lixiviação de substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. Assim, a deposição em solo deste tipo de resíduo deve ser avaliada com cautela, pois sua composição contém substâncias que podem vir a degradar o meio ambiente ou a saúde humana.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos. Toxicidade. Classificação. Solubilização. *Daphnia magna*. Gestão Ambiental.

ABSTRACT

MORAES, Diego. **Determination of metals, PAHs and ecotoxicity in leaching samples from reclaimed asphalt pavement.** 2019. 97f. Dissertation (Master Degree Civil Engineering) – Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2019.

Reclaimed Asphalt Pavement (RAPs) has a variety of organic and inorganic compounds that can interact with the environment and promote deleterious effects on human health. In Brazil, the National Environment Council (CONAMA) Resolution No. 307/2002 classifies this type of waste as class A, which should be primarily reused or recycled as aggregates, and if not possible, should be disposed of in appropriate landfills. However, landfills of class A waste do not have basic waterproofing or drainage system, which can favor the leaching of harmful substances into environmental compartments. In addition, the negligence of the public authorities over the management of RAPs, opens the precedent for clandestine disposal, directly on land. In this context, this study aimed to investigate the toxicity potential of RAPs through metal determination, HPAs and ecotoxicity tests with *Daphnia magna* indicator organism. Leached extracts and solubilized extract of four samples of RAPs and a sample of hot mix asphalt (HMA) concrete for comparison purposes were analyzed. Regarding metals, Al and Mn were found in the solubilized extract above the maximum value allowed for Annex G of Brazilian Association of Technical Standards (ABNT) NBR 10.004: 2004. For the leached extracts, no sample had concentration above the maximum value allowed by Annex F of cited standard. However, the samples contained concentrations of Cd, Cr, Pb, Ni and Cu, which are on the list of substances that confer toxicity to the residues of Annex C of ABNT NBR 10.004: 2004. For HPAs, two samples of leachate had BaP concentration above the maximum value allowed by Annex F and the other samples had BaP values close to the established limit. In addition, the samples still presented concentration of BaA, BbF, InP and Cri, which compose the annex C of ABNT NBR 10.004: 2004. For the ecotoxicity tests, two solubilized samples indicated acute toxicity to *Daphnia magna*. According to ABNT NBR 10.004: 2004, the results of this research indicated that two samples of RAPs could be classified as hazardous waste (class I), pointing out that these residues have the potential to leach hazardous substances to the waste. Therefore, the disposal of this type of waste should be carefully evaluated because its composition contains substances that may degrade the environment and human health.

Keywords: Solid Waste. Toxicity. Classification. Solubilization. *Daphnia magna*. Environmental management.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do quarteamento manual das amostras	39
Figura 2 – Peneirador e conjunto de peneiras utilizadas na granulometria	40
Figura 3 – Conjunto de Extrator Soxhlet	41
Figura 4 – Extração por aparelho <i>Shaker</i>	42
Figura 5 – Sistema de lixiviação por coluna de arraste	43
Figura 6 – Amostras de extrato solubilizado.....	45
Figura 7 – Curva da composição granulométrica das amostras.....	50
Figura 8 – Porcentagem de cada HPA nas amostras de lixiviados e solubilizado	59
Figura 9 – Concentração (mg L^{-1}) dos 7 HPAs potencialmente carcinogênico	60
Figura 10 – Concentração de BaP (mg L^{-1}), nas amostras de lixiviados e extrato solubilizado.....	61
Figura 11 – Concentração total de HPAs em mg L^{-1} ($\Sigma 16\text{HPAs}$) nas amostras de lixiviado e extrato solubilizado.	62
Figura 12 – Comparação da concentração em mg L^{-1} de metais conforme os métodos de extração.....	68
Figura 13 – Comparação da concentração em mg L^{-1} de HPAs conforme os métodos de extração.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação de agregados	20
Quadro 2 – Requisitos granulométricos da composição do pavimento asfáltico.....	21
Quadro 3 – Classificação dos HPAs quanto à carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (USEPA) e periculosidade (ABNT)	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações para Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).....	18
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos HPAs	28
Tabela 3 – Valores de pH dos extratos solubilizados	44
Tabela 4 – Coeficientes obtidos na curva de calibração e no teste de recuperação...47	
Tabela 5 – Percentual médio do teor de betume das amostras e desvio padrão	52
Tabela 6 – Concentração de metais nos lixiviados e no extrato solubilizado (mg L ⁻¹)	53
Tabela 7 – Concentração dos HPAs nas amostras de lixiviados e extrato solubilizado em (mg L ⁻¹).....	58
Tabela 8 – Resultados da toxicidade aguda dos RAPs, no extrato lixiviado, solubilizado e elutriato.....	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 ASFALTOS.....	17
3.2 RESÍDUOS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA (RAPs)	21
3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)	25
3.3.1 Efeitos deletérios dos HPAs na saúde humana	30
3.4 METAIS	32
3.5 ECOTOXICIDADE DOS RAPs.....	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 AMOSTRAGEM	38
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	39
4.3.1 Ensaio da composição granulométrica.....	39
4.3.2 Determinação do teor de betume	40
4.4 EXTRATO LIXIVIADO E SOLUBILIZADO	41
4.4.1 Procedimento de obtenção de lixiviado por <i>Shaker</i>	42
4.4.2 Procedimento de obtenção de lixiviado por escoamento	43
4.4.3 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado	44
4.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS	45
4.6 DETERMINAÇÃO DE HPAs	46
4.7 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	50
5.2 COMPOSIÇÃO BETUMINOSA	51
5.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS	52
5.4 DETERMINAÇÃO DE HPAs	56
5.5 CLASSIFICAÇÃO DOS RAPs.....	63
5.6 ECOTOXICIDADE DOS RAPs.....	64

5.7 COMPARAÇÃO DOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	66
6 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS.....	73
ANEXO A - CARTA CONTROLE DE SENSIBILIDADE <i>DAPHNIA MAGNA</i>.....	84
APÊNDICE A - ESQUEMA DE MONTAGEM E DETALHES CONSTRUTIVOS DA COLUNA DE LIXIVIAÇÃO.....	87
APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO (COLUNA E <i>SHAKER</i>), EXTRATO SOLUBILIZADO E <i>MIX</i> DE HPAS (5 PPM) PARA REFERÊNCIA	89

1 INTRODUÇÃO

Por definição, o asfalto é um material betuminoso proveniente da destilação do petróleo, constituído principalmente por asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos. As características físicas e químicas do material variam de acordo com a origem do petróleo e seu processo de obtenção. Na pavimentação, os asfaltos em conjunto com agregados minerais, formam a principal forma de revestimento, amplamente utilizados nas obras de construção e manutenção de vias (BERNUCCI et al., 2006, COSTA E SILVA, 2014).

De acordo com a Confederação Nacional do Transporte (CNT, 2018), a malha rodoviária brasileira é composta por 1.720.700 km, sendo que destas 12% são pavimentadas. Na maioria dos países, o asfalto é o principal material utilizado para pavimentação, o mesmo acontece no Brasil, onde cerca de 95% das estradas pavimentadas são de asfalto.

O transporte rodoviário é o mais utilizado entre os modais de transporte, e é também o modal que mais cresce no Brasil. As rodovias brasileiras são responsáveis por 60% do transporte de produtos e 90% do transporte de pessoas. De 2009 a 2017, a frota brasileira cresceu 63,6%, e este crescimento, associado às péssimas condições das vias, demandam obras de construção e manutenção, atividade que gera grande quantidade de resíduos de pavimento asfáltico, também conhecido como RAPs (NAKAHARA, 2005; CNT, 2018).

Os RAPs são classificados pela Resolução nº 307/2002 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), como resíduo de classe A, enquadrados como resíduos de construção civil (RCCs). Os RAPs devem ser prioritariamente destinados à reutilização ou a reciclagem na forma de agregados. Em caso de impossibilidade desta destinação, os RAPs devem encaminhados a aterros de classe A, sendo vetado qualquer outro tipo de destino, como por exemplo, disposição em áreas de “bota fora” (BRASIL, 2002).

Na Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), é estabelecido que é de responsabilidade dos municípios a destinação correta dos resíduos da construção civil, ao qual, estão inclusos os RAPs. No entanto, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), em 2008, apenas 9,7% dos municípios brasileiros possuíam alguma forma de processamento deste tipo de material. Neste

contexto, é notória a negligência do poder público frente à destinação correta destes resíduos (IBGE, 2010; BRASIL, 2010).

A disposição inadequada dos RAPs, aliada às propriedades físicas, como a solubilidade, mais as propriedades químicas, como poluentes orgânicos e inorgânicos, associados aos fenômenos do intemperismo, como a lixiviação, podem tornar estes resíduos em passivos ambientais, contaminando solos e corpos d'água, degradando a saúde humana e o ambiente (CÓRDOBA, 2014; ZANELLO, 2016).

Para a destinação correta de um resíduo, é de suma importância o conhecimento das propriedades químicas, físicas e mecânicas pertencentes ao material. Neste sentido, na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 10.004:2004 é feita a classificação por meio de uma série de critérios, com a finalidade de conhecer a constituição dos resíduos e seu potencial de interação com o meio e à saúde pública (ABNT, 2004a).

Nessa conjuntura, os RAPs vêm sendo objeto de estudo em todo o mundo, por apresentarem em sua composição, variedades de substâncias químicas com potencial de contaminação de solos e corpos d'água, que podem causar danos à saúde do homem e ao ambiente. Dentre estas substâncias destacam-se os metais e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) (BAIRD, 2011).

Os principais poluentes inorgânicos relacionados com os RAPs são os metais, que podem ser encontrados na constituição do material, ou ocorrerem pela emissão veicular, desgaste de lonas e pastilhas de freios e do atrito de pneu com a pista. O escoamento superficial e a deposição atmosférica são os principais agentes na condução destes poluentes aos compartimentos ambientais (CARRERO et al., 2013; WERKENTHIN et al., 2014; ZANELLO, 2016). Os metais quando presentes em altas concentrações oferecem perigos à saúde, podendo afetar adversamente os sistemas nervoso, cardiovascular, renal e reprodutivo de humanos (WHO, 2000).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são uma classe de poluentes orgânicos relacionados às atividades rodoviárias, e são largamente estudados, pois são substâncias de alta toxicidade e persistência ambiental, além de estarem associados à incidência de câncer em seres humanos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), juntamente com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), incluíram 16 HPAs em uma lista de poluentes prioritários, devido ao seu potencial de toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (IARC, 2015).

Para fins de classificação, são apresentados na ABNT NBR 10.004:2004, de maneira minuciosa, as características de periculosidade de alguns resíduos sólidos. Em seus anexos, são definidos valores orientadores para poluentes orgânicos e inorgânicos. Além disso, na mesma norma é apresentada uma lista de substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, dentre eles estão os metais e nove dos 16 HPAs monitorados pela IARC e pela USEPA. De acordo com a referida norma, em caso de ocorrência de pelo menos uma destas substâncias, o resíduo pode ser caracterizado como resíduo perigoso devido o potencial de toxicidade (ABNT, 2004a).

Outra forma de avaliar a toxicidade de um resíduo é por meio de testes ecotoxicológicos com organismos indicadores, que por meio de respostas biológicas, são capazes de indicar mudanças ambientais. Um dos organismos mais utilizados para este tipo de teste é o microcrustáceo *Daphnia magna*, organismo com sensibilidade para uma vasta gama de poluentes (NIKUNEN e MIETTINEN, 1985; KNIE e LOPES, 2004; ALVES e SILVANO, 2006).

Países como Alemanha, França e EUA possuem pesquisas mais consistentes sobre as características e os efeitos dos RCCs e RAPs na saúde humana e na salubridade ambiental (BRANTLEY e TOWNSEND, 1999; BRANDT e GROOT, 2001; LEGRET et al., 2005; ZHANG et al. 2015; MEHTA et al., 2017). No Brasil estes estudos ainda são incipientes, o que gera a necessidade da proposição de novos métodos de investigação em âmbito nacional sobre a influência da constituição destes resíduos e a interação com o ambiente.

Neste contexto, foi investigado o potencial toxicológico e de degradação ambiental dos RAPs, por meio da identificação e quantificação de metais, HPAs e testes de ecotoxicidade em extratos lixiviados e solubilizados de resíduos de pavimento asfáltico. Além disso, foi verificado, de acordo com as exigências da ABNT NBR 10.004:2004, a classificação do resíduo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo principal, investigar o potencial de contaminação ambiental por resíduos de pavimentação asfáltica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Constituíram-se objetivos específicos desta pesquisa:

- a) Caracterizar a composição granulométrica e betuminosa de amostras de resíduos de pavimentação asfáltica;
- b) Adaptar ensaios de lixiviação e solubilização em escala laboratorial;
- c) Caracterizar as amostras de lixiviado e extrato solubilizado em relação à presença de metais e comparar com a legislação vigente;
- d) Avaliar a presença de HPAs, em amostras de lixiviados e extrato solubilizado de RAPs e quantificá-los;
- e) Classificar as amostras de RAPs, conforme as diretrizes da ABNT NBR 10.004:2004 e;
- f) Avaliar a toxicidade das amostras por teste de ecotoxicidade com *Daphnia magna*.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ASFALTOS

O asfalto é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem, devido à versatilidade que o material dispõe. Por definição, o asfalto é um derivado de petróleo, que pode ser obtido de forma natural ou artificial, e é constituído por grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos e alta concentração de asfaltenos e resinas (BERNUCCI et al., 2008; QUINTERO, 2009).

Na pavimentação, o termo asfalto é denominado como o conjunto de materiais utilizados para revestir vias, sendo este constituído basicamente por um ligante asfáltico, também conhecido como Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e agregados, compostos por material mineral (SANTANA, 1992; PETROBRÁS, 2015).

No mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento, e no Brasil, 95% das estradas e vias urbanas são de revestimento asfáltico. A construção e a manutenção de rodovias são de extrema importância para toda sociedade, pois fornece a mobilidade das pessoas, o transporte de mercadorias, a acessibilidade e a integração social (BERNUCCI et al., 2008; GRIGIO, 2010).

Comparada a outros modais de transporte, as rodovias apresentam vantagens, dentre as quais se destacam os menores custos de manutenção, rapidez e a regularidade em atender diversidade de pontos de origem e destino (FOGLIATTI e GOUDART, 2004).

Além disso, o uso intensivo do asfalto como material para pavimentação, também se dá por outras razões, como a resistência do material aos ácidos, sais e álcalis, durabilidade, impermeabilidade e versatilidade de materiais que podem ser utilizados em seu “esqueleto mineral” (BERNUCCI et al., 2008).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no Brasil, o ligante asfáltico mais utilizado é o CAP 50/70, devido às suas características de consistência e viscosidade. Há ainda outros tipos de CAP, tais como, o CAP 30/45, o CAP 85/100 e o CAP 150/200 (Tabela 1) (ANP, 2005).

Tabela 1 – Especificações para Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

Características	Unidade	Limites				Métodos	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25 °C)	0,1mm	30 e 45	50 e 70	85 a 100	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín.	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol							
a 135 °C, mín.	s	192	141	110	80	NBR 1495	E 102
a 150 °C, mín.		90	50	43	36		
a 177 °C, mín.		40 a 150	30 a 150	15 a 60	15 a 60		
Viscosidade Brookfield							
a 135 °C, SP 21, 20 rpm, mín	cP	374	274	214	155	NBR 15184 D 4402	
a 150 °C, SP 21, mín.		203	112	97	81		
a 177 °C, SP 21, mín.		76 a 285	57 a 285	28 a 114	28 a 114		
Índice de susceptibilidade térmica		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor, mín.	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín.	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25 °C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 minutos							
Varição em massa, máx.	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		D 2872
Ductilidade a 25 °C, mín.	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx.	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín.	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Fonte: Adaptado de ANP (2005). Nota: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; ASTM - American Society for Testing and Materials.

Os CAPs são materiais aglutinantes derivados do petróleo, onde o componente principal é o betume, comumente encontrado em consistência sólida ou semissólida em temperatura ambiente, de cor escura, e solúvel em benzeno, tricloroetileno e bissulfeto de carbono (PETRUCCI, 1998; BARRA, 2015). As propriedades dos asfaltos estão relacionadas diretamente com a natureza dos CAPs, ou seja, os asfaltos resultantes de diferentes tipos de CAPs terão composições químicas distintas, e também do processo de sua obtenção (SANTANA, 1992).

Estes ligantes betuminosos são constituídos majoritariamente por hidrocarbonetos e uma pequena quantidade de outros componentes como enxofre, nitrogênio, átomos de oxigênio e traços de metais. Em uma análise elementar, quando comparados CAPs de diferentes tipos de petróleo, a maioria contém de 8 a 11% de hidrogênio, 0 a 6% de enxofre, 0 a 1,5% de oxigênio e 0 a 1% de nitrogênio, composição essa que pode variar com o tipo de CAP utilizado, o tipo de processo de refino e o envelhecimento do asfalto (SHELL, 2003). No Brasil, os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos como o oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais (LEITE, 1999).

Os asfaltos requerem alguns requisitos de qualidade para utilização em pavimentos. Dentre estes requisitos destacam-se consistência, dureza, ductibilidade, termoplasticidade, viscoelasticidade, suscetibilidade térmica, e durabilidade (PETROBRAS, 2015).

No Brasil, o teor de ligante asfáltico (betume) para pavimento asfáltico e pavimento asfáltico reciclado, deve satisfazer os requisitos das normas Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes - DNIT 031 (2006b) – ES, DNIT 033 (DNIT, 2005a) – ES e DNIT 034 (DNIT, 2005b) – ES. Nestas normas são estabelecidos requisitos para reutilização dos ligantes e dos agregados do revestimento deteriorado, com o objetivo de fazer uso do material, conservando parte de suas características funcionais e mecânicas, atendendo os princípios e elementos estruturais da rodovia. As faixas da porcentagem do teor de betume definidas pelas normas do DNIT estão expostas no Quadro 2.

As especificações que normatizam construção e reparos de rodovias sejam com uso de material novo, ou material reciclado, estabelecem critérios de qualidade que envolvem características físicas, químicas e mecânicas do material. Um dos

critérios que faz parte do controle de qualidade do pavimento se refere aos agregados (ANDRADE, 2017).

Agregados são materiais granulares, sem forma ou volume conhecido e podem ser de origem natural (pedregulhos, areia e seixos rolados) ou artificial (escória britada e argila expandida), cujas características se adequam à preparação de argamassas ou concretos (ABNT, 2011).

Os agregados podem ser classificados quanto à sua natureza, tamanho e distribuição dos grãos, como ilustrado no Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação de agregados

Quanto à natureza	Natural	Oriundo da alteração de rochas ou pelo processo de britagem
	Artificial	Produtos ou subprodutos de processo industrial
Quanto ao tamanho	Agregado graúdo	Material retido em peneira 10 (2,0 mm)
	Agregado miúdo	Material que passa em peneira 10 (2,0 mm) e retido em peneira 200 (0,075 mm)
	Agregado de enchimento	Passa pelo menos 65% em peneira 200 (0,075 mm)
Quanto à graduação	Denso	Apresenta uma curva granulométrica graduada e contínua, com quantidade de material fino suficiente para preencher vazios entre as partículas menores.
	Aberto	Apresenta uma curva granulométrica graduada e contínua, com insuficiência de material fino, para preencher os vazios entre as partes maiores.
	Tipo macadame	Possui partícula de tamanho único, ou seja, material de granulometria uniforme onde o diâmetro máximo, é aproximadamente o dobro do diâmetro mínimo.

Fonte: Adaptado do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DNIT, 2006).

Os requisitos de granulometria dos agregados para composição do pavimento asfáltico e do pavimento asfáltico reciclado, devem satisfazer os requisitos estabelecidos nas normas DNIT 031 (2006b) – ES, DNIT 033 (2005a) – ES e DNIT 034 (2005b) – ES. Os valores são definidos por faixas (A, B e C), dependendo do tipo de uso, conforme explicitado no Quadro 2.

Quadro 2 – Requisitos granulométricos da composição do pavimento asfáltico

Peneira de malha quadrada Abertura (mm)	% em massa, passante			
	A	B	C	Tolerâncias
50,8	100	-	-	-
38,1	95 - 100	100	-	± 7%
25,4	75 - 100	95 - 100	-	± 7%
19,1	60 - 90	80 - 100	100	± 7%
12,7	-	-	80 - 100	± 7%
9,5	35 - 65	45 - 80	70 - 90	± 7%
4,8	25 - 50	28 - 60	44 - 72	± 5%
2,0	20 - 40	20 - 45	22 - 50	± 5%
0,42	10 - 30	10 - 32	8 - 26	± 5%
0,18	5 - 20	8 - 20	4 - 16	± 3%
0,075	1 - 8	3 - 8	2 - 10	± 2%
Teor de Betume (%)	4,0 - 7,0 Camada de ligação	4,5 - 7,5 Camada de ligação e rolamento	4,5 - 9,0 Camada de rolamento	± 3%

Fonte: DNIT (2006a; 2006b; 2006c)

A crescente demanda na construção e manutenção de vias demandam grandes quantidades de agregados, geralmente obtidos de fontes naturais por meio de exploração de jazidas. Este tipo de atividade, além de ter elevado custo de produção, alto consumo energético, ainda acarreta em uma série de problemas ambientais. Nessa conjuntura, os agregados reciclados têm sido tema de interesse para proteção dos recursos naturais e da produção sustentável (ZHU et al; 2012).

Por definição, agregados reciclados são materiais provenientes do beneficiamento de resíduos da construção ou demolição de obras da construção civil, como tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas e o próprio resíduo de pavimentação asfáltica, que podem ser usados no processo de produção do asfalto (BRASIL, 2002; ABNT, 2004e).

3.2 RESÍDUOS DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA (RAPs)

De acordo com a Confederação Nacional do Transporte - CNT (2017), o transporte de cargas e pessoas é predominantemente rodoviário no Brasil, exigindo-se que as estruturas das rodovias garantam trafegabilidade, segurança e conforto aos usuários. Com o passar do tempo, a pavimentação asfáltica perde qualidade, podendo apresentar danos ou deteriorações na superfície, sendo necessária sua manutenção, ou até mesmo a retirada do pavimento asfáltico.

Hoje em dia, a técnica de fresagem é a mais utilizada para manutenção e retirada de rodovias, pois consiste na remoção do pavimento a partir de um processo mecânico, no qual se faz o corte ou desbaste da superfície asfáltica. O material resultante da técnica de fresagem é conhecido como RAP - *Reclaimed Asphalt Pavement* (Resíduo de Pavimentação Asfáltica) ou asfalto fresado (BONFIN, 2007).

