

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

LUIZ HENRIQUE VIEIRA LIMA

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE METAIS PESADOS E AVALIAÇÃO
DE RISCO À SAÚDE HUMANA NA CIDADE DO RECIFE AVALIADOS
POR MUSGOS E EXPOSIÇÃO À POEIRA DE ASFALTO**

RECIFE

2019

Luiz Henrique Vieira Lima
Engenheiro Agrônomo

Deposição atmosférica de metais pesados e avaliação de risco à saúde humana na cidade do Recife avaliados por musgos e exposição à poeira do asfalto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo

Orientador: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Caroline Miranda Biondi

Coorientador: Dr. Fernando Bruno Vieira da Silva

Recife
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

L732d Lima, Luiz Henrique Vieira

Deposição atmosférica de metais pesados e avaliação de risco à saúde humana na cidade do Recife avaliados por musgos e exposição à poeira de asfalto / Luiz Henrique Vieira Lima. – 2019.

59 f. : il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.

Coorientadoras: Caroline Miranda Biondi ; Fernando Bruno Vieira da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2019.

Inclui referências.

1. Poluição urbana 2. Poeira 3. Metais pesados I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orient. II. Biondi, Caroline Miranda, coorient. III. Silva, Fernando Bruno Vieira da, coorient. IV. Título

CDD 631.4

LUIZ HENRIQUE VIEIRA LIMA

Deposição atmosférica de metais pesados e avaliação de risco à saúde humana na cidade do Recife avaliados por musgos e exposição à poeira do asfalto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 18 de fevereiro de 2019

Prof Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Caroline Miranda Biondi
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dra. Paula Renata Muniz Araújo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e força para conquistar meus objetivos e buscar novos desafios.

Ao meu orientador e “espelho” profissional prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pelos ensinamentos, conselhos, oportunidades, confiança e respeito durante todos os nossos anos de convívio.

Ao Dr. Fernando Bruno Vieira da Silva, por ser um dos meus mentores e principais responsáveis pelo meu crescimento profissional.

A prof^ª. Dr^ª. Caroline Miranda Biondi, a Dr^ª. Paula Renata Muniz Araújo e ao Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva por todas as contribuições durante a formação deste trabalho.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco, por me proporcionar um ensino superior de qualidade.

A FACEPE, pela concessão da bolsa.

Aos integrantes do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos, pelos bons momentos de convívio e aprendizado, em especial ao meu amigo Frank, por toda lealdade.

A Dr^ª Josângela do Carmo Trezena de Araújo, pelo apoio diário.

Aos professores e colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo por todos os ensinamentos, em especial, a Felipe Cury Fracetto, pelo método estimulante e provocativo das aulas gerando grandes debates.

A Socorro Santana, pelos momentos de ajuda e serenidade.

Aos meus amigos de pós-graduação, pelos momentos de risadas e aprendizados. Especialmente a Marilya Sousa, por todo apoio e companheirismo.

A toda minha família, em especial aos meus pais, por todo amor, carinho, compreensão e esforços diários que me auxiliaram a chegar até aqui.

A minha irmã Maria Eduarda, por ser a maior incentivadora do meu sonho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

“Se você não for cuidadoso, os jornais farão você odiar as pessoas que estão sendo oprimidas, e amar os opressores”.

Malcolm X

Deposição atmosférica de metais pesados e avaliação de risco à saúde humana na cidade do Recife avaliados por musgos e exposição à poeira do asfalto