Atualmente na Resolução N° 307/2002 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os RAPs são incluídos como resíduos da construção civil (RCC). De acordo com a Resolução, os RCC são definidos como “os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, pavimento asfáltico, etc.” (BRASIL, 2002).

Nesta mesma norma são estabelecidos critérios, diretrizes e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil, além disso, pela norma ainda é possível classificar os resíduos em quatro classes, sendo: Resíduo de classe A, que são os resíduos reutilizáveis ou recicláveis como agregados; Classe B, resíduos recicláveis para outras destinações, desde que não apresentem toxicidade e patogenicidade. Classe C, que são os resíduos que não possuem tecnologia ou aplicações para reciclagem ou recuperação e a classe D, que são os resíduos perigosos ou contaminados oriundos da construção, demolição, reformas ou reparos da construção civil (BRASIL, 2002).

Dentre estas classes, os RAPs são considerados da classe A, visto que este material pode ser reutilizado ou reciclado na forma de agregados, podendo fazer parte da composição de pavimentos reciclados, por exemplo. Caso haja impossibilidade de reutilização ou reciclagem do material, este deve ser encaminhado para aterro de resíduos classe A, que são áreas para emprego de técnicas de destinação de RCC de classe A em solo, para uso futuro do material ou da área. Esta norma veta qualquer outro tipo de disposição dos RCCs e, dispõe que é de responsabilidade dos municípios o manejo e destinação ambientalmente adequada (BRASIL, 2002).

Já na Lista Brasileira de Resíduos Sólidos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), são mencionados diversos tipos de RCC, caracterizados quanto à periculosidade. Na lista são classificados

como resíduos perigosos, os asfaltos e resíduos que possuem misturas betuminosas, dentre os quais encontram-se os RAPs (BRASIL, 2012).

A resolução nº 307/2002 do CONAMA e a Lista Brasileira de Resíduos Sólidos do IBAMA não trazem em suas especificações critérios quanto às características químicas, físicas e mecânicas dos RCCs, nas quais estão incluídos os RAPs. A caracterização do resíduo pode ser uma ferramenta de identificação, quanto à origem e sua periculosidade para a saúde e para o ambiente. Além disso, pode servir como parâmetro norteador para políticas públicas de manejo e destinação final ambientalmente adequada (CÓRDOBA e SCHALCH, 2013).

No Brasil, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), em 2008, dos 5.564 municípios brasileiros, apenas 392 municípios (9,7%) possuíam alguma forma de processamento de RCC (IBGE, 2010). Nos Estados Unidos, o RAP já é o material mais reciclado (por peso) no país, com cerca de 80 milhões de toneladas por ano. De acordo com a *The National Asphalt Pavement Association (NAPA)* em 2017, a proporção média de RAPs em misturas asfálticas superou os 20% (WILLIAMS et al., 2018).

Ashtiani et al. (2019), em estudos com imagens de satélite e dados da NAPA estimaram crescimento de 190% no armazenamento de RAPs para uso futuro, entre os anos de 2006 e 2017, no estado de Washington (EUA). Sendo os principais fatores, a alta produção, os baixos índices de reciclagem e os custos para disposição em aterros. No município de Curitiba, estima-se que são gerados 50 mil metros cúbicos ao ano de resíduos resultantes de obras e serviços de revitalização de pavimentação (RAPs), executados no município (PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA, 2014).

Além da CONAMA e do IBAMA, os resíduos sólidos são classificados de maneira geral na ABNT NBR 10.004:2004, quanto aos seus riscos potenciais ao ambiente e à saúde pública, servindo como norma balizadora para o gerenciamento adequado de resíduos no Brasil (BRASIL, 2004a).

Na norma 10.004:2004 da ABNT os resíduos sólidos são classificados em duas classes, sendo a classe I os resíduos perigosos, ou seja, aqueles que apresentam pelo menos das características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade ou toxicidade, ou ainda constem nos anexos A ou B da norma. Já a classe II são aqueles resíduos que não se enquadram na classe I. (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b).

Dentro da classe II, os resíduos são subdivididos em classe II A, resíduos não inertes, que podem apresentar propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água; e classe II B, que são os inertes, ou seja, quando amostrados de forma representativa, conforme NBR 10.007:2004, e submetidos aos procedimentos da NBR 10.006:2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, turbidez, dureza e sabor, conforme o anexo G desta mesma norma (ABNT, 2004a; ABNT, 2004c; ABNT, 2004d).

Para a correta classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade, é necessário o uso do compêndio das normas ABNT para resíduos sólidos: NBR 10.004:2004 (classificação), NBR 10.005:2004 (ensaio de lixiviação), NBR 10.006:2004 (ensaio de solubilização) e NBR 10.007:2004 (amostragem).

Na literatura, vários trabalhos têm buscado identificar e quantificar constituintes que podem conferir periculosidade aos resíduos. Dentre eles, pode-se destacar o estudo de Brantley e Townsend (1999) que investigaram a presença de HPAs e metais em seis amostras de RAPs, utilizando às metodologias de *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)* e *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)* da *United States Environmental Protection Agency (US EPA)*, similares à norma ABNT NBR 10.005:2004, utilizada neste trabalho.

Já para Brandt e Groot (2001), em estudo com oito amostras de betume e uma de asfalto, por meio de testes dinâmico e estático de lixiviação, normatizado pelo método 185CEN/TC292, da *European Centre for Normalisation (CEN)* foram detectados 15 HPAs, sendo que destes o naftaleno foi encontrado em maior quantidade.

Em estudo com lixiviados de resíduos de asfalto em uma rodovia francesa, Legret et al. (2005), embasados na metodologia AFNOR XP ENV 12920 e AFNOR XP X 31-210 da *Association française de normalisation (AFNOR)*, encontraram pelo menos seis HPAs acima do limite de detecção e seis metais pesados nas amostras analisadas.

Mehta et al. (2017), em estudo com lixiviação em coluna de RAPs provenientes da cidade americana de Nova Jérsei, apontaram a presença de diversos HPAs, porém abaixo do valor máximo permitido pela legislação local. Apenas o acenafteno apresentou concentrações de $1.4 \text{ E}^{-4} \text{ mg L}^{-1}$.

No Brasil, em estudo realizado a partir de extratos lixiviados de resíduos asfálticos das cidades de Curitiba e Paranaguá, por método de coluna de percolação e agitação mecânica (adaptado da ABNT NBR 10.005:2004), foi detectado a presença de seis HPAs nas amostras (NAGALLI et al., 2015).

Córdoba (2014), em estudo do potencial de contaminação de lixiviados de aterros de construção civil, classificou os RCCs de acordo com a ABNT NBR 10.004:2004, como resíduos não perigosos e não inertes – Classe II A. Porém o mesmo autor apontou a existência do potencial de contaminação dos lixiviados em aterros de RCCs pela presença de chumbo, cádmio, ferro, níquel e crômio, ao qual pode vir a contaminar o solo e as águas subterrâneas, causando inviabilidade do uso dessa água para consumo humano.

Para conferir a periculosidade de um resíduo, as propriedades orgânicas e inorgânicas devem ser levadas em conta. Na ABNT NBR 10.004:2004, nos anexos F e G, são listadas substâncias e os respectivos valores máximos permitidos (VMP), que conferem periculosidade aos resíduos, dentre elas, metais e HPAs (ABNT, 2004a). A presença de um desses compostos no resíduo é suficiente para classificá-lo como resíduo perigoso, implicando na necessidade de gerenciamento e disposição final correta (SISSINO et al., 2003).

3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos constituídos de dois ou mais anéis aromáticos condensados, contendo apenas carbono e hidrogênio, organizados de forma linear, angular ou agrupada. Podem ser encontrados tanto no estado líquido, quanto no estado sólido, apresentando ponto de ebulição maior que 80°C. Os HPAs podem ser encontrados na água, no solo e no ar, tornando-se assim grupo importante de poluentes orgânicos (NETTO et al., 2000).

Atualmente são conhecidos mais de 100 diferentes tipos de HPAs e sua ocorrência pode se dar de forma natural, por meio da queima espontânea de florestas, síntese de microrganismos e emissões vulcânicas, ou de forma antropogênica, por meio da pirólise ou combustão incompleta de materiais carbonados. Como exemplo, pode-se destacar a queima de madeira e carvão, a

queima de resíduos sólidos urbanos e rurais, a exaustão de motores a gasolina e diesel, e a indústria de betume e asfalto (COLLINS, 1998; WHO, 2010).

No pavimento asfáltico, os HPAs podem ser encontrados, em decorrência de sua constituição, como demonstrado no estudo de Brandt e Groot (2001), mas também por causa da exaustão veicular, desgaste de pneus e de freios, manutenção do pavimento, derramamento de óleo, gasolina e outras substâncias. Devido às características físico-químicas, estes compostos chegam aos compartimentos ambientais, principalmente por meio de deposição atmosférica e do escoamento superficial (ZHANG et al., 2015).

Como pode ser observado na Tabela 2, o peso molecular dos HPAs é inversamente relacionado com a solubilidade que diminui com o aumento do número de anéis benzênicos. Quanto maior a solubilidade, maior a tendência de lixiviação. O coeficiente de partição entre carbono orgânico e água (K_{ow}) também são elevados e, como resultado, em sistemas aquosos, HPAs tendem a concentrar-se em sedimentos ou associados à matéria orgânica em suspensão (NETTO, 2000). De acordo com a *ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (1995), nos EUA foram encontrados HPAs em águas de abastecimento, em concentrações que variaram de 4 a 24 ng L⁻¹.

A volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPAs de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. Como reflexo, HPAs de 2 ou 3 anéis tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, HPAs com 4 anéis distribuem-se entre as fases do ar e HPAs com 5 anéis ou mais concentram-se principalmente no material particulado atmosférico, que condensa e adsorve nas partículas de fuligem e cinzas. Nos Estados Unidos, foram encontradas concentrações de HPAs no ar, variando entre 0,02 e 1,2 ng m⁻³ em áreas rurais e 0,15 e 19,3 ng m⁻³ em áreas urbanas (ATSDR; 1995; NETTO, 2000; BAIRD, 2002).

O coeficiente de partição correlacionado com substâncias orgânicas (K_{oc}) consiste na razão entre a concentração do contaminante adsorvido ao carbono orgânico e a água, indicando potencial dos HPAs se ligarem à matéria orgânica de solos e sedimentos (D'AGOSTINHO, 2004).

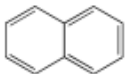
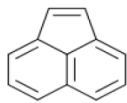

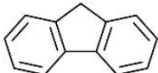
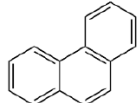
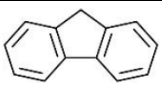
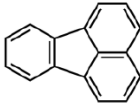
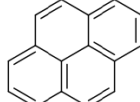
De acordo com Zhang et al. (2005), em estudos com depósitos de sedimentos provenientes de pistas da Alemanha, as maiores concentrações totais (Σ_{16} HPAs) foram encontradas em partículas menores dos sedimentos analisados.

Dentre estes HPAs, os sete com maior potencial carcinogênico tiveram destaque. Este fato pode estar associado a riscos para a saúde pública, visto a facilidade da suspensão e transporte de sedimentos menores em meios aquáticos.

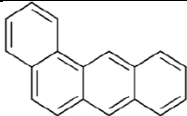
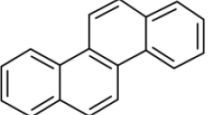
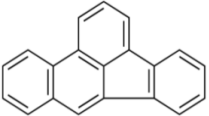
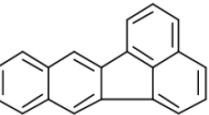
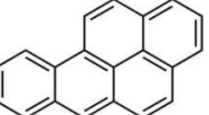
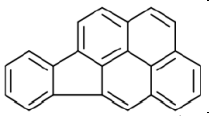
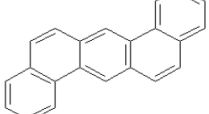
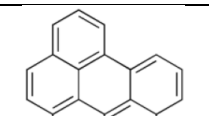
O transporte em meios aquáticos de HPAs, é reportado em estudo de Brown e Peak (2006), que encontraram concentrações totais de HPAs ($\Sigma_{16}\text{HPAs}$) entre 1,20 a 11,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, em escoamentos provenientes de pistas na Nova Zelândia.

De modo geral, com o aumento do número de anéis benzênicos, há aumento consequentemente da massa molar, toxicidade e carcinogenicidade dos HPAs. Neste sentido, são monitorados pela USEPA 16 tipos de HPAs (Tabela 2), classificando-os como poluentes prioritários, devidas suas propriedades nocivas à saúde humana, estabilidade e persistência ambiental (IARC, 2015).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos HPAs

HPAs	Estrutura	Sigla	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (Torr, 20 °C)	PE ^a (°C)	PF ^b (°C)
Naftaleno		Naf	128,17	32,0	4,92 x10 ⁻²	218,0	80,2
Acenaftileno		Aci	152,19	3,93	2,9 x10 ⁻²	265,0	92,0
Acenfteno		Ace	154,21	3,4	2,0 x10 ⁻²	279,0	96,0
Fluoreno		Flu	166,22	1,9	1,3 x10 ⁻²	293,0	116,0
Fenantreno		Fen	178,23	1,3	6,8 x10 ⁻⁴	340,0	101,1
Antraceno		Ant	178,23	0,05 – 0,07	1,96 x10 ⁻⁴	340,0	216,2
Fluoranteno		Fla	202,25	2,6 x10 ⁻¹	6,0 x10 ⁻⁶	375	111,0
Pireno		Pir	202,25	1,4 x10 ⁻¹	6,85 x10 ⁻⁷	360,0	156,0

(Continua)

HPAs	Estrutura	Sigla	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (Torr, 20 °C)	PE ^a (°C)	PF ^b (°C)
Benzo[a]Antraceno		BaA	228,29	1,0 x10 ⁻²	5,0 x10 ⁻⁹	400,0	158,0
Criseno		Cri	228,29	2,0 x10 ⁻³	6,3 x10 ⁻⁷	448	255,0
Benzo[b]Fluoranteno		BbF	252,31	1,2 x10 ⁻³	5,0 x10 ⁻⁷	481	167,0
Benzo[k]fluoranteno		BkF	252,31	5,5 x10 ⁻³	5,0 x10 ⁻⁷	480,0	217,0
Benzo[a]Pireno		BaP	252,31	3,8 x10 ⁻³	5,0 x10 ⁻⁷	496,0	175,0
Indeno[1,2,3-cd]Pireno		InP	276,33	6,2 x10 ⁻²	1,0 x10 ⁻¹⁰	536	163,0
Dibenzo[a,h]Antraceno		DahA	278,35	5,0 x10 ⁻⁴	1,0 x10 ⁻¹⁰	524	262,0
Benzo[g,h,i]Perileno		BghiP	276,33	2,6 x10 ⁻⁴	1,0 x10 ⁻¹⁰	545	222,0

Fonte: Adaptado de Manoli et al., 2004. ^aPonto de ebulição, ^bPonto de fusão

3.3.1 Efeitos deletérios dos HPAs na saúde humana

A exposição aos HPAs está geralmente associada à contaminação ambiental e pode ocorrer de variadas formas, como por exemplo, pela fumaça do cigarro, exaustão veicular, queima de produtos agrícolas, incineração de resíduos urbanos e industriais, estradas asfaltadas e alimentos em geral (ATSDR, 1995).

Os HPAs podem entrar no organismo por meio do contato com a pele, por ingestão ou inalação, que são distribuídas para o organismo, mas não interagem diretamente com o material genético, pois sofrem ativações enzimáticas formando metabólitos com elevada natureza eletrofílica, denominados carcinógenos efetivos, que aí podem interagir com o DNA e RNA, possibilitando o surgimento de tumores (BERNARDO et al., 2016).

De acordo com a ATSDR (1995), os HPAs podem ser nocivos à saúde humana e animal. Em estudos de laboratório, cobaias foram expostas por longo período de tempo a sete HPAs considerados de maior potencial carcinogênico (BaA, BaP, BbF, BkF, Cri, DahA e InP) por via oral, inalatória e cutânea, e desenvolveram tumores. Em humanos, é apontado que as chances ao desenvolvimento de câncer são aumentadas pela exposição por longos períodos de tempo aos HPAs (ATSDR, 1995).

O BaP, é o Hidrocarboneto Policíclico Aromático, que apresenta estrutura contendo cinco anéis benzênicos condensados (Tabela 2), e é considerado o de maior potencial carcinogênico. Assim como os demais compostos da classe, é originário da combustão incompleta ou pirólise de materiais orgânicos. Este HPA foi encontrado em água potável em concentrações entre 0,2 e 1,6 ng L⁻¹ nos Estados Unidos e 914 ng L⁻¹ na Inglaterra, como demonstram os estudos de Thruston (1978) e *Drinking Water Inspectorate* (1997) relatadas pela WHO (2003).

No Brasil, a Portaria de Consolidação N^o. 05/2017 do Ministério da Saúde define que o valor máximo permitido para BaP em água de abastecimento seja de 0,7 µg L⁻¹, valor bem acima do recomendado pela União Europeia para água potável, que é de 0,02 µg L⁻¹ (EUROPEAN COMMUNITIES, 1998; BRASIL, 2017). No anexo F da ABNT (2004a), é definida como concentração máxima no extrato

lixiviado de 0,07 mg L⁻¹ para o BaP, concentrações acima disso conferem toxicidade aos resíduos (ABNT, 2004a).

Outro HPA com potencial carcinogênico é o BaA, com quatro anéis benzênicos, também produzido pela combustão incompleta de matéria orgânica, pode ser encontrado no escapamento de automóveis a gasolina e diesel, também em óleos minerais e asfalto. Este HPA foi encontrado em água de abastecimento na Itália, com valores acima de 10 ng L⁻¹ (DAVI et al., 1994, *apud* WHO, 2003; BAIRD e CANN, 2011).

A IARC - *International Agency for Research on Cancer* (2015), a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1995) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabeleceram classificações dos HPAs, quanto à carcinogenicidade, periculosidade e ocorrência conforme os dados dispostos no Quadro 3.

Quadro 3 – Classificação dos HPAs quanto à carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (USEPA) e periculosidade (ABNT)

HPA	IARC	USEPA	ABNT
Naftaleno	2B	P	CP
Acenaftileno	3	P	NM
Acenfteno	3	P	NM
Fluoreno	3	P	NM
Fenantreno	3	P	NM
Antraceno	3	P	NM
Fluoranteno	3	P	CP
Pireno	3	P	NM
Benzo[a]Antraceno	2A	P	CP
Criseno	2B	P	CP
Benzo[b]Fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[k]Fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[a]Pireno	1	P	CP
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]Antraceno	2A	P	CP
Benzo[g,h,i]Perileno	3	P	NM

Fonte: IARC (2015), USEPA (1995), ABNT (2004a). 1 = Carcinogênico para humanos. 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais (IARC); 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais (IARC); 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos (IARC); P = Prioritário (EPA); CP = Confere periculosidade (ABNT); NM = Não mencionado.

Os estudos de carcinogenicidade de produtos de combustão orgânica já são bastante antigos, como por exemplo, o estudo de Pott (1775), observou uma maior incidência de câncer em limpadores de chaminé. Anos depois, observou-se

que a atividade carcinogênica é atribuída à presença conjunta de outros membros da família dos HPAs, principalmente do BaP.

3.4 METAIS

A ocorrência de traços de metais nos RAPs pode se dar por forma natural, por meio da composição das rochas utilizadas no “esqueleto mineral” dos pavimentos (SAXBY, 1969), ou por fontes antropogênicas, como por exemplo, exaustão de combustíveis, desgaste de pastilhas de freios, lonas de freio, atrito do pneu com a pista, desgaste de carrocerias e itens metálicos de veículos (BIRMILI et al., 2006; HJORTENKRANS et al., 2007; ZEREINI et al., 2007; KADI, 2009; GILL et al., 2014; WERKENTHIN et al., 2014; ZHANG et al., 2015).

Os poluentes inorgânicos mais investigados em vias e nos RAPs são os metais. Na Flórida, por exemplo, em estudo com lixiviados de RAPs, apontaram a presença de Chumbo (Pb) acima do limite permitido pelo padrão de potabilidade da água americano ($15 \mu\text{g L}^{-1}$). Bário (Ba), Cádmi (Ca), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) também foram encontrados, no entanto, as concentrações ficaram abaixo do limite permitido pela legislação local (BRANTLEY E TOWNSEND, 1999).

Em estudo com lixiviados em coluna, com amostras de RAPs da cidade de Nova Jérsei (EUA), Mehta et al. (2017), encontraram níveis de chumbo (Pb) acima do limite máximo permitido pela legislação americana para água de abastecimento. Outros metais pesados não foram encontrados acima dos valores permitidos pela legislação local.

Os metais não são quimicamente ou biologicamente degradáveis, persistindo no local de depósito, ou sendo transportados para outros compartimentos ambientais por meio de processos físicos, químicos ou biológicos. As propriedades físicas dos metais, como por exemplo, a solubilidade, influencia diretamente na capacidade de difusão deste no meio ambiente (PEJON et al., 2013).

Normalmente, em ausência de poluentes, o pH da água da chuva, é de aproximadamente 5,7, devido à formação de ácido carbônico (H_2CO_3), derivado do

dióxido de carbono (CO_2), encontrado naturalmente na atmosfera (JAQUES, 2005). Este tipo de precipitação também pode intervir na presença de metais em compartimentos ambientais, visto que alguns metais são prontamente lixiviados em meios mais ácidos (BERTHELSEN et al., 1995).

O escoamento superficial das pistas, *runoff*, *sprays*, jatos de água e infiltração são alguns dos agentes que propiciam a lixiviação de poluentes orgânicos e inorgânicos para solos, plantas e corpos d'água próximos às rodovias e locais de disposição de RAPs em solo (BARRETT et al., 1998; SOUZA, 2012; (WERKENTHIN et al., 2014; ZANELLO, 2016). Neste sentido, pesquisas vêm sendo desenvolvidas, com a finalidade de observar o potencial de contaminação, influenciada por pavimentos em escoamento superficial de pistas e solos contíguos a rodovias.

Brown e Borst (2015), em estudos com escoamento superficial de pistas na Nova Zelândia, apontaram níveis de Pb entre 119 e 527 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de Zn entre 241 a 325 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em estudo similar, Bäckström et al. (2003), encontraram em escoamento superficial de pistas suecas, concentrações de Zn, entre 0,06 e 0,16 mg L^{-1} , Al entre 1,34 e 2,99 mg L^{-1} , Mn entre 0,09 e 0,12 mg L^{-1} e Pb com concentração em torno de 0,03 mg L^{-1} .

No Brasil, Zanello (2016), em estudos com gramíneas, poeiras e solos coletados às margens da rodovia BR-277, mesma rodovia ao qual foi obtida uma amostra neste estudo, encontrou expressivas concentrações de Zn nas amostras, sendo o solo com maiores concentrações deste metal. Nas poeiras, as concentrações de Ni e Zn foram mais expressivas.

Apesar de importante para a manutenção da vida, em altas concentrações os metais podem oferecer risco para a saúde humana e animal, podendo afetar diversos sistemas do corpo humano (WHO, 2000).

O Cádmiio (Cd) e o Cromo (Cr), por exemplo, são classificados pela IARC como grupo 1, ou seja, substâncias carcinogênicas para o ser humano. Em observações feitas pela mesma agência, com trabalhadores expostos por Cr e seus compostos, foi constatado que este pode ser agente causador de câncer de pulmão, nariz e algumas evidências de câncer de estômago. Para o Cd foram encontradas relações com incidência em câncer de pulmão e próstata. As formas

de exposição podem ser dar por inalação ou pela ingestão de água ou alimentos contaminados (IARC, 1993; 2015).

O ferro (Fe) é elemento essencial para a saúde humana, na água potável, sua presença e efeito prejudicial estão associados apenas às questões organolépticas, isto é, as alterações de sabor e odor que altas concentrações de Fe podem acarretar na água (WHO, 2017). A IARC considera o Fe como grupo 1, ou seja, com alto potencial carcinogênico. Estudos apontam que indivíduos com alto grau de exposição ao ferro, apresentaram um risco significativamente maior de desenvolver câncer de pulmão (IARC, 2012; 2015).

O manganês (Mn) é outro metal que apresenta característica vital para a manutenção da vida, e como o ferro, os prejuízos que o manganês pode trazer, são apenas sobre as propriedades organolépticas e de aceitação da água para consumo. A concentração máxima permitida pelo padrão de potabilidade é de 0,1 mg L⁻¹ (BRASIL, 2017; WHO, 2017). Quando se trata de exposições ocupacionais, quando os indivíduos são expostos a níveis elevados de Mn, este pode causar efeitos tóxicos nos sistemas respiratório, reprodutivo e nervoso central (WHO, 2001).

A IARC classifica o níquel (Ni) como Grupo 1, carcinogênico para seres humanos, quando por contaminação via inalatória. De acordo com a OMS, faltam evidências sobre a relação da contaminação por níquel e a incidência de câncer (IARC, 2015; WHO, 2017).

Apesar da ação benéfica de muitos metais em baixas concentrações no organismo, alguns metais, mesmo em baixas concentrações podem ser tóxicos ou promotores de doenças, o chumbo é um exemplo destes. A exposição a este metal pode se dar por via oral e por via inalatória (PERALTA-VIDEA et al., 2009). Não há provas conclusivas que o Pb seja agente carcinogênico em humanos, mas sabe-se que pode prejudicar o sistema nervoso, rins e sistema reprodutivo em humanos (ATSDR, 2006).

A IARC, classifica o Pb como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B). O anexo F e G da norma ABNT NBR 10.004:2004, determinam como valor máximo de concentração para o Pb de 0,010 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹

respectivamente. O padrão de potabilidade também determina como VMP de 0,010 mg L⁻¹ (ABNT, 2004a; BRASIL, 2017).

O anexo F da ABNT NBR 10.004:2004 (2004a) define o limite máximo para alguns metais no extrato obtido no ensaio de lixiviação, vale ressaltar que o valor máximo permitido para o Chumbo é de 1,0 mg L⁻¹ e para o Cádmio é 0,5 mg L⁻¹. O anexo G da mesma norma define o limite máximo de alguns metais pesados em extrato solubilizado, definido pela norma ABNT NBR 10.006:2004, dentre eles vale destacar o Chumbo, com concentração máxima permitida no extrato de 0,01 mg L⁻¹, Cádmio (0,005 mg L⁻¹), Ferro (0,3 mg L⁻¹), Manganês (0,1 mg L⁻¹), Zinco (5,0 mg L⁻¹) e Cromo (0,05 mg L⁻¹) (ABNT, 2004c).

3.5 ECOTOXICIDADE DOS RAPs

Poluentes orgânicos e inorgânicos vêm sendo alvo de preocupação entre a comunidade científica em todo o mundo. Em altas concentrações, estes poluentes oferecem perigos à saúde humana, animal e à salubridade do ambiente. Os HPAs, por exemplo, possuem potencial toxicológico, carcinogênico e mutagênico em sistemas biológicos. Já os metais podem afetar os sistemas nervoso, cardiovascular, renal e reprodutivo em humanos e animais (ATSDR, 1995; WHO, 2000).

Neste contexto, estudos ecotoxicológicos se fazem interessantes, visto que seu principal objetivo é entender e presumir os efeitos tóxicos de agentes químicos sobre os organismos de ecossistemas naturais (CHAPMAN, 2002). Por definição, a Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos de diferentes substâncias (naturais ou sintéticas, orgânicas ou inorgânicas) sobre os organismos vivos, incluindo também a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem em um contexto interligado (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Os testes ecotoxicológicos são realizados com organismos indicadores que, sob condições específicas de exposição a uma ou mais substâncias, podem apresentar alterações bioquímicas, fisiológicas, morfológicas ou comportamentais (MAGALHÃES e FERRÃO-FILHO, 2008). Esses testes, também denominados

bioensaios, são padronizados por protocolos internacionais e podem ser classificados, conforme o tempo de exposição, em agudos, subcrônicos ou crônicos (COSTA, 2010).

Atualmente, organismos zooplanctônicos do gênero *Daphnia sp.* têm sido amplamente utilizados nos bioensaios de ecotoxicidade aguda para amostras de resíduos sólidos, pois apresentam características bastante desejáveis, como grande sensibilidade a uma ampla variedade de agentes tóxicos. Sua empregabilidade na rotina laboratorial se justifica por serem excelentes representantes de consumidores primários, facilmente encontradas em lagos, rios e reservatórios e apresentarem tempo de geração curto, o que torna fácil seu cultivo (NIKUNEN e MIETTINEN, 1985; KNIE e LOPES, 2004; ALVES e SILVANO, 2006).

A espécie *Daphnia magna* é um microcrustáceo de água doce, com tamanho médio de aproximadamente 5,5 mm que habita a coluna d'água e se alimenta de algas unicelulares. Com reprodução por partenogênese, pode ser encontrada em ambientes eutróficos. Além disso, possui tempo de geração curto, o que facilita o cultivo em laboratório. (ALVES e SILVANO, 2006).

Os bioensaios consistem na exposição de número mínimo de filhotes a diferentes concentrações do agente tóxico ou amostra aquosa que se pretende analisar, por um período de 48h, durante o qual as condições ambientais permanecem inalteradas (pH, temperatura e luminosidade). Após isso, são contabilizados os organismos imóveis, pois a imobilidade é o efeito tóxico de maior proximidade à letalidade para esses indivíduos microfiltradores (RAND e PETROCELLI, 1985).

A ecotoxicidade aguda pode ser expressa por parâmetros obtidos estatisticamente, tais como a concentração efetiva 50 (CE50) ou a concentração letal 50 (CL50), ou seja, o valor que foi capaz de causar o efeito tóxico (no caso, a imobilidade) ou a morte a 50% dos organismos expostos por determinado período de tempo (RAND e PETROCELLI, 1985). Alternativamente, a toxicidade pode ser expressa através do Fator de Toxicidade (FT, ou FTD no caso de dáfnias). O FTD corresponde ao número de diluições necessárias para que a amostra não apresente toxicidade significativa para os organismos (no caso de dáfnias,

considera-se acima de 10%). Sendo assim, se uma amostra líquida apresenta $FTD = 14$, significa que serão necessárias 14 diluições para não causar o efeito nocivo no período de exposição avaliado (AREZON et al., 2011).

A NBR 10.004:2004, que classifica os resíduos quanto a sua periculosidade ao meio ambiente e a saúde pública, não faz menção aos ensaios de toxicidade por meio de bioensaios (ABNT, 2004a). Neste sentido, os ensaios de ecotoxicidade podem servir como apoio para o correto gerenciamento dos resíduos em geral.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PONTOS DE AMOSTRAGEM

As amostras de RAPs utilizadas no presente trabalho são provenientes de pavimento asfáltico fresado de diferentes locais de Curitiba e Região Metropolitana, no Estado do Paraná, com adicional de uma amostra obtida no final da produção em uma usina de asfalto. Esta amostra foi utilizada como parâmetro de comparação entre o material novo e o material que sofreu ações do tráfego e do intemperismo.

Foram obtidas amostras de resíduo asfáltico de uma via urbana na cidade de Pinhais (PR), e foi denominada de amostra A1, outra amostra é proveniente de pavimento fresado da rodovia BR-277 (amostra A2). A terceira amostra (amostra A3) é originária de uma usina de asfalto na cidade de São José dos Pinhais (PR). A quarta amostra (amostra A4) é proveniente do material de fresagem da rodovia PR-415, trecho que liga Curitiba a Piraquara (PR), e a amostra 5 (amostra A5) foi obtida de material fresado de via urbana da cidade de Curitiba (PR). Para cada amostra foram coletados aproximadamente 30 kg, que foram levados para o laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Ecoville, para preparação conforme diretrizes da ABNT NBR 10.007:2004 (ABNT, 2004c).

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na norma NBR 10.004:2004 é definido que para os ensaios de lixiviação e solubilidade dos resíduos, estes devem ser amostrados de forma representativa e homogênea, segundo ABNT NBR 10.007:2004. O método utilizado para a amostragem foi o de quarteamento manual (ABNT, 2004a; ABNT, 2004c).

O procedimento de quarteamento foi realizado com a totalidade das amostras distribuídas em piso revestido com lona plástica previamente limpa, a fim de se evitar perda e contaminação da amostra. Na sequência o material foi revolvido com auxílio de pá para homogeneização completa, formando pilha em

formato cônico (Figura 1A). A pilha foi então dividida em quatro partes iguais (Figura 1B), seguido da remoção de dois quartos opostos do material (Figura 1C). As duas partes resultantes, foram reunidas novamente, homogeneizadas e seguiram-se todas as etapas anteriores de quarteamento, até a obtenção de aproximadamente 5 kg de cada amostra. O material quarteado foi armazenado em geladeira a 4°C, em ausência de luz para não se perder as propriedades das amostras.

Figura 1 – Etapas do quarteamento manual das amostras



Notas: A) Pilha em formato cônico. B) Pilha dividida em quatro partes iguais. C) Partes da nova constituição da amostra. Fonte: Autoria própria (2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Ensaio da composição granulométrica

A fim de obter a composição granulométrica dos resíduos, foi utilizado o método de peneiramento, conforme diretrizes da norma técnica ABNT NM 248:2003 (ABNT, 2003), utilizando peneiras com malhas de aberturas de 0,075; 0,18; 0,30; 0,60; 1,18; 2,38; 4,76; 6,30; 9,50; 12; 19 e 25 milímetros (mm).

Para este ensaio foram utilizados 500 gramas de amostra previamente quarteada (Figura 2A) e conjunto de peneiras limpas e encaixadas de modo a formar único conjunto (Figura 2B), com abertura de malha em ordem crescente da base para o topo, e provido de fundo adequado para grânulos menores que 0,075 mm.

Em seguida, foi realizada agitação mecânica pelo peneirador eletromagnético (Contenco), por 5 minutos e frequência de vibração de 100 ($m s^{-2}$). As amostras retidas a partir das malhas de 9,5 mm de abertura foram

separadas e conservadas para os ensaios de lixiviação por escoamento em coluna e agitação em aparelho *Shaker* (NBR 10.005:2004) e de solubilidade (NBR 10.006:2004).

Figura 2 – Peneirador e conjunto de peneiras utilizadas na granulometria



Notas: A) Material quarteado para peneiramento. B) Conjunto de peneiras e peneirador magnético. Fonte: Autoria própria (2018).

4.3.2 Determinação do teor de betume

O procedimento adotado para determinação do teor de betume foi baseado no procedimento A (Itens 4 e 5.1) da norma ABNT NBR 16.208:2013 (ABNT, 2013).

Para determinação do teor betuminoso, primeiramente foi realizada a gravimetria das amostras, onde foram colocadas em estufa a 110°C, até obtenção de massa constante. Foi utilizado papel filtro com gramatura de 250 g m⁻² para a confecção do cartucho de acondicionamento das amostras.

O cartucho com 100 g de amostra foi inserido no extrator *Soxhlet* (Figura 3A e 3B). O procedimento de extração foi feito com tricloroetileno grau técnico (Reatec), que foi aquecido até o esgotamento da amostra, ou seja, até a volta do tricloroetileno límpido para o balão. O tempo de esgotamento variou entre as amostras.

Após a extração, o cartucho contendo o resíduo da amostra foi seco em estufa a 110°C e sua massa foi aferida. Para representatividade do teor de betume em cada amostra, os ensaios foram executados em triplicata.

Para os cálculos do teor de betume (%) foi utilizada a Equação.

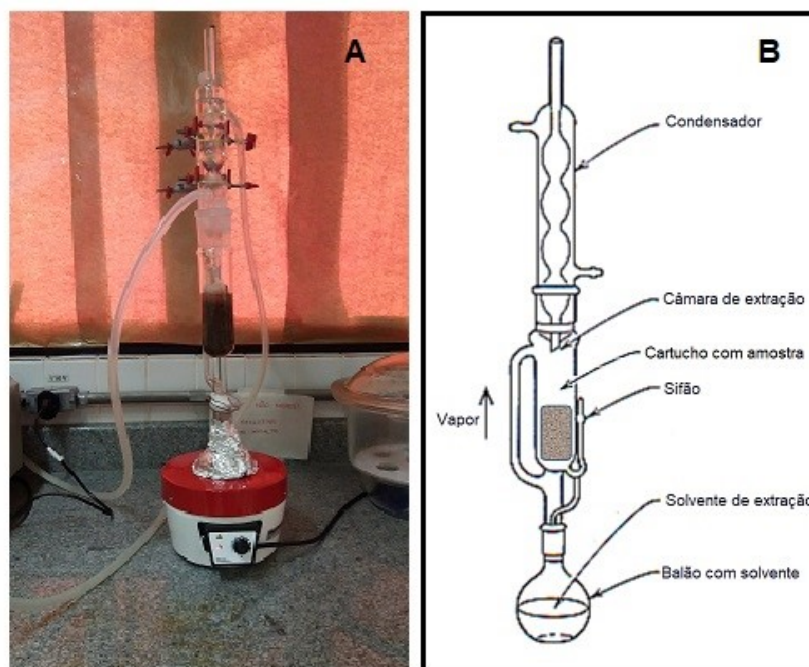
$$\% \text{ betume} = \frac{(B-A)-(C-A)}{(B-A)} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

(B-A): Massa da amostra antes da extração (g).

(C-A): Corresponde à massa de amostra após extração (g).

Figura 3 – Conjunto de Extrator Soxhlet



Notas: A) Extrator Soxhlet. B) Componentes do conjunto extrator.
Fonte: A) Autoria própria (2018). B) Adaptado de UFSC (2019).

4.4 EXTRATO LIXIVIADO E SOLUBILIZADO

Com a finalidade do atendimento da norma ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), os ensaios para obtenção dos extratos lixiviados foram realizados de acordo com as diretrizes da ABNT NBR 10.005:2004 (ABNT, 2004b). O extrato solubilizado foi obtido seguindo os parâmetros da ABNT NBR 10.006:2004 (ABNT,

2004c). Para todos os extratos foram realizadas análises de metais, HPAs e teste de ecotoxicidade.

4.4.1 Procedimento de obtenção de lixiviado por *Shaker*

Neste procedimento foi utilizado agitador orbital do tipo *Shaker* (Ethik, 530 1D) (Figura 4), mantendo-se a mesma proporção entre o líquido extrator e a matriz sólida (20:1).

Para seleção do líquido extrator, foram transferidos 5,0 g de amostra (granulometria ajustada para até 9,5 mm) para béqueres e adicionados 96,5 mL de água deionizada. Após agitação por 5 minutos por agitador magnético o pH foi verificado e, como as amostras apresentaram pH superior a 5, foi utilizada solução de extração nº 1.

Para o preparo da solução de extração nº 1, foi utilizado 5,7 mL de ácido acético glacial (99,8%, Neon), 64,3 mL de hidróxido de sódio 1,0 N (Impex) e água ultrapura até completar 1 L (Mega Up®, Mega Purity). O pH da solução de extração foi de 4,90.

Em erlenmeyers de 200 mL foram transferidos 10 g de amostra e 200 mL de solução de extração 1. As amostras foram colocadas em agitador por 18 horas, a 25°C e rotação de 30 rpm, com aferição de pH no final do ensaio, sendo obtidos os valores 4,95 para lixiviado da amostra A1 e 4,98 para os demais. Essas amostras de lixiviados foram referidas pela sigla LS (“*lixiviado de shaker*”) seguidas de suas designações específicas (A1 a A5).

Figura 4 – Extração por aparelho *Shaker*

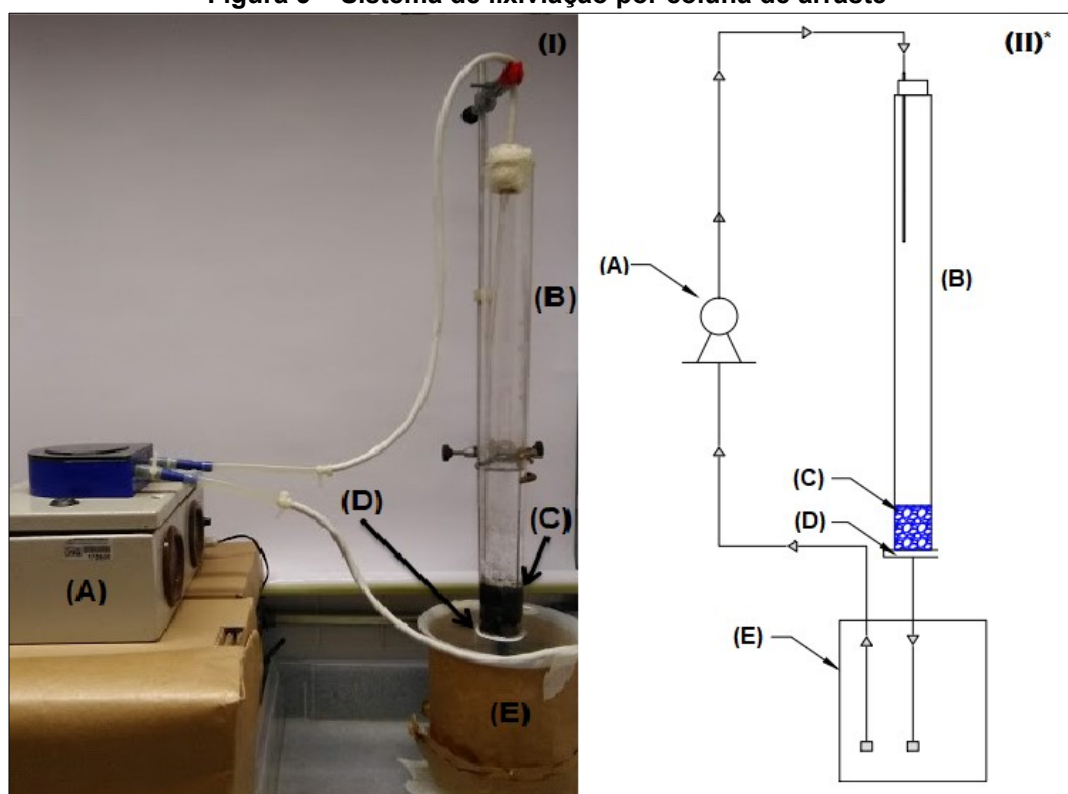


Fonte: Autoria própria (2019).

4.4.2 Procedimento de obtenção de lixiviado por escoamento

Para simulação do fenômeno de intemperismo, foi desenvolvido um sistema de extração por coluna de lixiviação (Figura 5), estruturado com base no trabalho de Córdoba (2014). O sistema era composto por coluna de vidro, com dimensões de 5 cm de diâmetro, 82 cm de altura e volume útil de 1,61 L. Na parte inferior do tubo foi colocada tela de aço inox com malha de abertura nominal de 2 mm de abertura. O sistema contou ainda com bomba dosadora peristáltica para recirculação do líquido extrator (AWG 5000-A, Provitec) e reservatório de 4 L.

Figura 5 – Sistema de lixiviação por coluna de arraste



Notas: (I): (A) Bomba peristáltica. (B) Coluna de vidro. (C) Amostra. (D) Tela de inox. (E) Reservatório do lixiviado. (II) Esquema d montagem e detalhes construtivos do sistema.

*As dimensões do projeto estão disponíveis no apêndice A deste trabalho. Fonte: Autoria própria (2019).

Foram utilizados 100 g de amostra (granulometria ajustada para até 9,5 mm) e 2 L de solução extratora 1 (pH: 4,90), mantendo-se a proporção entre a solução de extração e a matriz sólida (20:1).

Para este ensaio, a bomba peristáltica foi ajustada para vazão de 30 L h^{-1} , a qual recirculou o líquido extrator pelo tubo e pela amostra. O tempo de recirculação foi de 18 horas e a temperatura foi de 25°C . O pH foi aferido no final do ensaio (4,88 para amostra A3, 5,06 para amostras A2 e A4 e 5,07 para amostras A1 e A5).

No Apêndice A é apresentado o esquema de montagem e os detalhes construtivos da coluna de lixiviação utilizada neste estudo.

Essas amostras de lixiviados foram referidas pela sigla LE (“*lixiviado por escoamento*”) seguida de suas designações específicas (A1 a A5).

4.4.3 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado

Para obtenção do extrato solubilizado foi utilizado o método descrito na ABNT NBR 10.006:2004.

Primeiramente, a granulometria das amostras foi ajustada por peneiramento, para grânulos menores de 9,5 mm, e em seguida foi realizada a gravimetria das amostras.

Foram transferidos 250 g de cada amostra e 1 L de água ultrapura para frascos Erlenmeyers que foram cobertos com plástico de PVC e permaneceram em repouso por 7 dias a 25°C . (Figura 6). Após esse período, as amostras foram filtradas em membrana de nylon com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. Os extratos solubilizados obtidos tiveram os valores de pH aferidos e estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de pH dos extratos solubilizados

Amostra	pH
1	6,91
2	7,12
3	7,24
4	7,13
5	7,52

Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 6 – Amostras de extrato solubilizado

Fonte: Autoria própria (2019)

4.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS

As análises de metais foram realizadas após preparo das amostras obtidas no item 4.4, utilizando procedimentos estabelecidos na literatura especializada (APHA, 2005), e conforme normas específicas (ABNT, 2004a).

As amostras foram acidificadas com ácido nítrico (HNO_3), 65% padrão analítico (Neon) até pH igual a 2. As amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento até digestão completa. As análises foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer*), utilizando equipamento modelo Optima8300 (PerkinElmer).