RESUMO

A emissão veicular é uma das principais fontes de metais pesados no meio urbano, decorrente do desgaste de peças e produtos automotivos e da queima de combustíveis fósseis que liberam resíduos para a atmosfera e podem ser depositados no asfalto na forma de poeira. O acúmulo de metais na poeira pode oferecer riscos à saúde humana devido ao contato direto com a população exposta principalmente pela via de ingestão. Nesse sentido, o estudo teve como objetivos (1) Biomonitorar a deposição atmosférica de bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn) pelo uso de musgos, (2) avaliar os teores totais e bioacessíveis destes metais em amostras de poeiras de asfalto da cidade do Recife e (3) estimar os riscos à saúde de crianças e adultos expostos a este material. A área do estudo compreendeu 13 vias urbanas recifenses com diferentes fluxos veiculares. Vinte e cinco amostras compostas de musgo e trinta e nove amostras compostas de poeira foram coletadas pelas vias. As amostras de musgo foram retiradas de troncos de espécies arbóreas e as de poeira foram obtidas pela varredura de 1 m² do asfalto. Os teores totais de metais foram extraídos por digestão total do musgo e poeira. A bioacessibilidade gastrointestinal baseou-se no teste de extração de base fisiológica. Os teores totais e bioacessíveis foram determinados por ICP-OES. Os teores totais dos metais no musgo apresentaram a seguinte ordem decrescente (em mg kg⁻¹): Fe > Zn > Ba > Mn > Sr > Cu > Cr > Pb > V > Ni > Sb > Cd. Os teores totais dos metais na poeira foram inferiores ou semelhantes aos valores relatados em outras cidades do mundo e apresentaram a seguinte ordem decrescente (em mg kg⁻¹): Fe > Ba > Mn > Sr > Zn > Cu > Cr > Pb > V > Ni > Cd > Sb. Os teores bioacessíveis de todos os metais foram maiores na fase gástrica, sendo esta suficiente para a obtenção da bioacessibilidade dos metais na poeira. Os riscos carcinogênicos e não-carcinogênicos reduziram com o uso dos teores bioacessíveis e foram superiores para as crianças em relação aos adultos, porém foram classificados como aceitáveis para todos os metais em todas as vias de exposição. As vias de maior fluxo veicular apresentaram as maiores deposições atmosféricas de metais indicando forte relação do tráfego com a qualidade do ar do Recife. As poeiras urbanas da cidade do Recife não apresentam riscos significativos à saúde da população. Porém, as concentrações dos metais devem ser monitoradas para prevenir a elevação dos riscos.

Palavras-chave: Bioacessibilidade. Biomonitoradores. Elementos-traço. Emissão veicular. Material particulado. Toxicidade.

Atmospheric deposition of heavy metals and evaluation of risk to human health in the city of Recife evaluated by mosses and exposure to asphalt dust

ABSTRACT

Vehicular emissions are one of the main sources of heavy metals in urban areas due to the wear of automotive parts and products and the burning of fossil fuels that release waste into the atmosphere and can be deposited on the asphalt in the form of dust. The accumulation of metals in the dust can pose risks to human health due to direct contact with the population exposed mainly by the route of ingestion. In this sense, the study had as objectives (1) Biomonitoring the atmospheric deposition of barium, cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni) and zinc (Zn) by the use of mosses, (2) to evaluate the total and bioaccessible contents of these metals in samples of asphalt dust of the city of Recife and (3) to estimate the health risks of children and adults exposed to this material. The study area comprised 13 Recife urban streets with different traffic flows. Twenty - five samples composed of moss and thirty - nine samples composed of dust were collected by the routes. Moss samples were taken from trunks of tree species and dust samples were obtained by scanning 1 m² of asphalt. The total metals contents were extracted by total digestion of the moss and dust. Gastrointestinal bioaccessibility was based on the physiological basis extraction test. Total and bioaccessible contents were determined by ICP-OES. The total contents of the metals in the moss presented the following decreasing order (mg kg⁻¹): Fe > Zn > Ba > Mn > Sr > Cu > Cr > Pb > V > Ni > Sb > Cd. (mg kg⁻¹): Fe > Ba > Mn > Sr > Zn > Cu > Cr > Pb > V > Ni > Cd > Sb . The bioaccessible contents of all metals were higher in the gastric phase, being this enough to obtain the bioaccessibility of the metals in the dust. Carcinogenic and non-carcinogenic risks were reduced by the use of bioaccessible levels and were higher for children than for adults, but were classified as acceptable for all metals in all routes of exposure. The higher vehicular flow showed the highest atmospheric deposition of metals indicating a strong traffic relation with Recife air quality. The urban dusts of the city of Recife do not present significant risks to the health of the population. However, concentrations of metals should be monitored to prevent increased risk.