Para os extratos lixiviados, os metais analisados foram Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e o Zinco (Zn). Para o extrato solubilizado, além dos metais supracitados, também foram analisados Alumínio (Al), Magnésio (Mg) e Cobre (Cu). Os metais foram determinados por meio de curva analítica com padrões da marca *Qhemis high purity*, nas seguintes concentrações: 0,05, 0,10, 1,00, 3,00, 5,00, 8,00 e 10,0 mg L⁻¹.

4.6 DETERMINAÇÃO DE HPAs

As análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos foram realizadas por cromatografia gasosa (CG) com detecção por ionização em chama, utilizando método USEPA 5515 com adaptações (USEPA, 1994).

Inicialmente, as amostras foram submetidas à etapa de pré-concentração pela técnica de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction - SPE*), utilizando cartuchos com 1000 mg de fase estacionária C18 (Chromabond[®], 6 mL, Macherey-Nagel). O cartucho foi acondicionado com 10 mL de metanol (grau HPLC, Vetec) e 5 mL de água ultrapura. Em seguida foram aplicados 200 mL de amostra, seco sob vácuo por 120 segundos. A eluição foi feita com 10 mL de acetonitrila (grau HPLC, Honeywell).

O eluato foi rotaevaporado (sem aplicação de calor em banho maria) em balão de fundo redondo, e o resíduo foi redissolvido em 1 mL com acetato de etila (grau HPLC, Honeywell) e filtrado para frascos vials utilizando filtro de seringa em PTFE (Allcrom), com 0,22 μm de porosidade.

Para determinação dos HPAs, foi utilizado cromatógrafo gasoso (CG-2010 *plus*, Shimadzu), com injeção no modo *splitless*, (1 μL , 290 °C), coluna capilar DB-5 (Agilent), 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,10 μm . Hélio (6.0, White Martins) foi utilizado como gás de arraste ajustado para velocidade linear de 35 cm seg^{-1} .

A temperatura inicial da coluna foi de 60 °C, permanecendo em isoterma por 1 minuto (min) e taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até alcance da temperatura 200 °C, seguido por taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} até 280 °C. O detector por ionização em chama foi mantido a 300 °C durante todo o período da análise.

A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método da padronização externa, sendo que a curva de calibração foi feita através da diluição de padrão analítico contendo 16 compostos prioritários monitorados pela USEPA (*PAH Mix calibration*, 10 ppm em acetonitrila, Supelco). As concentrações da curva foram: 5, 1, 0,5, 0,25, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 e 0,001 mg L^{-1} .

Para identificação dos tempos de retenção individuais de cada composto, foram realizadas análises individuais de diluições (1 mg L⁻¹) de cada padrão de HPA, em acetato de etila.

O ensaio de recuperação foi realizado em triplicata, através da fortificação da amostra branco (200 mL) com a mistura de padrões utilizada na calibração, na concentração de 0,05 mg L⁻¹. A amostra “branco” foi constituída por uma mistura de ²/₃ solução de extração, utilizada para preparo dos lixiviados e ¹/₃ de água ultrapura (que foi utilizada no extrato solubilizado), representando assim a matriz das amostras analisadas. Essas amostras passaram pelo processo de preparo de amostra e a recuperação foi estabelecida pela diferença entre as áreas obtidas na análise do padrão a 1 mg L⁻¹ com as obtidas a partir desse procedimento de fortificação e pré-concentração. A equação da curva, coeficiente de correlação, porcentagem da recuperação e o coeficiente de variação estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficientes obtidos na curva de calibração e no teste de recuperação

Composto	Curva de calibração		Teste de recuperação	
	Equação da Curva	Coeficiente de Determinação (R ²)	Recuperação (%)	Coeficiente de Variação (CV)%
Naftaleno	y=15364x+637,56	0,9989	NR	-
Acenftileno	y=15917x-461,44	0,9995	11,61	0,40
Acenafteno	y=16294x+597,65	0,9996	NR	-
Fluoreno	y=16491x-569,37	0,9996	20,22	0,34
Fenantreno	y=17133x-441,14	0,9995	33,17	0,35
Antraceno	y=17077x-1066,4	0,9994	31,99	0,42
Fluoranteno	y=17873x-1571,2	0,9983	68,46	0,36
Pireno	y=17717x-344,09	0,9993	34,94	0,21
Benzo[a]Antraceno	y=18292x-1125,3	0,9999	64,88	0,30
Criseno	y=18824x-312,53	0,9993	70,61	0,31
Benzo[b]Fluoretano	y=19677x-582,22	0,9994	122,63	0,86
Benzo[k]Fluoretano	y=19923x-740,2	0,9991	71,50	0,31
Benzo[a]Pireno	y=19380x-918,24	0,9956	81,93	0,50
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	y=19755x-1257,7	0,9995	77,89	0,29
Dibenzo[a,h]Antraceno	y=19035x-2719,7	0,9989	112,08	0,44
Benzo[g,h,i]Perileno	y=17959x-660,66	0,9994	78,39	0,29

Notas: NR: Não Recuperado; CV: Coeficiente de Variação (desvio padrão / média). Fonte: Autoria própria (2019).

4.7 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os procedimentos adotados para os ensaios de ecotoxicidade aguda aplicados às amostras líquidas obtidas a partir dos RAPs foram baseados nas normas ABNT NBR 15.469:2015 e 12.713:2016 e consistiram basicamente na exposição de neonatos (2 a 26 h de vida) da espécie *Daphnia magna* a essas amostras puras e suas diluições por um período de 48 horas. O efeito tóxico observado é a imobilidade e os resultados foram apresentados na forma de Fator de Toxicidade de *Daphnia* (FTD), que representa o número de diluições necessárias para reduzir o efeito a menos de 10% dos organismos testados.

4.8.1 Cultivo de *Daphnia magna*

Para a realização dos ensaios de toxicidade aguda, foram utilizados organismos-teste cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia Ambiental da Universidade Tecnologia Federal do Paraná – UTFPR, sede Ecoville em Curitiba e no Instituto Ambiental do Paraná - IAP. Esse cultivo é realizado continuamente de acordo com as normas técnicas vigentes (ABNT NBR 12.713:2016 e DIN 38.412 de 1989), utilizando recipientes com capacidade de 2 L, contendo 1,5 L de meio de cultura, que é adequado para crescimento dos organismos. A alimentação é oferecida diariamente a partir de cultura algácea de microalga da espécie *Scenedesmus subspicatus*, mantida também nos mesmos laboratórios onde são desenvolvidos os ensaios.

Cada lote de cultivo é constituído por 25 a 30 fêmeas adultas, geneticamente idênticas uma vez que são organismos partenogênicos. As culturas são mantidas em ambiente controlado em câmara de germinação (20 (±2) °C e em fotoperíodo de 16 horas de claro: 8h de escuro).

Os lotes recebem manutenção duas vezes por semana, com troca parcial ou total do meio de cultivo e remoção de carapaças. A sensibilidade dos organismos foi avaliada por meio de ensaio com a substância de referência dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Os resultados (Anexo A) foram considerados

satisfatórios, validando os lotes das *Daphnias* para utilização nos ensaios toxicológicos.

4.8.2 Procedimentos

Para avaliar a toxicidade aguda as amostras obtidas nos testes de lixiviação e solubilidade foram diluídas em diferentes concentrações em água de diluição (50, 25, 12,5; 6,25 e 3,125%), que também foi utilizada nos recipientes-teste como controle.

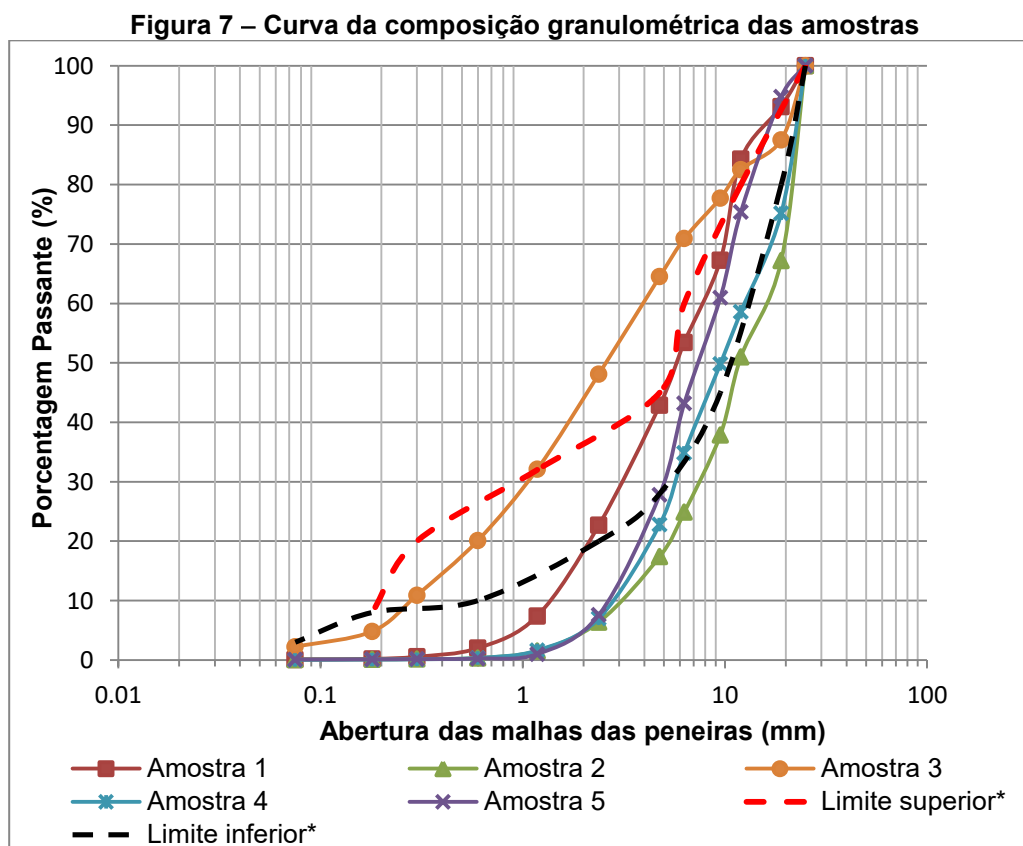
Cada concentração da amostra (assim como o controle) foi analisada em duplicata, sendo que cada recipiente recebeu 25 mL da amostra ou de sua diluição no qual foram inseridos 10 organismos neonatos. O período de exposição foi de 48 horas, sem alimentação e luminosidade e temperatura de 20 (± 2) °C.

Para validação do teste, um recipiente com 25 mL de meio teste (ISO) foi mantido com 10 indivíduos de *Daphnias* jovens. Este controle também foi realizado em duplicata. O meio ISO é composto por: cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a concentração de 73,52 g L⁻¹; sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) a concentração de 123,3 g L⁻¹; cloreto de potássio (KCl) a concentração de 5,8 g L⁻¹; e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), efetuando filtração estéril da solução, a concentração de 64,8 g L⁻¹. O ensaio foi considerado válido quando a porcentagem de organismos imóveis não excedeu 10% no controle.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Pela análise das curvas granulométricas apresentadas na Figura 7, pode-se observar que a amostra A1 é composta por 15,7% de agregados graúdos, 84,2% de agregados miúdos e 0,1% de agregados de enchimento. A amostra A2 é composta por 49% de agregados graúdos, 50,9% de agregados miúdos e 0,1% de agregados de enchimento. A amostra A3 é composta por 24,6% de agregados graúdos, 75,3% de agregados miúdos e 0,1% de agregados de enchimento. A amostra A4 é composta por 41,4% de agregados graúdos, 58,5% de agregados miúdos e 0,1% de agregados de enchimento. A amostra A5 é composta por 17,5% de agregados graúdos, 80,3% de agregados miúdos e 2,2% de agregados de enchimento.



(*) Faixa granulométrica B, estipulada pelas normas 031, 033 e 034 de 2006 do DNIT.
Fonte: Autoria própria (2019).

Quando comparadas com as faixas granulométricas definidas nas normas DNIT 033 (2005^a) – ES e DNIT 034 (2005b) – ES, dentro da faixa B (Quadro 2), que inclui a camada de ligação e a camada de rolamento, a amostra A1 ficou dentro da faixa granulométrica para agregados graúdos e miúdos, e fora da faixa granulométrica para agregados de enchimento. A amostra A2 não satisfaz os requisitos de granulometria para as normas 033 e 034 de 2005 do DNIT, ou seja, o tamanho dos grânulos ficou abaixo do limite inferior e superior estipulado pelas normas.

A amostra A3, ficou dentro da faixa B, apenas para grânulos graúdos. Em relação aos grânulos miúdos e material de enchimento, a amostra ficou abaixo do limite inferior. Vale salientar que isto se pode dar pelo fato de que este material não se trata de um RAP, mas de material fresco de pavimentação pronto para uso. Este tipo de material possui maior teor de ligante asfáltico (betume), que diferente do material fresado, ainda não sofreu alterações devido aos processos de aplicação do pavimento, ao tráfego e ao intemperismo.

A amostra A4 apresentou granulometria dentro da faixa B, apenas para agregados graúdos, grânulos miúdos e enchimento permaneceram abaixo do limite inferior. A amostra A5 apresentou granulometria dentro da faixa B para grânulos graúdos e de enchimento. Os grânulos miúdos ficaram acima do limite superior dos estipulados pelas normas.

De maneira geral, a maior parte do material é composta por agregados miúdos (69,84%, em média), seguido pelos agregados graúdos (29,64%) e a menor parcela do material é composta por agregados de enchimento ou *filler* (0,52%). Nota-se que a granulometria dos RAPs pode sofrer alterações dependendo do tipo de fresagem, material constituinte e da máquina fresadora.

5.2 COMPOSIÇÃO BETUMINOSA

A determinação de betume em uma mistura asfáltica faz parte do controle de qualidade da pavimentação asfáltica e é definida nas normas DNIT 031:2004, 033:2005 e 034:2005, para diferentes tipos de uso, sendo 4,0 a 7,0% para camada

de ligação (faixa A), 4,5 a 7,5% para camada de ligação e rolamento (faixa B), e 4,5 a 9,0% para camada de rolamento (faixa C), com tolerância de 0,03%.

A análise do teor de betume das amostras foi realizada em triplicata, a porcentagem média e o desvio padrão (entre parênteses) do teor de betume das amostras, estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentual médio do teor de betume das amostras e desvio padrão

Amostra	Média em %
A1	4,49 (0,34)
A2	5,66 (0,50)
A3	5,75 (0,08)
A4	4,14 (0,10)
A5	4,81 (0,07)

Fonte: Autoria própria (2019)

As amostras A1, A2, A3 e A5 apresentaram porcentagem média de betume de 4,49; 5,56; 5,75 e 4,81%, respectivamente, atendendo às especificações da composição do asfalto reciclado para todos os tipos de uso.

A amostra A4 apresentou porcentagem média de 4,14% de betume, atendendo às especificações apenas para faixa A das normativas do DNIT.

A amostra com maior teor de betume foi a amostra A3, que pode ser explicado pelo fato desta amostra não se tratar de um RAP, mas de um produto proveniente de usina de asfalto (CBUQ), e que não houve desgaste por processos de aplicação do pavimento, pelo tráfego ou por intemperismo.

No geral, a porcentagem média entre todas as amostras foi próxima a 5%, ou seja, os materiais são compostos de aproximadamente 95% de agregados e 5% de ligante asfáltico.

5.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS

A concentração de metais no extrato lixiviado por escoamento (LE) e por *Shaker* (LS), não configuraram valores expressivos quando comparadas aos valores orientadores do anexo F da norma ABNT NBR 10.004:2004. O teor de

nenhum dos metais resultou superior ao valor máximo permitido (VMP), determinado pela referida norma.

Por outro lado, para o extrato solubilizado (ES) foi possível observar que, com exceção da amostra ESA2, todas as amostras apresentaram concentração acima do valor máximo permitido orientado pelo anexo G da norma ABNT NBR 10.004:2004 para pelo menos um metal. As concentrações dos metais dos ensaios de lixiviação e solubilidade e os valores orientadores do anexo F e G da norma 10.004:2004 estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração de metais nos lixiviados e no extrato solubilizado (mg L⁻¹)

Metais	VMP ⁽¹⁾	VMP ⁽²⁾	Extrato Lixiviado por escoamento NBR (10.005:2004)				
			LEA1	LEA2	LEA3	LEA4	LEA5
Cd	0,005	0,50	0,028 ⁽¹⁾	0,035 ⁽¹⁾	0,023 ⁽¹⁾	0,032 ⁽¹⁾	0,051 ⁽¹⁾
Cr	0,050	5,00	NE	0,093 ⁽¹⁾	NE	NE	NE
Fe	0,300	VND	0,709 ⁽¹⁾	3,911 ⁽¹⁾	0,553 ⁽¹⁾	0,637 ⁽¹⁾	1,090 ⁽¹⁾
Mn	0,100	VND	0,471 ⁽¹⁾	1,733 ⁽¹⁾	0,635 ⁽¹⁾	2,186 ⁽¹⁾	2,089 ⁽¹⁾
Ni*	0,070	VND	NE	0,136 ⁽¹⁾	NE	NE	NE
Pb	0,010	1,00	0,005	0,026 ⁽¹⁾	0,064 ⁽¹⁾	0,506 ⁽¹⁾	0,038 ⁽¹⁾
Zn	5,00	VND	0,963	41,65 ⁽¹⁾	0,755	1,337	0,725
Metais	VMP ⁽¹⁾	VMP ⁽²⁾	Extrato Lixiviado <i>Shaker</i> NBR (10.005:2004)				
			LSA1	LSA2	LSA3	LSA4	LSA5
Cd	0,005	0,50	0,023 ⁽¹⁾	0,024 ⁽¹⁾	0,024 ⁽¹⁾	0,024 ⁽¹⁾	0,045 ⁽¹⁾
Cr	0,050	5,00	NE	NE	NE	NE	NE
Fe	0,300	VND	0,394 ⁽¹⁾	0,231	0,211	0,227	0,339 ⁽¹⁾
Mn	0,100	VND	0,710 ⁽¹⁾	1,145 ⁽¹⁾	0,709 ⁽¹⁾	0,579 ⁽¹⁾	1,678 ⁽¹⁾
Ni*	0,070	VND	NE	0,015	NE	NE	NE
Pb	0,010	1,00	NE	NE	0,115 ⁽¹⁾	0,108 ⁽¹⁾	0,017 ⁽¹⁾
Zn	5,00	VND	10,86 ⁽¹⁾	40,49 ⁽¹⁾	0,931	0,554	0,509
Metais	VMP ⁽¹⁾	VMP ⁽²⁾	Extrato Solubilizado NBR (10.006:2004)				
			ESA1	ESA2	ESA3	ESA4	ESA5
Al	0,200	VND	0,061	0,187	0,715 ¹	0,398 ¹	0,206 ¹
Cd	0,005	0,50	NE	NE	NE	NE	NE
Cr	0,050	5,00	NE	NE	NE	NE	NE
Cu	2,00	VND	0,001	NE	0,006	0,006	NE
Fe	0,300	VND	NE	NE	NE	NE	NE
Mn	0,100	VND	0,398 ¹	0,059	NE	NE	0,326 ¹
Ni*	0,070	VND	NE	NE	NE	NE	NE
Pb	0,010	1,00	NE	NE	NE	NE	NE
Zn	5,00	VND	1,813	NE	NE	NE	NE

Notas: (1) Valor Máximo Permitido pelo anexo G da ABNT 10.004:2004 e pela Portaria de Consolidação N^o 05/2017 (BRASIL, 2017). (*) O valor de referência consta apenas na Padrão de potabilidade. (2) Valor Máximo Permitido do anexo F da ABNT 10.004:2004. VND: Valor não definido nas normas. NE: Elemento não encontrado dentro do limite de quantificação. LE – Lixiviação por escoamento; LS – Lixiviação por *Shaker*; ES – Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019).

Nos ensaios de lixiviação, o Zn foi o metal que apresentou maior concentração, sendo a amostra A2 com maior valor em ambos os ensaios (LEA2 [41,65 mg L⁻¹] e LSA2 [40,49 mg L⁻¹]). A ocorrência desse metal nos RAPs pode se dar por forma natural, por meio da composição das rochas utilizadas no “esqueleto mineral” dos pavimentos (SAXBY, 1969), ou por fontes antropogênicas, como por exemplo, pela presença de Zn em pastilhas de freios e pneus, que podem chegar ao pavimento e seu respectivo resíduo, por meio do atrito do pneu com a pista, ou pela abrasão de pastilhas de freios com itens metálicos, como apontado o estudo de Hjortenkrans et al. (2007).

A elevada concentração de Zn obtida nos extratos lixiviados, pode ser explicada pelo fato do Zn possuir maior mobilidade e ser prontamente lixiviado em meio ácido (BERTHELSEN et al., 1995). Vale ressaltar que o pH da solução de extração dos ensaios de lixiviação ficaram em torno de 5,0.

O Cd foi outro metal encontrado em todas as amostras dos ensaios de lixiviação. As propriedades do cádmio são semelhantes às do Zn, possuindo maior mobilidade em meios ácidos (BERTHELSEN et al., 1995). Sua ocorrência nos RAPs pode se dar em razão da queima de óleos e graxas utilizados como lubrificantes em veículos, pela abrasão de pastilhas de freios ou até mesmo por fazer parte da composição do material parental utilizado no “esqueleto mineral” dos pavimentos (PAGE e BINGHAN, 1973; WECKWERTH, 2001; COUNCELL et al., 2004; JIANG et al., 2015). O Cd está listado no anexo C da norma ABNT NBR 10.004:2004, como substância que confere periculosidade aos resíduos (ABNT, 2004a).

O Chumbo (Pb) é outro metal que faz parte das substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, listado no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004, e também encontrado em consideráveis concentrações nos ensaios de lixiviação. O padrão de potabilidade brasileiro que é definido na Portaria de Consolidação N° 05 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, determina que o valor máximo permitido para Pb em água potável seja de 0,01 mg L⁻¹, similares em países como EUA, por exemplo.

Para os ensaios de lixiviação por escoamento, as amostras que apresentaram valores acima do valor orientado no padrão de potabilidade para Pb,

foram as amostras LEA2, LEA3, LEA4 e LEA5, com concentrações entre 0,026 e 0,506 mg L⁻¹. Para lixiviação em *Shaker*, as amostras que apresentaram valores acima do permitido foram as amostras LSA3, LSA4 e LSA5, com concentrações entre 0,017 e 0,115 mg L⁻¹.

Análogo a este estudo, Brantley e Townsend (1999) em estudos com lixiviados de RAPs na Flórida – EUA, detectaram concentrações de chumbo em resíduos mais antigos, acima do valor máximo permitido para o padrão de potabilidade norte americano, que é de 0,015 mg L⁻¹ (USEPA, 2006). O estudo também indicou que a contaminação dos RAPs, se deu devido às exposições prolongadas do tráfego de veículos e suas emissões.

Além do chumbo, o níquel (Ni) também faz parte da lista de substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, listado tanto no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), e no padrão que potabilidade da água (BRASIL, 2017), que determina valor máximo de 0,07 mg L⁻¹. Neste estudo, a amostra A2 foi a única que apresentou concentração de níquel para ambos os métodos de lixiviação (LE e LS). Para lixiviação por escoamento, a referida amostra (LEA2) apresentou concentração de 0,136 mg L⁻¹, acima do estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro.

Para o ensaio de solubilidade, o Al apresentou concentração em todas as amostras, sendo que para as amostras ESA3, ESA4 e ESA5, este metal apresentou concentrações acima do valor máximo permitido pelo anexo G da ABNT NBR 10.004:2004, e para o padrão de potabilidade da água, que é de 0,200 mg L⁻¹. As concentrações ficaram entre 0,206 a 0,715 mg L⁻¹. O Mn também apresentou concentrações acima do valor máximo permitido pelo anexo G e pelo padrão de potabilidade da água (0,100 mg L⁻¹), para as amostras ESA1 e ESA5, com concentrações de 0,398 e 0,326 mg L⁻¹, respectivamente.

Neste contexto, levando em consideração apenas a fração inorgânica, representada pelos metais neste trabalho, e comparando-os à norma da ABNT NBR 10.004:2004, na qual são classificados os resíduos sólidos, o extrato solubilizado apresentou concentrações acima do permitido de Al, para as amostras ESA3, ESA4 e ESA5, e de Mn para as amostras ES1 e ES5. Estas condições já seriam suficientes para classificar estas amostras como Classe II A –

Não inertes, ou seja, podem apresentar propriedade de solubilidade em água, que pode acarretar em perigos para a saúde humana e para o ambiente. Este tipo de resíduo exige a mesma cautela no manejo e destinação final que os resíduos de Classe I - Perigosos, pois podem possuir propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT, 2004a).

Atualmente, a classificação de RCCs vêm sendo discutida por diversos pesquisadores, que vem questionando a tendência de denominar RCCs como resíduos inertes (TOWNSEND et al. 1999; ANGULO E JOHN, 2006). Os RAPs estudados nesta pesquisa, por exemplo, possuem em sua composição, quantidades expressivas de materiais não inertes em sua composição, como a presença de Al e Mn acima dos valores recomendados pela ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a) e padrão de potabilidade da água (BRASIL, 2017). Estes mesmos resíduos apresentam ainda, concentrações de Pb, Ni e Cd, que estão listadas no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004, como substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. O que leva a uma preocupação maior na hora de se dispor esse tipo de resíduo em solo.

5.4 DETERMINAÇÃO DE HPAs

Dos 16 HPAs monitorados neste estudo, nove foram detectados entre as amostras. O hidrocarboneto com maior potencial genotóxico, mutagênico e carcinogênico, o BaP, se fez presente em todas as amostras de lixiviados, apresentando também maior concentração entre os HPAs encontrados. As concentrações de BaP variaram entre 0,003 e 0,149 mg L⁻¹. Este composto está listado no anexo C e F da norma ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a) e também na Portaria de consolidação N^o 05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), com valor máximo permitido de 0,07 mg L⁻¹ e 0,0007 mg L⁻¹, respectivamente. Vale ressaltar que na NBR 10.004:2004, determina que um resíduo pode ser caracterizado tóxico, quando:

- a) o extrato lixiviado obtido desta amostra, segundo a ABNT NBR 10.005, contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F. Neste caso, o resíduo

deve ser caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação, com código de identificação constante no anexo F.

- b) possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade (ABNT, 2004a, p. 4).

Além do BaP, foram encontrados outros quatro HPAs que compõem o anexo C, da ABNT NBR 10.004:2004, de substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. Dentre estes estão o BbF, InP, Cri e BaA, sendo que este último apresentou concentrações em todas as amostras de lixiviados e, com exceção da amostra ESA1, para todas as outras amostras do extrato solubilizado.

Não foram encontradas concentrações de Naf, Ace, Aci, Fen, Fla, BkF, D[a,h]A e B[g,h,i]P nas amostras. A ausência do Naftaleno e Acenaftileno pode ser explicada, devido ao fato destas substâncias também não se fazerem presentes nos testes de recuperação, o que pode levar a hipótese desta substância ter se perdido durante o preparo da amostra por volatilização. Vale ressaltar que estes dois HPAs possuem as menores massas moleculares, e conseqüentemente maior volatilidade.

As concentrações dos HPAs para todas as amostras e seus respectivos tipos de extração estão expostas na Tabela 7, na Figura 8 e nos cromatogramas do Apêndice B.

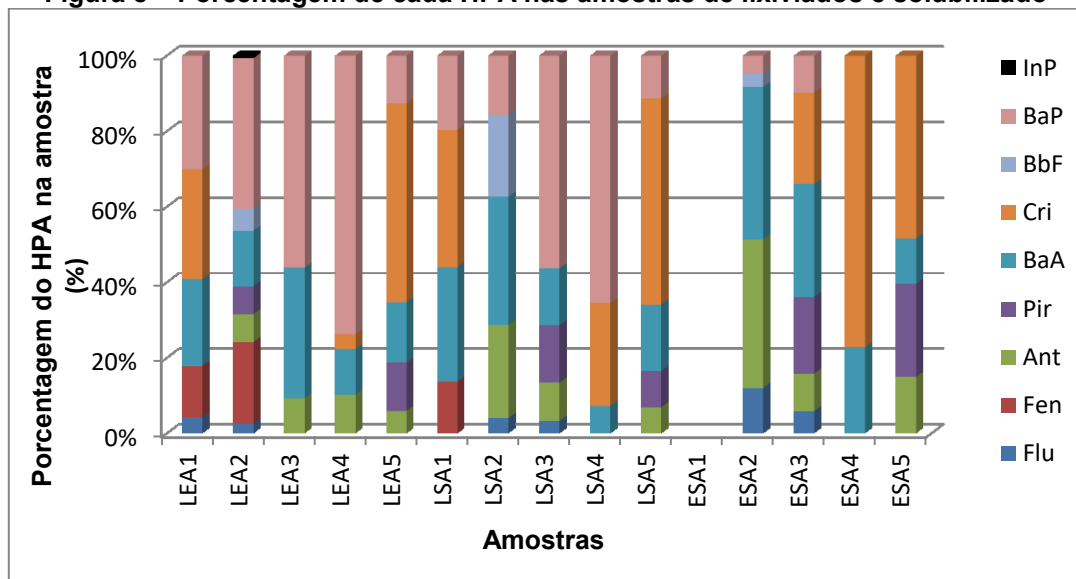
Tabela 7 – Concentração dos HPAs nas amostras de lixiviados e extrato solubilizado em (mg L⁻¹)

	LEA1	LEA2	LEA3	LEA4	LEA5	LSA1	LSA2	LSA3	LSA4	LSA5	ESA1	ESA2	ESA3	ESA4	ESA5
HPA	mg L ⁻¹														
Naf	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Aci	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ace	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Flu	0,007	0,005	Nd	Nd	Nd	Nd	0,003	0,003	Nd	Nd	Nd	0,008	0,004	Nd	Nd
Fen	0,021	0,040	Nd	Nd	Nd	0,038	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ant	Nd	0,014	0,008	0,003	0,008	Nd	0,019	0,009	Nd	0,006	Nd	0,026	0,007	Nd	0,010
Fla	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Pir	Nd	0,013	Nd	Nd	0,017	Nd	Nd	0,014	Nd	0,008	Nd	Nd	0,015	Nd	0,017
B[a]A	0,036	0,027	0,031	0,004	0,021	0,084	0,026	0,014	0,017	0,014	Nd	0,027	0,022	0,013	0,008
Cri	0,045	Nd	Nd	0,001	0,068	0,101	Nd	Nd	0,062	0,043	Nd	Nd	0,018	0,043	0,034
B[b]F	Nd	0,011	Nd	Nd	Nd	Nd	0,017	Nd	Nd	Nd	Nd	0,002	Nd	Nd	Nd
B[k]F	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
BaP	0,047 ²	<u>0,073¹²</u>	0,051 ²	0,023 ²	0,016 ²	0,054 ²	0,012 ²	0,051 ²	<u>0,149¹²</u>	0,009 ²	Nd	0,003 ²	0,007 ²	Nd	Nd
InP	Nd	0,001	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
D[a,h]A	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
B[g,h,i]P	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Notas: Nd: Não detectado; LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado.

(¹). Acima do valor máximo permitido pelo Anexo F, da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a). (²) Acima do valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação N^o 05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). (¹²). Acima do valor máximo permitido pelos anexo F e G da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a). Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 8 – Porcentagem de cada HPA nas amostras de lixiviados e solubilizado

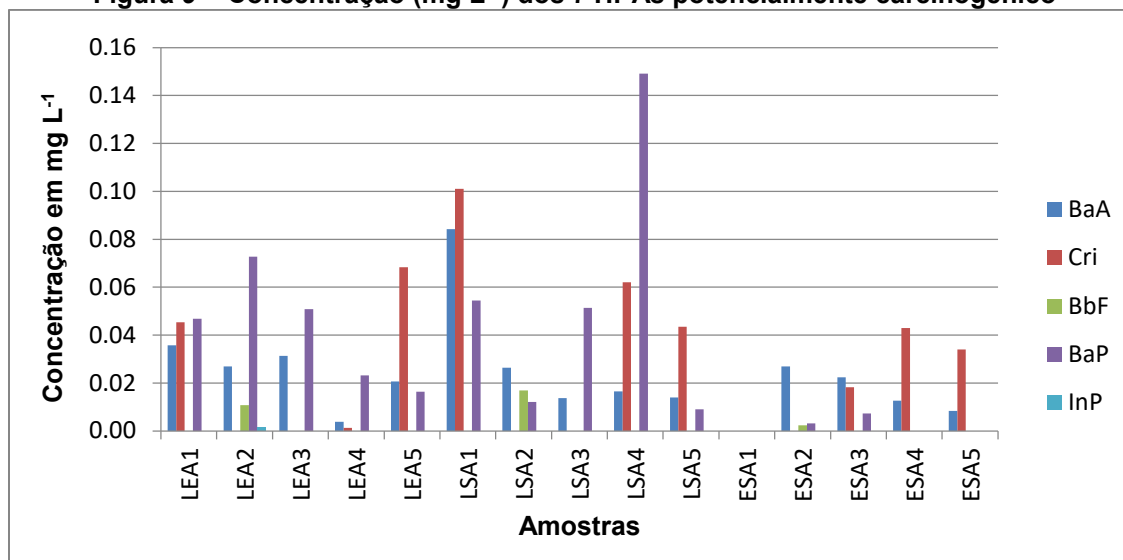


Notas: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado.
Fonte: Autoria Própria (2019).

Assim como os metais, a ocorrência de HPAs nos RAPs pode se dar de forma natural, devido à presença destes na composição do betume (BRANDT e GROOT, 2001; BERNUCCI et al., 2008; QUINTERO, 2009), e intensificada por fontes antropogênicas, por meio da queima de gasolina e diesel, abrasão de pneus e desgaste de lonas de freios (EUROPEAN COMMUNITIES, 2001; PERRONE et al., 2014).

Dos sete HPAs potencialmente carcinogênicos para seres humanos, cinco foram detectados nas amostras. O BaA, por exemplo, apresentou concentração em todas as amostras de lixiviados. Já para o extrato solubilizado, apenas a amostra ESA1 não apresentou concentração desta substância. O Cri, só não foi encontrado nas amostras A2 e A3 de lixiviados (LE e LS), e para as amostras ESA1 e ESA2 do extrato solubilizado. Concentrações de BbF foram encontradas apenas na amostra A2, em todos os métodos de extração. O InP foi detectado apenas na amostra lixiviada LEA2 por escoamento. Não foram detectadas as presenças BkF e DahA.

Figura 9 – Concentração (mg L^{-1}) dos 7 HPAs potencialmente carcinogênico

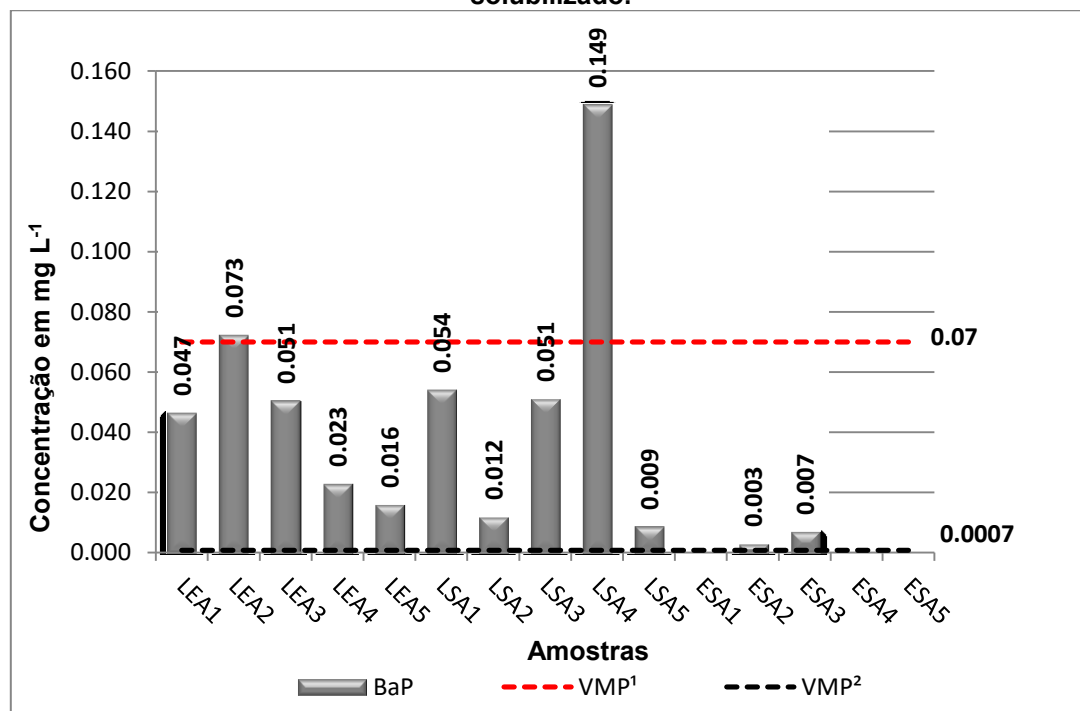


Notas: LE: Lixiviação por escoamento; LS: lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria Própria (2019).

Semelhante a este estudo, Legret et al. (2005), detectaram quatro dos sete HPAs com maior potencial carcinogênico em RAPs de uma rodovia francesa. Foram eles o BaA ($0,23 \text{ mg L}^{-1}$), o BkF ($0,29 \text{ mg L}^{-1}$), o Cri ($0,38 \text{ mg L}^{-1}$), e o DahA ($0,16 \text{ mg L}^{-1}$). O Cri, foi o que apresentou maior concentração entre as amostras de RAPs. A concentração de BaP ficou abaixo de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$.

Para o BaP, o HPA com maior potencial de toxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade, as amostras LEA2 ($0,073 \text{ mg L}^{-1}$) e LSA4 ($0,149 \text{ mg L}^{-1}$) ficaram acima do valor máximo permitido pelo anexo F, da ABNT NBR 10.004:2004. Além disso, todas as amostras de lixiviados por escoamento e *Shaker*, extrapolaram o valor máximo permitido pelo padrão de potabilidade brasileiro. Já para o extrato solubilizado, as amostras ESA2 e ESA4 apresentaram valores acima do permitido pelo padrão de potabilidade (Figura 10).

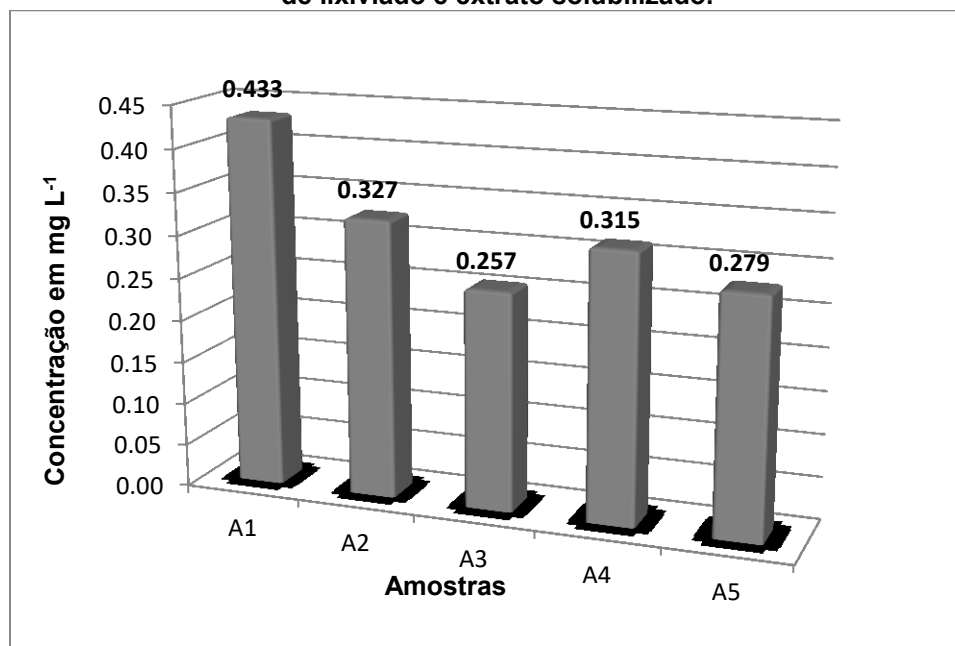
Figura 10 – Concentração de BaP (mg L⁻¹), nas amostras de lixiviados e extrato solubilizado.



LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. VMP¹. Valor máximo permitido para o anexo F da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a). VMP²: Valor máximo para padrão de potabilidade brasileiro, definido pela Portaria de Consolidação N^o 05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Fonte: Autoria Própria (2019).

Quando verificada a concentração total dos HPAs (Σ_{16} HPAs) entre os ensaios de lixiviação e solubilidade das amostras, observa-se que a amostra 3, obtida junto à usina de asfalto, foi a que apresentou menor concentração total de HPAs, com Σ_{16} HPAs = 0,257 mg L⁻¹. Isto pode se dar devido ao fato de este material não ter sofrido intempéries e ações do tráfego, que podem contribuir com aumento da concentração destes poluentes orgânicos nos RAPs. A amostra 1 foi a que apresentou maior concentração total (Σ_{16} HPAs = 0,433 mg L⁻¹), seguida das amostras 2 (Σ_{16} HPAs = 0,327 mg L⁻¹), 4 (Σ_{16} HPAs = 0,315 mg L⁻¹) e 5 (Σ_{16} HPAs = 0,279 mg L⁻¹) (Figura 11).

Figura 11 – Concentração total de HPAs em mg L⁻¹ (Σ 16HPAs) nas amostras de lixiviado e extrato solubilizado.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Em estudo com RAPs na Flórida (EUA), Mehta (2017) encontrou concentrações médias de HPAs, entre 0,004 e 0,035 mg L⁻¹. Semelhante a este estudo, a amostra “fresca” apresentou as menores concentrações de HPAs, quando comparada as demais amostras dos RAPs. Dados como estes, reiteram que as ações do tráfego contribuem significativamente nas concentrações de HPAs nos pavimentos e, por conseguinte nos RAPs.

É de característica dos HPAs de alta massa molecular (5 anéis), como por exemplo, o BaP, serem emitidos na fase particulada nas emissões do tráfego, que se depositam nas pistas, e conseqüentemente nos RAPs, e posteriormente são carregados para solos e corpos d'água pelas águas das chuvas (RAVINDRA, 2008; GATEUILLE et al., 2014).

Com base nas informações apresentadas neste trabalho, comparado com os resultados de Brown e Peak (2006), Zhang et al. (2015) e Zanello (2016), foi possível observar que a chuva é um potencial agente de condução de poluentes orgânicos para solos e corpos d'água. A disposição deste tipo de resíduo diretamente em solo, pode impactar os compartimentos ambientais, podendo afetar a saúde humana e o equilíbrio ambiental. Neste sentido, a correta

classificação de um resíduo é de suma importância para o seu manejo e disposição final ambientalmente adequada.

5.5 CLASSIFICAÇÃO DOS RAPs

Para classificação das amostras de RAPs foram seguidos os passos do fluxograma de classificação dos resíduos sólidos da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a). A seguir é apresentada a sequência observada para classificação da amostra:

- Os resíduos possuem origem conhecida, ou seja, são provenientes de demolição de pavimentos asfálticos de Curitiba e Região metropolitana;
- Não foi observada a existência de substâncias constantes nos anexos A e B da ABNT NBR 10.004:2004;
- Pelos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, a amostra LEA2 por escoamento e LSA4 por *Shaker* apresentaram concentração de BaP acima do valor máximo permitido pelo anexo F da ABNT NBR 10.004:2004 (Tabela 10), caracterizando-as como resíduos potencialmente tóxicos.
- A amostra A2 ainda apresentou em sua composição, BaA, BbF, InP, Cd, Cr, Pb e Ni. Substâncias listadas no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004. A amostra A4, apresentou concentrações de BaA, Cri, Cd e alta concentração de Pb, também listado no anexo C da referida NBR.

De acordo com estas informações foi possível verificar que as amostras LEA2 e LSA4 podem ser classificadas de acordo com a ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), como resíduo perigoso (Classe I), pois apresentaram concentração de BaP acima do valor máximo permitido no anexo F da referida norma.

As amostras A1 e A5 apresentaram concentrações significativas de BaP, além de apresentarem outras substâncias pertencentes ao anexo C da ABNT NBR 10.004:2004, como por exemplo, o BaA. Estas propriedades caracterizam estes resíduos como potencialmente tóxicos.

A amostra A3 apresentou concentrações de BaP, próxima ao limite máximo permitido no anexo F da ABNT NBR 10.004:2004. Foram encontradas nesta amostra BaA, Cri, Cd, Pb e Cu. Porém, esta amostra não pode ser classificada de acordo com a ABNT NBR 10.004:2004, por se tratar de uma amostra “fresca” e não um resíduo.