Keywords: Bioaccessibility. Biomonitoring. Trace elements. Vehicle emission. Particulate matter. Toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Área de estudo e localização dos pontos amostrais de poeira e musgo (a). Esquema representativo da amostragem da poeira de asfalto (b). Esquema representativo da amostragem do musgo (c). 29
- Figura 2.** Teores médios de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn nos musgos em relação ao fluxo veicular da cidade do Recife 36
- Figura 3.** Mapa de calor mostrando concentrações médias e desvios padrões (mg kg^{-1}) dos metais nas poeiras das diferentes vias estudadas (a) e índice de poluição do metal (IPM) em relação aos fluxos veiculares (b) 39
- Figura 4.** Bioacessibilidade gástrica e gastrointestinal de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn pelo método PBET em relação ao gradiente de fluxo veicular das vias estudadas. 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação e fluxo veicular (veículos dia ⁻¹) das vias urbanas avaliadas no presente estudo.....	29
Tabela 2. Identificação e valores dos parâmetros para modelagem da avaliação de risco à saúde humana	32
Tabela 3. Doses de referência e fatores de inclinação para elementos não carcinogênicos e carcinogênicos	33
Tabela 4. Estatística descritiva das concentrações de metais em amostras de musgo da cidade do Recife.....	34
Tabela 5. Comparação das concentrações medianas de metais em musgos do Recife com outras regiões do mundo	34
Tabela 6. Estatística descritiva das concentrações dos metais em poeira de asfalto na cidade do Recife e Valores de Referência de Qualidade do Solo para o estado de Pernambuco	37
Tabela 7. Estatística descritiva dos teores bioacessíveis gástricos e gastrointestinais dos metais em poeira de asfalto da cidade do Recife	42
Tabela 8. Avaliação do risco carcinogênico e não-carcinogênico à saúde de crianças e adultos expostos a metais contidos em poeira de asfalto na cidade do Recife	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Hipótese.....	20
1.2 Objetivo geral.....	20
1.3 Objetivos específicos.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Metais pesados no ambiente.....	21
2.2 Fontes de metais no cenário urbano.....	21
2.3 Toxicidade dos metais e avaliação de risco à saúde humana.....	22
2.4 Bioacessibilidade de metais pesados.....	24
2.5 Poeira de asfalto nos centros urbanos.....	25
2.6 Musgos como biomonitores de metais pesados na atmosfera.....	26
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1. Área de estudo e amostragem dos musgos e poeira de asfalto.....	28
3.2. Digestão total dos metais no musgo.....	30
3.3. Digestão total e bioacessibilidade gastrointestinal dos metais na poeira.....	30
3.4. Índice de poluição do metal.....	31
3.5. Determinação dos metais e controle de qualidade.....	31
3.6. Avaliação de risco à saúde humana.....	31
3.7. Análises estatísticas.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Metais pesados nos musgos e influência do fluxo veicular na deposição atmosférica.....	33
4.2 Metais pesados na poeira de asfalto.....	37
4.3 Influência do fluxo veicular nos teores dos metais.....	39
4.4 Teores bioacessíveis e relação do tráfego com a bioacessibilidade.....	41
4.5 Avaliação da exposição e caracterização do risco.....	45
5. CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A intensa urbanização e o acelerado crescimento populacional ameaçam a qualidade ambiental das cidades. Os centros urbanos apresentam maiores taxas de degradação do ambiente pela alta demanda energética e de infraestrutura. As fontes de contaminação concentram-se em áreas urbanas devido à variedade das ações humanas. Dentre os contaminantes, os metais pesados se destacam pelos efeitos negativos potenciais aos seres vivos.

O aporte de metais pesados é causado, principalmente, por atividades antrópicas, sendo a emissão veicular considerada uma das principais fontes de contaminação do meio urbano. O aumento das frotas veiculares acentua a degradação do ambiente devido à liberação de resíduos. Elementos como antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn), níquel (Ni), vanádio (V) e zinco (Zn) estão presentes em peças e produtos utilizados nos automóveis. Estes contaminantes são liberados por meio de partículas do escapamento e do desgaste dos veículos, podendo ser depositados no asfalto na forma de poeira. A poeira de asfalto é resultante do acúmulo de materiais orgânicos e inorgânicos e pode ser facilmente ressuspensa pelo fluxo veicular e ação do vento, tornando-se uma fonte de contaminação atmosférica.

A presença de metais na atmosfera pode ser determinada pelo uso do biomonitoramento. O biomonitoramento trata-se da utilização de organismos para quantificar teores de contaminantes no ambiente e é considerado um método mais econômico e sensível que o uso de equipamentos convencionais. Um dos organismos mais utilizados são os musgos devido suas características fisiológicas que os tornam acumuladores passivos de metais. Os musgos auxiliam no entendimento da deposição atmosférica e por isso podem estar relacionados com o material particulado que após depositado no asfalto se concentra como poeira.