Conforme o exposto acima, classificar os RAPs como material inerte seria precipitado, visto que este material possui em sua composição substâncias orgânicas e inorgânicas que conferem periculosidade aos resíduos. Vale ressaltar que na Resolução CONAMA nº 307/2002 é definido que este tipo de resíduo deve ser prioritariamente encaminhado para reutilização ou reciclagem. Em caso de impossibilidade deste tipo de gerenciamento, a disposição destes resíduos em aterros classe A, deve ser considerada com cautela, visto que estes aterros não possuem impermeabilização de base e nem sistema de drenagem de lixiviados, o que pode favorecer a migração de eventuais lixiviados para o solo e corpos d’água. A disposição ou reservação em áreas de “bota-espera” deve ser criteriosa.

5.6 ECOTOXICIDADE DOS RAPs

Os testes de toxicidade foram aplicados nos extratos lixiviados por escoamento e *Shaker*, extrato solubilizado e no elutriato das cinco amostras. O elutriato foi realizado apenas para os testes de toxicidade, para atendimento das normas ABNT NBR 12.713:2016 (ABNT, 2016) e ABNT NBR 15.469:2015 (ABNT, 2015).

Os testes com os extratos lixiviados de escoamento e *Shaker*, apresentaram FTD entre 16 e 64. Para extrato solubilizado, as amostras 1 e 3 apresentaram FTD acima de 2, e para o elutriato das amostras apresentaram FTD igual a 1. Os resultados das análises de toxicidade foram validados por meio da avaliação do controle (Anexo 1), que apresentou FTD igual a 1. Todos os resultados dos testes de toxicidade estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da toxicidade aguda dos RAPs, no extrato lixiviado, solubilizado e elutriato.

Nº DO TESTE	AMOSTRA	pH	FTD
1	LEA1	5,07	64
2	LEA2	5,06	64
3	LEA3	4,88	64
4	LEA4	5,06	64
5	LEA5	5,07	64
6	LEA3 pH corrigido*	6,39	16
7	LSA1	4,95	64
8	LSA2	4,98	64
9	LSA3	4,88	64
10	LSA4	4,98	64
11	LSA5	5,02	64
12	LSA1 pH corrigido*	6,98	16
13	LSA2 pH corrigido*	6,85	16
14	LSA3 pH corrigido*	6,72	16
15	LSA4 pH corrigido*	7,01	16
16	ESA1	6,91	2 ⁽¹⁾
17	ESA2	7,12	1
18	ESA3	7,24	2 ⁽¹⁾
19	ESA4	7,13	1
20	ESA5	7,52	1
21	Elutriato 1	8,50	1
22	Elutriato 2	8,23	1
23	Elutriato 3	8,24	1
24	Elutriato 4	8,11	1
25	Elutriato 5	7,98	1
26	Solução extratora	4,96	< 64
27	Solução extratora pH corrigido*	6,79	16
28	Controle	-	1

Notas: (1). Amostras que apresentaram toxicidade aguda. LE: Lixiviação por escoamento; LS: lixiviação por Shaker; ES: Extrato solubilizado; (*): pH das amostras foram corrigidos, em atendimento à ABNT NBR 12.713:2016 (ABNT, 2016). Fonte: Autoria Própria (2019).

De acordo com o ensaio de validação, ao qual o FTD foi igual a 1 (FTD = 1), todos os resultados de FTD que apresentarem valores acima de um, podem ser considerados tóxicos, indicando presença de substâncias nocivas à *Daphnia*.

Todas as amostras de extrato lixiviado por escoamento, sem correção de pH apresentaram FTD de 64, ou seja, seria necessária diluição de 64 vezes para que estes não apresentassem toxicidade. Para amostra LEA3, que necessitou de correção de pH pois apresentou pH abaixo de 5, o FTD foi 16. Estes resultados expressaram a toxicidade aguda das amostras. Para o extrato lixiviado de *Shaker*, com pH original das amostras, o FTD foi de 64, quando o pH foi corrigido o FTD foi de 16 para todas as amostras.

Como a solução de extração dos ensaios de lixiviação levavam em sua composição água, ácido acético glacial e NaOH, gerou-se incerteza se a toxicidade apresentada era referente à solução de extração ou aos contaminantes orgânicos (HPAs) e inorgânicos (metais) encontrados nestas amostras. Neste sentido, sentiu-se a necessidade de se testar a toxicidade apenas da solução de extração, sem contato com o RAP, e devido à acidez da solução, foi necessária a correção do pH. O FTD para o líquido extrator sem correção de pH foi de 64 e com correção foi de 16, ou seja, a toxicidade apresentada para as amostras de lixiviados se deu devido à composição do líquido extrator e não necessariamente aos contaminantes presentes nela.

O extrato solubilizado, onde a solução de extração foi água, a amostra ESA1 e amostra ESA3 apresentaram FTD igual a 2, ou seja, apresentaram toxicidade aguda em *Daphnia magna*. Vale ressaltar que a amostra A1 foi a que apresentou maior concentração de HPAs totais (Σ_{16} HPAs) (Figura 11), podendo ser o causador da toxicidade em *Daphnias*.

O elutriato apresentou FTD igual a 1 para todas as amostras, ou seja, para este teste as amostras não apresentaram toxicidade ao organismo indicador.

Com base nestas informações foi possível verificar que as amostras ESA1 e a ESA3, apresentaram toxicidade aguda para o organismo indicador *Daphnia magna*. Vale ressaltar que a amostra ESA1 apresentou também em sua constituição, concentração de Mn acima do valor permitido no anexo G da ABNT NBR 10.004:2004. Já ESA3 extrapolou o valor máximo permitido de Cd, do anexo G e também de BaP do padrão de potabilidade brasileiro. Tanto o Cd quanto o BaP estão listados no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004 sendo consideradas substâncias que oferecem toxicidade aos resíduos.

5.7 COMPARAÇÃO DOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Para metais, o estudo comparativo entre os ensaios de lixiviação e solubilização constatou que, as concentrações dos metais nos ensaios de lixiviação em meio ácido foram maiores em relação aos extratos solubilizados.

Este fato pode estar relacionado com as propriedades físicas de alguns metais, que possuem maior mobilidade e são facilmente lixiviados em meios ácidos (BERTHELSEN et al., 1995).

De acordo com Cauduro (2003), o tipo de agitação também interfere no processo de extração, visto que o contato dinâmico produz grande agitação entre as partículas do resíduo, aumentando a ação mecânica do líquido extrator sobre a amostra. Vale ressaltar que nos ensaios de lixiviação o contato era dinâmico, já para solubilização o contato era estático.

Quando comparados os ensaios de lixiviação, verifica-se que no geral a lixiviação por escoamento foi mais eficiente que a lixiviação por *Shaker*. Com exceção do Mn nas amostras LEA1 e LEA3 e do Pb na amostra LEA3, todos os outros metais apresentaram maiores concentrações para extrações por escoamento. Este fato pode ser explicado devido à coluna de escoamento possuir um fluxo descendente de solução extratora, com reservatório inferior, o que poderia favorecer a lixiviação dos metais.

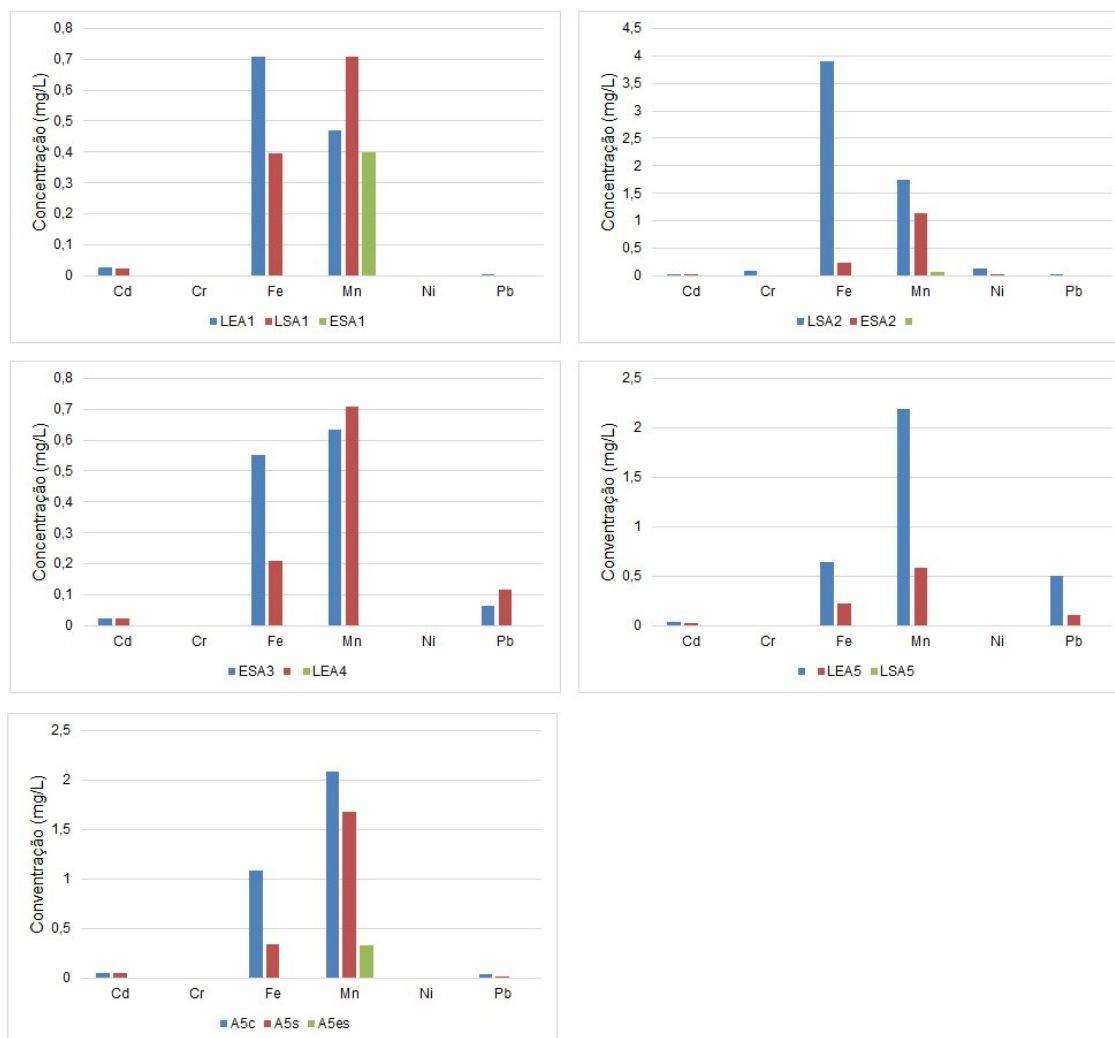
Similar a este estudo, Córdoba e Schalch (2013), em estudo comparativo de teste de lixiviação (NBR 10.004:2004) e solubilização (NBR 10.006:2004) para amostras de agregados reciclados de resíduos de cimento, constataram que, com exceção do cromo, as concentrações de metais foram maiores nos ensaios de lixiviação do que nos de solubilidade.

Cauduro (2003), em estudos com cimento *Portland* e sais metálicos, verificou que os metais analisados obtiveram maiores concentrações extraídas em meios mais ácidos. A agitação também influenciou na lixiviação das amostras, sendo que os ensaios de maior agitação apresentaram maiores concentração de metais.

Para os HPAs, a extração foi mais eficiente nos ensaios de lixiviação, sendo que este fato pode ser explicado pelas características físico-químicas dos HPAs, visto que estes estão diretamente ligados ao transporte e disponibilidade destas substâncias em compartimentos ambientais (NETTO et al., 2000). A baixa solubilidade dos HPAs pode dificultar a extração em água, como no caso da solubilização.

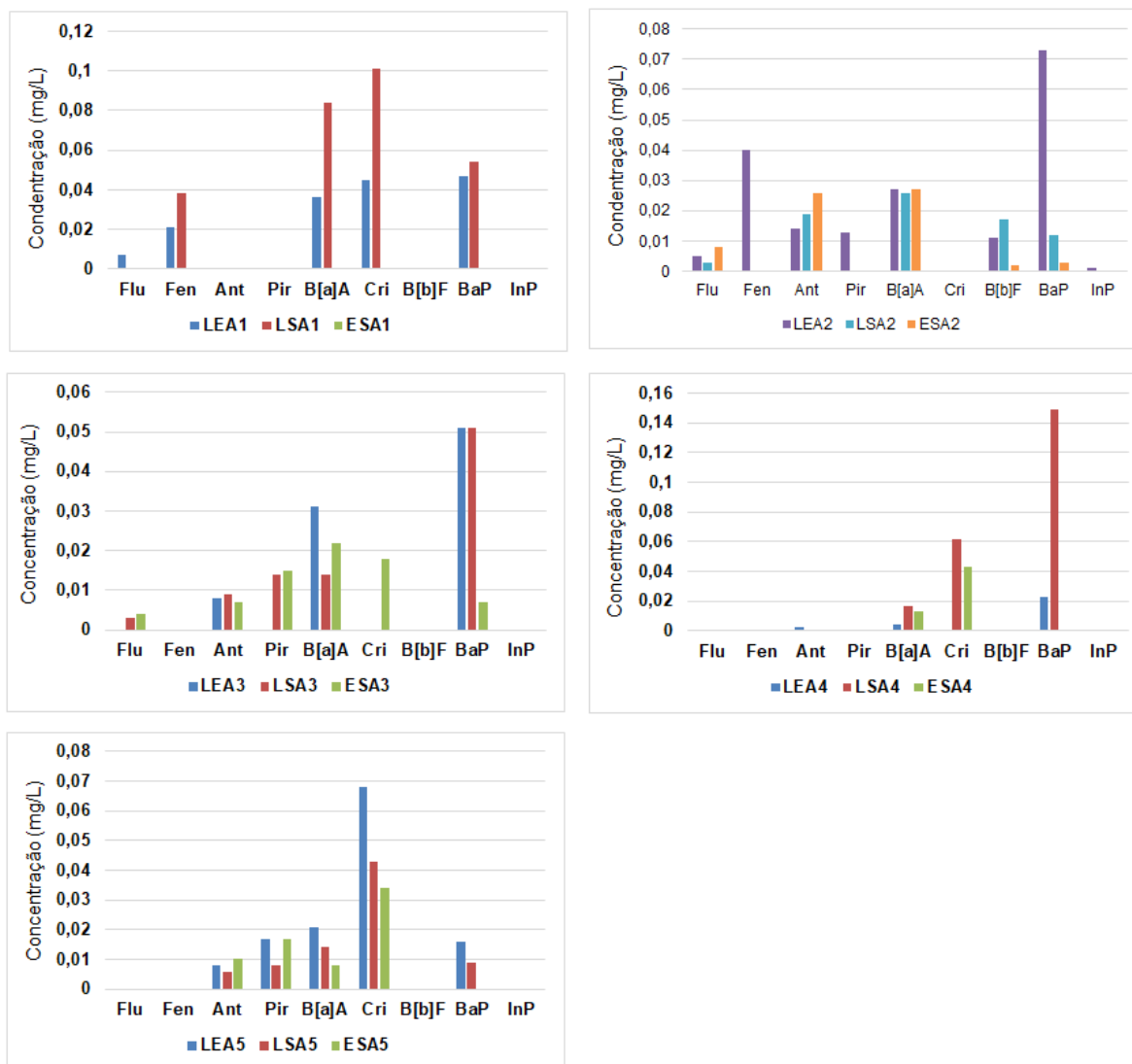
As comparações entre os métodos de extração estão expostas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 – Comparação da concentração em mg L⁻¹ de metais conforme os métodos de extração



Notas: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por Shaker; ES: Extrato solubilizado. Cd: Cádmio, Cr: Cromo, Fe: Ferro, Mn: Manganês, Ni: Níquel e Pb: Chumbo. Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 13 – Comparação da concentração em mg L^{-1} de HPAs conforme os métodos de extração.



Notas: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por Shaker; ES: Extrato solubilizado. Flu: Fluoreno, Fen: Fenantreno, Ant: Antraceno, Pir: Pireno, B[a]A: Benzo[a]Antraceno, Cri: Criseno, B[b]F: Benzo[b]Fluoranteno, InP: Indeno[1,2,3-cd]Pireno. Fonte: Autoria Própria (2019).

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa procedeu à caracterização físico-química dos RAPs, conforme proposto, investigando-se também líquidos de contato estático e dinâmico com este material. De maneira geral, os RAPs estudados apresentaram maior parcela de agregados miúdos, variando de 20,9 a 84,2% entre as amostras. A presença de agregados graúdos variou de 15,7 a 49% entre as amostras. Já os agregados de enchimento (filler) estiveram presentes em quantidades que variaram entre 0,1 a 2,2%. A granulometria dos RAPs variou de acordo com a técnica de fresagem e origem do material mineral utilizado. Quando comparadas com as faixas granulométricas definidas pelas normas DNIT 033 (2005a) – ES e DNIT 034 (2005b), no geral as amostras ficaram fora do normatizado, ou seja, em caso de reciclagem deste material, as amostras de RAPs necessitariam de correção.

As amostras 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram teores de betume de 4,49; 5,56; 5,75; 4,14 e 4,81% respectivamente, ficando dentro das especificações da composição do asfalto reciclado para todos os tipos de uso. A amostra que apresentou maior porcentagem de betume foi a amostra 3, utilizada como referência e proveniente de usina de asfalto. Este resultado já era esperado, pois esta amostra é proveniente de material “novo”, que não sofreu ações de intemperismo e ações do tráfego.

Para teores de metais, quando as amostras lixiviadas de *Shaker* e escoamento são comparadas com os valores orientadores do anexo F, da norma ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), nenhuma amostra apresentou concentrações acima do valor permitido. Porém, ao ser comparada com a Portaria de Consolidação Nº 05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2002), a maioria dos metais encontrados apresentavam concentrações acima dos valores máximos permitidos. Zn, Mn, Fe e Pb foram os metais que apresentaram as maiores concentrações entre os lixiviados.

As amostras de extrato solubilizado, quando comparadas com os valores dispostos no anexo G, da ABNT NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), apresentaram concentrações acima dos valores orientadores para os metais Al e Mn. Levadas

em consideração apenas as concentrações de metais, desconsiderando a fração orgânica das amostras, e levando em consideração a ABNT NBR 10.004:2004, este material poderia ser classificado como não perigoso e não inerte (classe II-A), porém a fração orgânica exerce grande importância para a classificação de um resíduo.

Em relação à fração orgânica, dos 16 HPAs monitorados neste estudo, nove apresentaram concentrações entre as amostras. O BaP foi encontrado em todas as amostras de lixiviados, sendo este também, o que apresentou as maiores concentrações entre o conjunto de amostras. A maior concentração foi encontrada na amostra LSA4 de 0,149 mg L⁻¹. O valor máximo permitido de BaP pela ABNT NBR 10.004:2004 é de 0,07 mg L⁻¹. O padrão de potabilidade da água, limita em 0,0007 mg L⁻¹ a concentração máxima para este HPA. As amostras LEA2 e LSA4 apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido para o anexo F da ABNT NBR 10.004:2004. As outras amostras apresentaram concentração de BaP acima do permitido apenas para o padrão de potabilidade brasileiro.

O BaA, outro HPA nocivo para a saúde, foi encontrado em consideráveis concentrações nas amostras, que variaram entre 0,003 a 0,149 mg L⁻¹. Dos sete HPAs listados no anexo C da ABNT NBR 10.004:2004 em substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, cinco foram encontrados nos RAPs.

Neste contexto, em conformidade com a ABNT NBR 10.004:2004, para fins de classificação, quando comparadas com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, as amostras 2 e 4 apresentaram concentração de BaP, acima do valor máximo permitido pelo anexo F, o que configura toxicidade a estes resíduos. As outras amostras de lixiviados apresentaram concentrações de BaP bem próximas aos limites impostos na norma.

Além disso, as amostras ainda apresentaram concentrações de BaA, BbF, Cri e InP, listados no anexo C, da NBR 10.004:2004, substâncias que conferem periculosidade ao resíduo. Ainda foram encontrados no extrato lixiviado concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb, também listados no anexo C da referida NBR. Neste sentido, é correto classificar os RAPs, como resíduos perigosos, classe I, pois contêm em sua constituição substâncias que conferem toxicidade aos

resíduos e que podem potencialmente afetar de modo adverso à saúde da população.

Nos testes de toxicidade com organismo indicador *D. magna*, foi verificada toxicidade para as amostras ESA1 e ESA3, sendo encontrado FTD = 2. Esta toxicidade pode ter relação com a presença de substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. Nestas amostras, foi possível encontrar BaP, Al e Mn, que são consideradas como substâncias que conferem periculosidade aos resíduos de acordo com a ABNT NBR 10.004:2004.

O conhecimento das propriedades orgânicas e inorgânicas do resíduo é de fundamental importância para manejo e destinação final ambientalmente adequada. A disposição inadequada dos RAPs analisados neste estudo poderia gerar lixiviados com potencial de contaminação de solos e águas, podendo acarretar em agravos para a saúde pública e para a salubridade ambiental. Todavia, a velocidade com que há tal mobilização de poluentes não foi analisada neste estudo e, por este motivo, requer a continuidade de estudos no tema para melhor compreensão.

Diante desta constatação, recomenda-se que seja reavaliada a ideia de que os RAPs sejam classificados como materiais não perigosos e inertes (Classe II-B). A disposição inadequada deste resíduo pode acarretar em danos para o ambiente e para a saúde humana, visto que, foram encontrados nestes resíduos substâncias que conferem periculosidade a estes.

A resolução CONAMA nº 307/2002 estabelece que se em caso de impossibilidade de reutilização ou reciclagem, estes devem ser dispostos em aterros de classe A. No entanto, estes tipos de aterros não possuem impermeabilização de base e nem sistema de drenagem de lixiviados, ou seja, são depositados diretamente em solo. Sendo assim, este tipo de deposição deve ser considerada com cautela, a fim de se prevenir possíveis danos ambientais e degradação da saúde humana.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 19, de 11 de julho de 2005**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2005/julho&item=ranp-19--2005>>. Acesso em: 23 de outubro de 2018.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 1995.

_____. **Toxicological Profile for Lead**. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, 2006.

ALVES, A. C. B. A; SILVANO, J. Avaliação da sensibilidade de *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladóccera, Crustácea) ao dicromato de potássio. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo. vol.65, n.1, p.59-61, 2006.

ANDRADE, L. R. **Comparação do comportamento de pavimentos asfálticos com camadas de base granular, tratada com cimento e com estabilizantes asfálticos para tráfego muito pesado**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

ANGULO, S.C., JOHN, V.M. **Requisitos para a execução de aterros de resíduos de construção e demolição**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil; São Paulo: 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**.); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. Washington, 2005.

AREZON, A. NETO, T. J. P.; BERGER, W. **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais**. Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul (FIERGS) Porto Alegre, 2011. 40 p. DOI: 10.13140/2.1.3509.5681.

ASHTIANI, M. Z., MUENCH, S. T., GENT, D., UHLMAYER, J. S. Application of satellite imagery in estimating stockpiled reclaimed asphalt pavement (RAP) inventory: A Washington State case study. **Construction and Building Materials**, Washington, v. 217, p. 292–300, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.028.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: 2003.

_____. **NBR 10.004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004a.

_____. **NBR 10.005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

_____. **NBR 10.006:** Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.

_____. **NBR 10.007:** Amostragem de resíduos sólidos de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004d.

_____. **NBR 15.116:** Agregados reciclados de resíduos sólidos da construção civil – Utilização em pavimentação e preparo de concreto sem função estrutural – Requisitos. Rio de Janeiro, 2004e.

_____. **NBR 9935:** Agregados – terminologia. Rio de Janeiro: 2011.

_____. **NBR 16.208:** Misturas asfálticas – Determinação do teor de betume pelo Soxhlet, pelo Rotarex e pelo refluxo duplo. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 15.469:** Ecotoxicologia – Coleta, preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 12.713:** Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2016.

BÄCKSTRÖM, M.; ULRICA, N.; HÅKANSSON, B. A.; STEFAN, K. Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. **Water, Air and Soil Pollution**, Suécia, v. 147, p. 343 – 366, 2003. DOI: 10.1023/A:1024545916834.

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: **Bookman**, 2. Ed., 2002. ISBN: 8536300027, 9788536300023.

BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. Porto Alegre: **Bookman**, 4. ed., 2011. 844p. ISBN: 9788577808489.

BARRA, B. S. **Agregados para Pavimentação**. 21 abr, 2015. Notas de Aula.

BARRETT, M. E., IRISH, L. B., Jr., MALINA, J. F., Jr., CHARBENEAU, R. J. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. **Journal of Environmental Engineering**, 1998. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:2(131).

BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. CARCINOGENICIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 39, n. 7, p. 789-794, Ago. 2016. DOI: 10.5935/0100-4042.20160093.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. Disponível em: <http://www.proasfalto.com.br/07_download.htm>. Acesso em: 30 jun. 2018.

BERTHELSEN, B.O., OLSEN, A.O., STEINES, E.G. Ectomycorrhizal heavy metal accumulation as a contributing factor to heavy metal levels in organic surface soils. **Science Total Environmental**, v.170, p.141-9, 1995. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04701-2.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. BARY, F. & HARRISON, R. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. **Environmental Science and Technology**, 14(4):1144-53, 2006. DOI: 10.1021/es0486925.

BONFIM, V. **Fresagem de pavimentos asfálticos**. 3. ed. São Paulo: Exceção Editorial, 2007. 127 p. ISBN: 978-85-60735-00-6.

BRASIL. **Resolução nº. 307, de 05 de julho de 2002**. Ministério do Meio Ambiente (MMA), Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 2002.

_____. **Lei nº. 12.305, de 02 de agosto de 2010. Política Nacional dos Resíduos Sólidos**. Presidência da República – Casa Civil. Brasília, DF, 2010.

_____. **Instrução Normativa nº 13, de 18 de dezembro de 2012**. Lista Brasileira de Resíduos Sólidos. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Brasília, DF, 20 dez. 2012.

_____. **Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 – Anexo XX. Consolidação das normas sobre ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde - Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 28 set. 2017.

BRANDT, H. C. A.; GROOT, P. C. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. **Water Research**, Vol. 35, n. 17, p. 4200-4207, Abr. 2001. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00216-0.

BRANTLEY, A. S.; TOWNSEND, T. G. Leaching of pollutants from Reclaimed Asphalt Pavement. **Environmental Engineering Science**, vol. 16, n. 2, Mar. 1999. DOI: 10.1089/ees.1999.16.105.

BROWN, J. N., PEAKE, B. M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water runoff. **The Science of the Total Environment**, 359(1-3), 145-155. 2006. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.05.016.

BROWN, R. A., BORST, M. Quantifying evaporation in a permeable pavement system. **Hydrological Process.** (29), 2100 – 2111. 2014. DOI: 10.1002/hyp.10359

CARRERO, J.A.; ARRIZABALAGA, I.; BUSTAMANTE, J; GOIENAGA, N.; ARANA, G. & MADARIAGA, J.M. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. **Science of the Total Environment**, 458-460: 427–434, 2013. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.047

CAUDURO, F. **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CHAPMAN, P. M. Emerging substances — Emerging problems? **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.25, n.6, p.1445-1447. 2006. DOI: 10.1897/06-025.1

COLLINS, J., BROWN, J., ALEXEEFF, G., SALMON, A.G. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. **Regul. Toxicol. Pharm.** 28, 45–54. 1998. DOI: 10.1006/rtph.1998.1235.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (CNT). **Transporte rodoviário: por que os pavimentos das rodovias do Brasil não duram?**. Brasília: 2017. 160p.

_____. **Anuário CNT do transporte: estatísticas consolidadas 2018**. Brasília: 2018. 229 p.

CÓRDOBA, R. E.; SCHALCH, V. **Análise comparativa de ensaios de solubilização e lixiviação aplicadas a resíduos de construção civil (RCC)**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Goiânia, 2013. III-116, p. 1-10.

CÓRDOBA, R. E. **Estudo do potencial de contaminação de lixiviados gerados em aterros de resíduos de construção civil por meio de simulações em colunas de lixiviação**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos: 1-hidroxipireno–urinário**. 2001. Dissertação (Mestrado - Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz). Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2001.

COSTA, C. G. **Estudo Ecotoxicológico para valorização do Resíduo Produzido no Processo de Polimento de Piso Porcelanato na Indústria Cerâmica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

COSTA E SILVA, A. J. **Materiais betuminosos e impermeabilização - Conceitos básicos fundamentais**. TECOMAT – Engenharia. Recife, 2014.

COUNCELL, T. B., DUCKENFIELD, K. U., LANDA, E. R., CALLENDER, E. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. **Environmental Science & Technology**, 2004. DOI: 10.1021/es034631f

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN). **Deutsches institut fürnormung-testverfahren mit wasserorganismen (gruppe I). Bestimmung der nicht akut giftigen wirkung von abwasser gegenüber daphnien über verdünnungstufen, norma din 38 412 teil 30.**(I 30). DIN 38412.

D’GOSTINHO, A. **Estudo preliminar do comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solo por isotermas de sorção**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES (DNIT). **Norma DNIT 033/2005 – ES: Pavimentos flexíveis – Concreto asfáltico reciclado a quente na usina – Especificação de serviço**. Rio de Janeiro, 2005a.

_____. **Norma DNIT 034/2005 – ES: Pavimentos flexíveis – Concreto asfáltico reciclado a quente no local – Especificação de serviço**. Rio de Janeiro, 2005b.

_____. **Manual de Pavimentação**, Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DNIT). Rio de Janeiro, 2006a.

_____. **Norma DNIT 031/2004 – ES: Pavimentos flexíveis – concreto asfáltico – Especificação de serviço**. Rio de Janeiro, 2006b.

EUROPEAN COMMUNITIES. **Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption**. Journal officiel des Communautés européennes du 5 Decembré 1998.

_____. **Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper**. Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Luxemburgo, 2001.

FOGLIATTI, M. C., FILIPPO, S., GOUDARD, B. **Avaliação de Impactos Ambientais: Aplicação aos sistemas de transporte**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 249p. ISBN: 8571931089

GATEUILLE, D.; EVRARD, O.; LEFEVRE, I.; MOREAU-GUIGON, E.; ALLIOT, F.; CHEVREUIL, M. & MOUCHEL, J.M. Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to

PAH stocks in contrasting catchments. **Environmental Pollution**, 189: 152 -160, 2014. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.02.029.

GRIGIO, G. C. S. **Estrutura de Gestão Ambiental na Fase Pós-Aprovação da Avaliação de Impacto Ambiental: Trecho Sul do Rodoanel Mário Covas**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010.

GILL, W.; RING, P.; HIGGINS, N.M.P. JOHNSTON, P.M. Accumulation of heavy metals in a constructed wetland treating road runoff Laurence. **Ecological Engineering**, 70:133-139, 2014. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.03.056.

HJORTENKRANS, D. S. T.; BERGBÄCK, BO. G. & AGGERUD, A. H. Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. **Environmental Science & Technology**, 41: 5224-5230, 2007. DOI: 10.1021/es070198o.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Cadmium and cadmium compounds. IARC Monograph Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. 58: 119 – 237 p. 1993.

_____. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Lyon, 2012. 100p.

_____. **Agents classified by the IARC monographs**, volume 1-123. 2015.

JAQUES, R. C. **Qualidade da Água de Chuva no Município de Florianópolis e Sua Potencialidade Para Aproveitamento em Edificações**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

JIANG, W., SHA, A., XIAO, J., LI, Y., HUANG, Y. Experimental study on filtration effect and mechanism of pavement runoff in permeable asphalt pavement. **Construction & Building Materials**, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.09.055.

KADI, M. W. “Soil Pollution Hazardous to Environment”: A case study on the chemical composition and correlation to automobile traffic of the roadside soil of Jeddah city, Saudi Arabia. **Journal of Hazardous Materials**, 168: 1280–1283, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.015.

KNIE, J. L. W; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis, FATMA/GTZ. 2004. 289 p. ISBN 85-87391-05-4.

- LEGRET, M. O. L. DEMARE, D. JULLIEN, A. Leaching of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from reclaimed asphalt pavement. **Water Research**, v. 39, n. 15, p. 3675–3685, 2005. DOI: doi.org/10.1016/j.watres.2005.06.017.
- LEITE, L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. 1999. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- MAGALHÃES, D. D. P.; FERRÃO, S. A Ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Australis**, v. 12, n. 3, p. 355–381, 2008. ISSN: 1980-6442
- MANOLI, E.; KOURAS, A.; SAMARA, K. Profile Analysis of Ambient and Source Emitted Particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Three Sites in Northern Greece. **Chemosphere**. 56: 867-878. 2004. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.03.013
- MEHTA, Y.; ALI, A.; BEIZHAN, Y.; ANNE, E.; HUIMING, Y. **Environmental Impacts of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP)**. New Jersey Department of Transportation, 2017. 101 p.
- NAGALLI, A.; SCHNEIDER, E. D.; PORFÍRIO, M. A. S.; SCHROH, M. R.; SCHAMNE, A. N.; MARTINS, L. R. R.; MYMRINE, V. Potential of Environmental Contamination Associated with Disposal of Asphalt Waste in Soil. **The Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, v. 20, p. 5957-5968, Jan. 2015.
- NAKAHARA, S. M. **Estudo do desempenho de reforços de pavimento asfáltico em via urbana sujeita à tráfego comercial pesado**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, Luiz F. V. F.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. B. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, Rio de Janeiro, 2000. DOI: 10.1590/S0100-40422000000600010.
- NIKUNEN E, MIETTINEN Y. Daphnia magna as an indicator of acute toxicity of waste waters. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 1985; 35: 368-74. DOI: 10.1007/BF01636524
- PAGE, A. L.; BINGHAN, F. T. **Cadmium residues in the environmental**. Residues Reviews, 48 p. 1973. DOI: 10.1007/978-1-4615-8498-8_1.
- PEJON, O. J.; ZUQUETTE, L. V. ; AUGUSTO FILHO, O. Geologia e Solos. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos**,

Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro. Elsevier, 2013. ISBN: 8535290478, 9788535290479.

PERALTA-VIDEA, J.R.; LOPEZ, L.M.; NARAYAN, M.; SAUPE, G. & GARDEA-TORRESDEY, J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, 41:1665-1677, 2009. DOI: 10.1016/j.biocel.2009.03.005

PERRONE, M. G.; CARBONE, C.; FAEDO, D.; FERRERO, L.; MAGGIONI, A.; SANGIORGI, G.; BOLZACCHINI, E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. **Atmospheric Environment**, 82: 391- 400, 2014. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.10.040.

PETROBRAS. **Asfalto: Informações Técnicas**. 1 ed. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciaticnica/public/downloads/Asfalto-Infoormacoes_Tecnicas.pdf>.

PETRUCCI, E.G.R. **Materiais de Construção**. 11 ed. São Paulo: Globo, 1998. ISBN-10 : 8525002313.

PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA. **Prefeitura cadastra empresas para reciclagem de resíduos asfálticos. Agência de Notícias da Prefeitura de Curitiba, Curitiba**, 16 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.curitiba.pr.gov.br/noticias/prefeitura-cadastra-empresas-para-reciclagem-de-residuosasfalticos/31728>>.

POTT, P. LONDON, L. HAWES, W. CLARKE, COLLINS, R. **Chirurgical observations relative to the cataract, the polypus of the nose, and the mortification of the toes and feet**. London, 1775. Disponível em: <<https://wellcomecollection.org/works/pvdd4yrv/items?canvas=1&langCode=eng&sierraId=b3079044x>>.

QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e Análise de Asfaltenos Extraídos de Petróleos Brasileiros**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

RAND, G. M., PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology Washington**, Publinsing. Hemisphere, 1985. 665p. ISBN: 9781560320913.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; HOOG, J.DE.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P. & GRIEKEN, R.V. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, 40: 771–785, 2006. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.10.011.

SANTANA, H., **Manual de pré-misturados a frio**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, Comissão de Asfalto, 1992. 316 p.

SAXBY, D.J. Metal organic chemistry of the geochemical cycle. **Rev. Pure Applied Chemistry**, v.19, p.131-50, 1969. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/102.100.100/321748?index=1>>.

SHELL. **The Shell bitumen handbook**. 5. ed. Cambridge, 2003. ISBN: 0-7277-3220-X.

SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO, E. C. P. do; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, abr. 2003. DOI: 10.1590/S0102-311X2003000200035.

SOUZA, M. M. **Carga de poluição difusa em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

TOWNSAND, T.G.; JANG, Y.; THURN, L. G. Simulation of construction and demolition waste leachate. **Journal of Environmental Engineering**, vol. 125, no. 11. 1999. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:11(1071)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC). **Separação da Panacetina – Extração Sólido-Líquido**. Departamento de química – UFSC. 2019. Disponível em <<http://www.qmc.ufsc.br/organica/exp7/solido.html>>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ground-Water and Leachate Treatment Systems**. Washington D.C: 1995. Disponível em: <nepis.epa.gov>Exe>ZyPURL>.

_____. **Clean Water Act**. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Boston, 2006.

_____. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, Atlanta, Georgia, 2008.

_____. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — EPA fact sheet**. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development; 2008.

_____. **Environmental Protection Agency (EPA) Decontamination Research and Development Conference**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2010.

WECKWERTH, G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). **Atmospheric Environment**. 2001. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00234-5.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B. & WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. **Environmental Pollution**, 189: 98-110, 2014. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.02.025.

WILLIAMS, B. A.; COPELAND, ROSS, T. C. Asphalt Pavement Industry Survey on Recycled Materials and Warm-Mix Asphalt Usage: 2017. 8th Annual Survey. **National Asphalt Pavement Association (NAPA)**. Lanham, MD, 2018. 46 p. Disponível em: < http://collaborativeaggregates.com/wp-content/uploads/2018/07/NAPA_RAP-RAS-WMA_Survey_2017.pdf>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Air quality guidelines for Europe**. Regional Publications, European Series, No. 91. 2 ed. 2000.

_____. **Manganese**. In: Air Quality Guidelines. Copenhagen; 2001.

_____. **Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. In Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1998.

_____. **Guidelines for indoor air quality: selected pollutants**. World Health Organization, Copenhagen, 2010. 484 p.

_____. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first Addendum**. World Health Organization, 2017. 541 p.

ZANELLO, S. **Metais e HPAs em matrizes ambientais ao longo do trecho rodoviário entre Curitiba e Ponta Grossa/PR**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos, SP: RiMa, 2008. ISBN: 9788576561361.

ZEREINI, F.; WISEMAN, C.L.S. & PUTTMANN, W. Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. **Environmental Science & Technology**, 41:451–6, 2007. DOI: 10.1021/es061453s.

ZHANG, J.; WANG, J.; HUA, P.; KREBS, P. The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment. **Science of the Total Environment**, 505: 90–101, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.091.

ZHU, J., WU, S., ZHONG, J., WANG, D. Investigation of asphalt mixture containing demolition waste obtained from earthquake-damaged buildings. **Construction and Building Materials**, 29, p. 466–475, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.09.023.

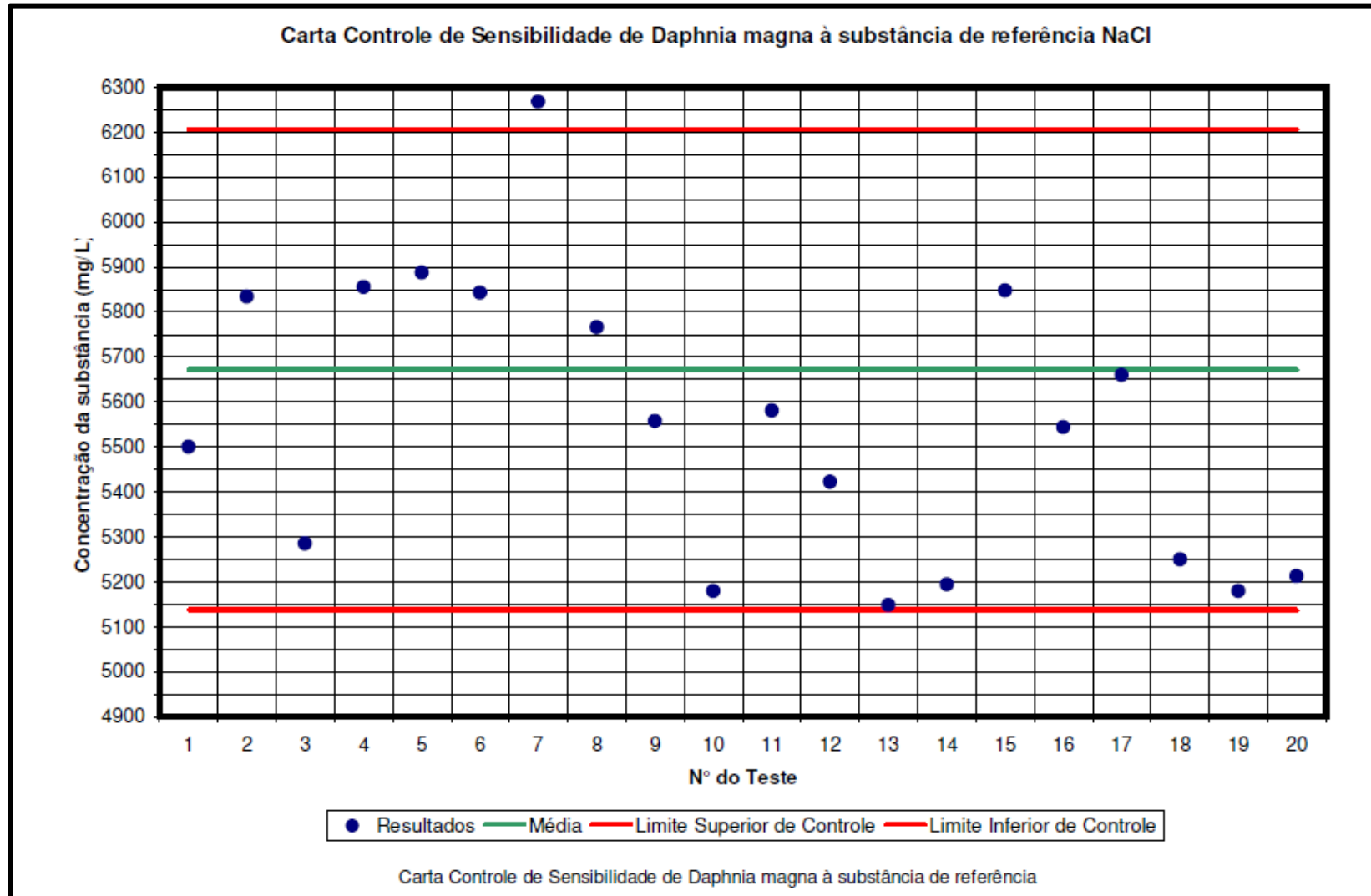
ANEXO A - Carta Controle de Sensibilidade *Daphnia magna*

Tabela Controle de Testes de Sensibilidade com Daphnia magna

Nº Teste	Data	Concentração			
1	10/01/2018	5500			
2	17/01/2018	5834			
3	24/01/2018	5285			
4	30/01/2018	5856			
5	07/02/2018	5888			
6	28/02/2018	5843			
7	03/04/2018	6268			
8	27/04/2018	5766			
9	27/06/2018	5558			
10	26/07/2018	5180			
11	04/09/2018	5581			
12	28/09/2018	5422			
13	25/10/2018	5148			
14	06/11/2018	5194			
15	29/11/2018	5848			
16	17/01/2019	5544			
17	31/01/2019	5660			
18	07/02/2019	5250			
19	15/02/2019	5180			
20	01/03/2019	5213			
Média		5672,600	mg/L		
Desvio Padrão		267,445	mg/L		
Desvio P* 2		534,890	mg/L		
Média+2Desvios		6207,490	mg/L		
Média - 2 Desvios		5137,710	mg/L		
Coefficiente de Variação		5%			

Carta Controle de Sensibilidade de Daphnia magna à substância de referência

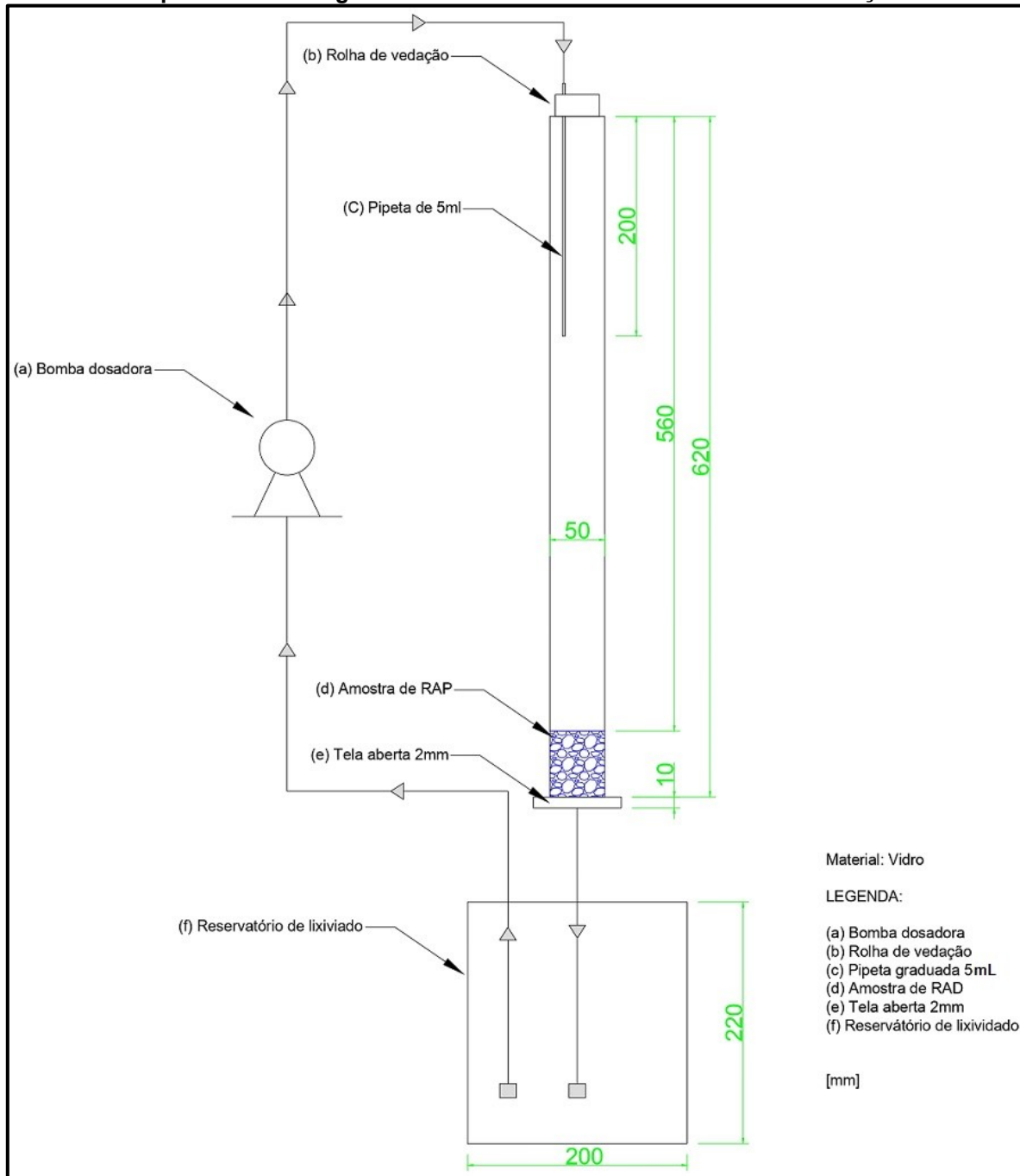
Fonte: Autoria Própria (2019).