A proximidade dos humanos com este material é preocupante devido ao potencial tóxico e acumulativo dos metais presentes. A exposição prolongada a estes contaminantes pode provocar danos crônicos como distúrbios em órgãos internos, infertilidade, doenças respiratórias e até mesmo câncer. Por isso, avaliações de risco à saúde humana são realizadas para entender os riscos oferecidos pela exposição a metais contidos na poeira de asfalto. Os modelos de avaliação utilizam parâmetros que consideram a toxicidade dos metais e a exposição dos humanos. As avaliações simulam efeitos prejudiciais aos humanos e fornecem respostas que auxiliam em tomadas de decisões governamentais.

Os seres humanos são expostos a contaminantes por três principais rotas: ingestão, inalação e contato dérmico das partículas. A ingestão de partículas sólidas é considerada a principal via de exposição de partículas sólidas, porém apenas uma fração do metal ingerido é assimilado pelo organismo. Dessa forma, testes de bioacessibilidade são utilizados para simular o trato gastrointestinal humano e avaliar a fração solúvel do elemento no organismo. O uso dos teores bioacessíveis em avaliações de risco refina o modelo e evita a superestimação de valores. Nesse sentido, a avaliação de risco à saúde e o uso de musgos como biomonitores da qualidade do ar são ferramentas importantes para o gerenciamento e monitoramento da qualidade ambiental.

1.1 Hipótese

A maior deposição atmosférica de metais pesados ocorre nas vias urbanas do Recife de maior fluxo veicular e oferecem riscos inaceitáveis à saúde humana pela exposição desta a poeiras de asfalto.

1.2 Objetivo geral

Biomonitorar a deposição atmosférica de metais pesados pelo uso de musgos e avaliar seus teores totais e bioacessíveis nas poeiras de asfalto coletadas em vias da cidade do Recife com diferentes fluxos veiculares, visando estimar o potencial risco à saúde humana.

1.3 Objetivos específicos

Determinar os teores totais e bioacessíveis de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V e Zn em poeiras de asfalto visando avaliar a influência do tráfego nos teores e o impacto destes elementos sobre os riscos à saúde da população urbana.

Determinar os teores totais de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V e Zn em musgos visando avaliar a deposição atmosférica dos metais e sua relação com o fluxo veicular das vias;

Estimar os riscos carcinogênicos e não-carcinogênicos em adultos e crianças expostas à poeira de asfalto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados no ambiente

A intensificação do desenvolvimento econômico e o crescimento populacional acelerado têm acentuado o aporte de contaminantes no ambiente. Dentre os contaminantes, os metais pesados possuem destaque por suas propriedades acumulativas e potenciais efeitos tóxicos (ATSDR, 2017). Alguns metais são elementos essenciais para humanos, plantas e animais enquanto outros são tóxicos mesmo em baixas concentrações. Termos como elementos-traço e elementos potencialmente tóxicos também são utilizados para englobar o conjunto de metais e metalóides que estão associados com contaminação, poluição ambiental e toxicidade aos seres vivos (LAJAYER; GHORBANPOUR; NIKABADI, 2017).

Metais pesados podem ser adicionados ao ambiente por meio de processos naturais ou antrópicos. Dentre as fontes naturais destacam-se as partículas vulcanogênicas, aerossóis marinhos, incêndios florestais e o intemperismo de minerais (EDELSTEIN; BEN-HUR, 2018). Quanto às fontes antrópicas, o uso de insumos agrícolas, a queima de combustíveis fósseis, as emissões e os resíduos industriais e as atividades de mineração e fundição são os principais fornecedores de metais para o ambiente (GUPTA; KHAN; SANTRA, 2010; WAN et al., 2016; NASTASE et al., 2018). Essa contaminação potencial pode afetar adversamente a saúde da fauna e da flora, prejudicando o equilíbrio dos ecossistemas (PIERZYNSKY; SIMS; VANCE, 2015).