Fonte: Autoria Própria (2019).

**APÊNDICE A - Esquema de montagem e detalhes construtivos da coluna de
lixiviação**

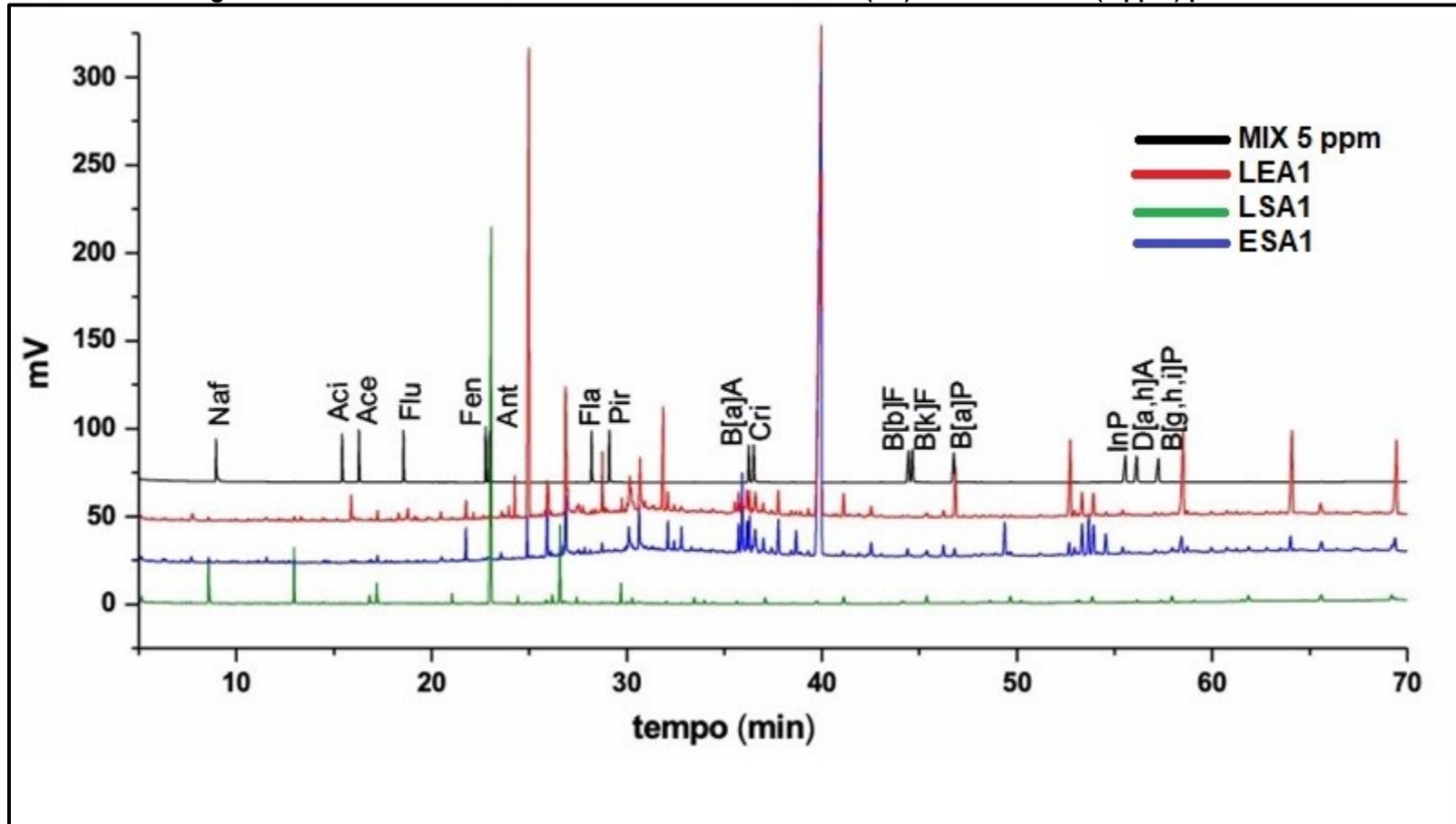
Esquema de montagem e detalhes construtivos da coluna de lixiviação



Fonte: Autoria própria (2019).

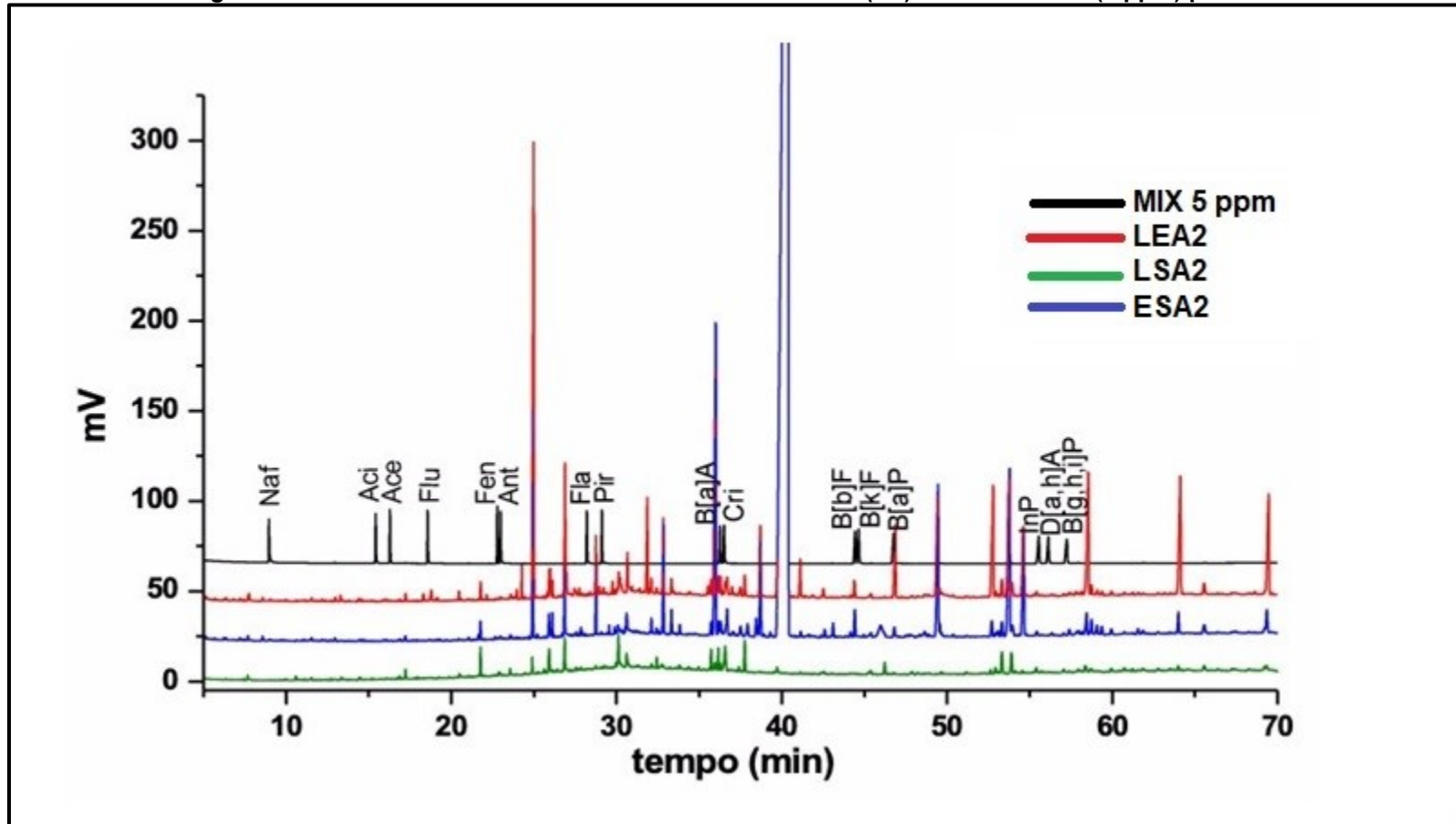
APÊNDICE B - Cromatogramas das amostras de lixiviado (Escoamento e *Shaker*), extrato solubilizado e *MIX* de HPAs (5 ppm) para referência

Cromatogramas de lixiviados e extrato solubilizado da amostra 1 (A1) e MIX de HPAs (5 ppm) para referência



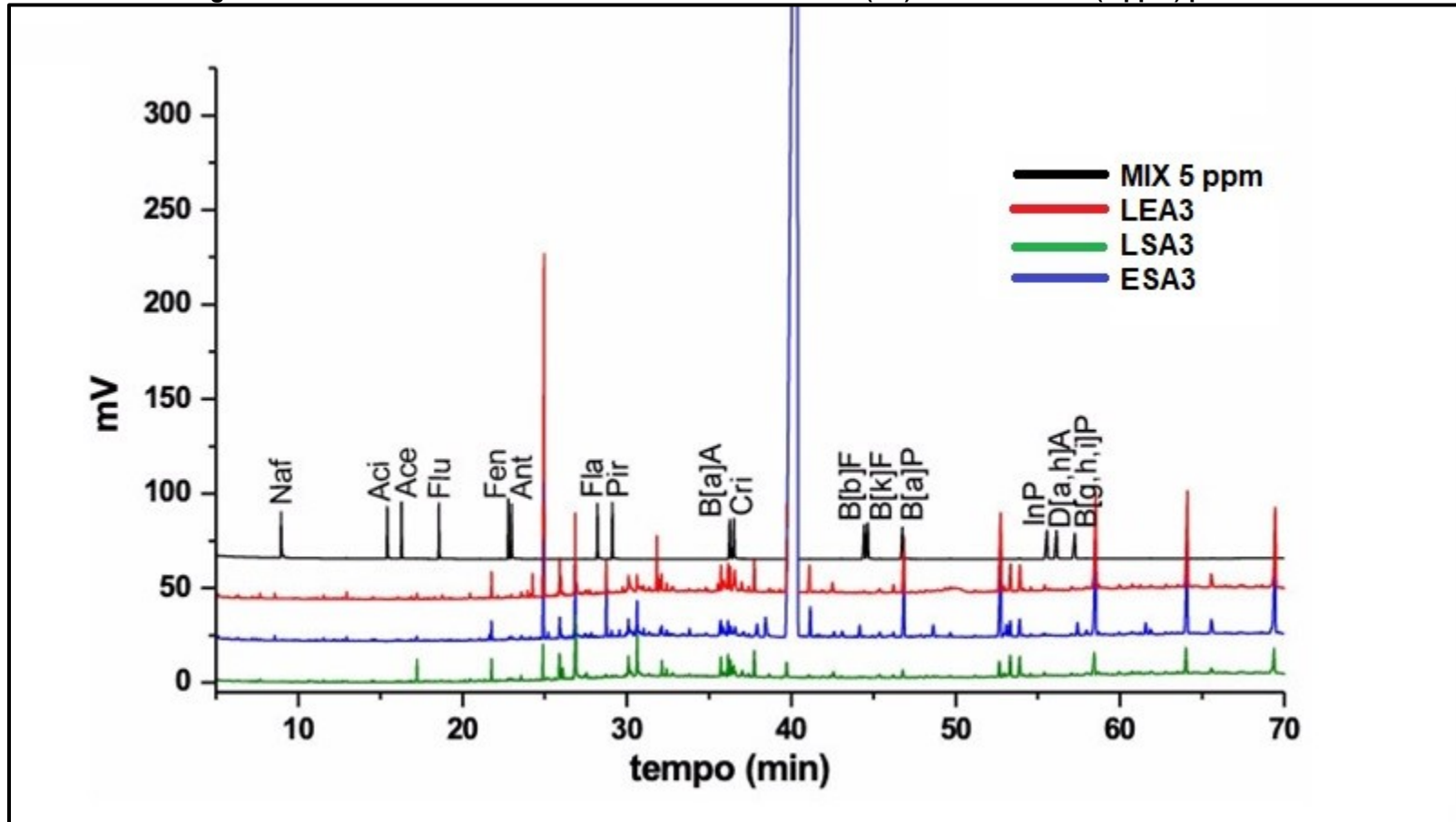
Dados: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019)

Cromatogramas de lixiviados e extrato solubilizado da amostra 2 (A2) e MIX de HPAs (5 ppm) para referência



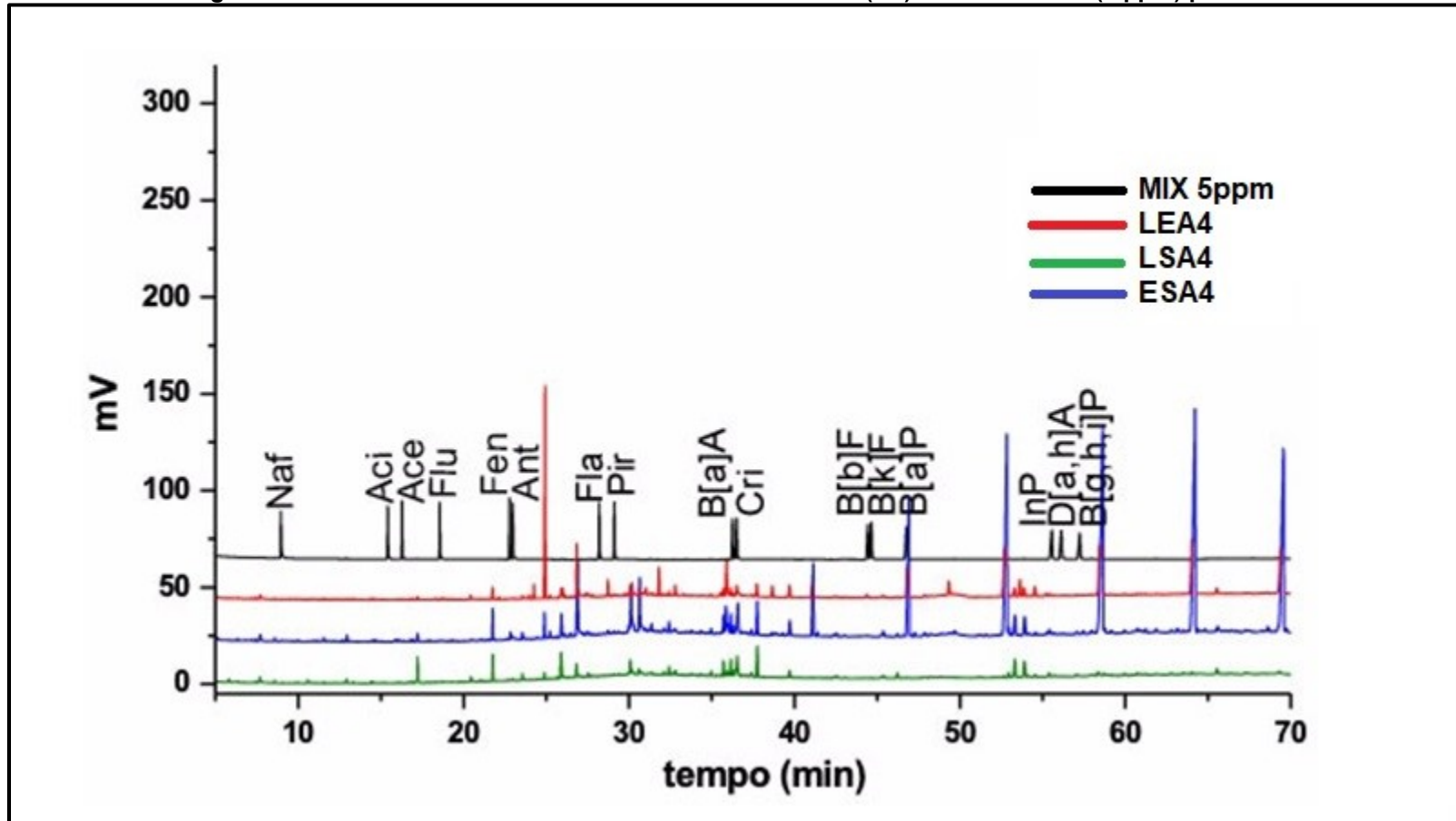
Dados: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019)

Cromatogramas de lixiviados e extrato solubilizado da amostra 3 (A3) e MIX de HPAs (5 ppm) para referência



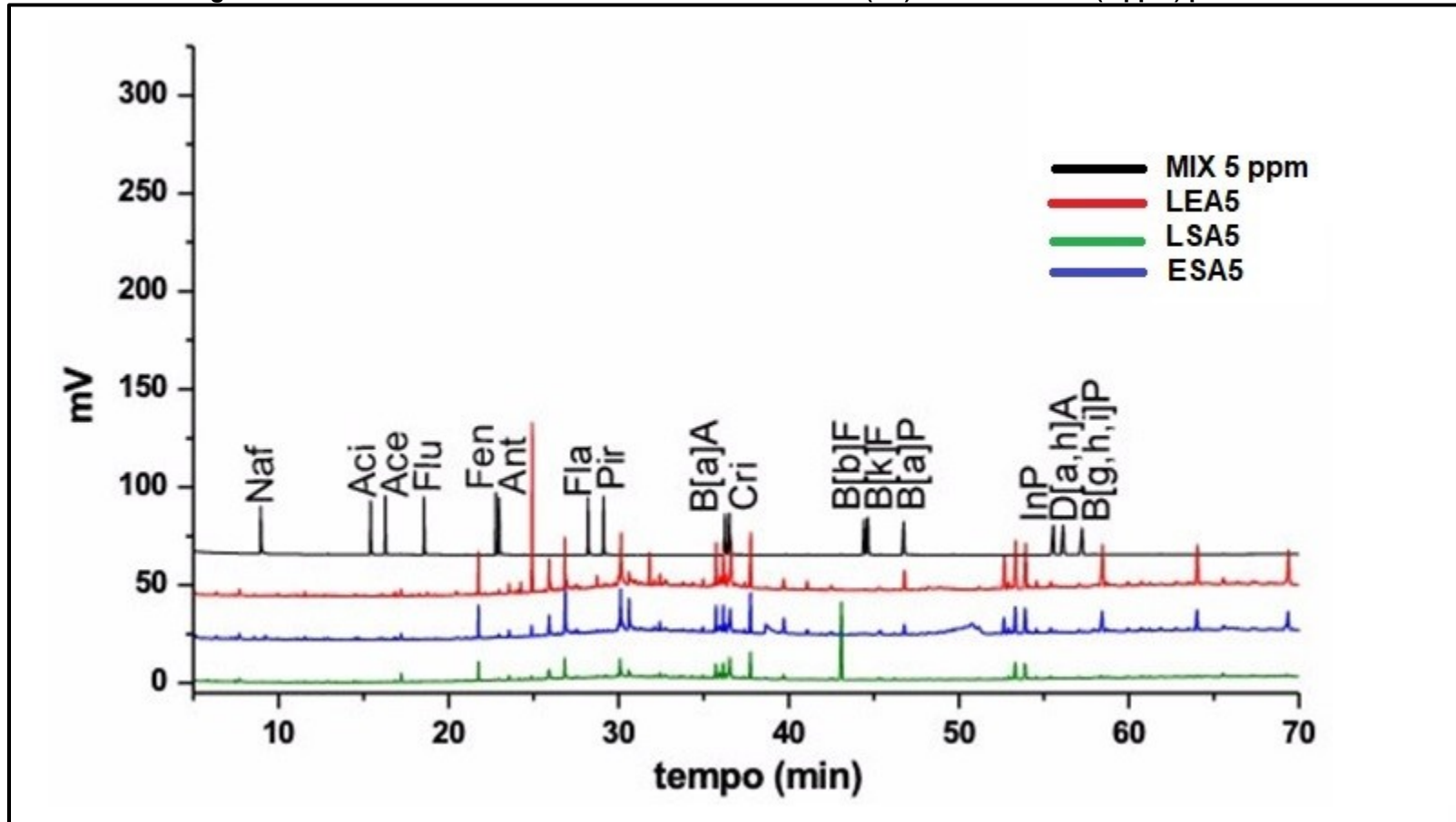
Dados: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019)

Cromatogramas de lixiviados e extrato solubilizado da amostra 4 (A4) e MIX de HPAs (5 ppm) para referência



Dados: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019)

Cromatogramas de lixiviados e extrato solubilizado da amostra 5 (A5) e MIX de HPAs (5 ppm) para referência



Dados: LE: Lixiviação por escoamento; LS: Lixiviação por *Shaker*; ES: Extrato solubilizado. Fonte: Autoria própria (2019)