Os metais podem ser transportados por longas distâncias pela ação do vento e movimento da água; uma vez depositados no solo, podem entrar na cadeia trófica, provocando bioacumulação e biomagnificação (MAHURPAWAR, 2015; RAMACHANDRA et al., 2018). Dos compartimentos ambientais, o solo é o mais afetado por ser um receptor preferencial de grande quantidade de resíduos e pela capacidade de adsorção de contaminantes. Elementos como Pb, por exemplo, podem apresentar tempo de residência no solo superior a 1000 anos (ALLOWAY et al., 2013).

2.2 Fontes de metais no cenário urbano

A urbanização é um processo de expansão socioeconômica que inclui o crescimento populacional, aumento da industrialização e demanda energética, acarretando na degradação dos recursos naturais e tornando-se uma ameaça para a sustentabilidade do ambiente (MEILLERE et al., 2016; YUAN et al., 2018). Nas últimas três décadas, a população urbana mundial aumentou aproximadamente 50% (WHO, 2017). O modo de consumo dos seres

humanos gera uma grande quantidade de resíduos, agravando a contaminação ambiental. As fontes de contaminação são classificadas em antrópicas ou naturais, de acordo com sua ocorrência; móveis ou estacionárias, pela forma de emissão, e pontuais ou difusas, pela identificação do ponto de descarga (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011).

No meio urbano, as fontes naturais apresentam efeitos ambientais geralmente pouco significativos, por serem fenômenos transitórios e ocasionais. Por outro lado, as fontes antrópicas predominam por estarem no centro de atividades políticas e econômicas, concentrando a maior parte das ações humanas (LIN; ZHU, 2018). As principais fontes de metais no cenário urbano são as emissões veiculares e industriais, corrosão de estruturas metálicas, fertilizantes e compostos usados em jardins, incêndios e materiais de pintura (ALLOWAY, 2013). As áreas mais afetadas são as que sofreram processos de urbanização intensificados, apresentando taxas populacionais e de atividades antrópicas altas (WANG et al., 2018). Os grandes centros urbanos de países em desenvolvimento possuem outro fator problemático: a ausência ou ineficiência de fiscalização ambiental, o que facilita a ocorrência de atividades ilegais. Arsênio, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn são alguns contaminantes característicos do meio urbano (ALLOWAY, 2013).

A emissão veicular é uma grande fonte de aporte dos metais na área urbana. Elementos como Ba, Cr, Pb, V e Zn são utilizados como aditivos em óleos lubrificantes e podem ser liberados durante o processo de combustão. Ba e Zn também estão presentes na borracha dos pneus. O desgaste da pintura pode depositar Ba, Cd, Cr, Mn, Pb e Sr utilizados durante o processo de pigmentação dos automóveis. As baterias automotivas contêm quantidades de Cd, Ni, Zn, e principalmente, Pb. O Sb é um dos principais constituintes das pastilhas de freio. O Ni também é utilizado para revestir partes dos veículos como a jante dos pneus e componentes do motor. O desgaste das ligas metálicas e as emissões pelo escapamento são outras formas de aporte dos metais pelos veículos (SILVEIRA et al., 2010; FUJIWARA et al., 2011; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011; OKORIE; ENTWISTLE; DEAN, 2012). Por isso, o crescimento da frota veicular representa uma ameaça à qualidade do ambiente e saúde humana.

2.3 Toxicidade dos metais e avaliação de risco à saúde humana

A Agência de Registros de Substâncias Tóxicas e de Doenças dos EUA (ATSDR) possui uma lista de substâncias prioritárias que é utilizada em vários países para estudos de avaliação de risco e na qual os metais pesados ocupam posições de destaque. O ranking é baseado na frequência da ocorrência, perfil toxicológico e potencial da exposição humana aos compostos (ATSDR, 2017). A toxicidade dos metais deve-se à capacidade de ligação a sítios de proteínas

por meio de processos oxidativos e redutivos, além de deslocar outros elementos e provocar um mau funcionamento das células (JAISHANKAR et al., 2014). Os potenciais efeitos da toxicidade de metais nos humanos variam de alergias a câncer. Estudos indicam danos ao sistema neurológico e endócrino (SKERFVING et al., 2015; VIGNERI et al., 2017), efeitos teratogênicos (LI et al., 2018), redução da qualidade do sêmen (LI et al., 2015), úlceras estomacais (QUIROZ et al., 2013), doenças infecciosas respiratórias (NHUNG et al., 2018), problemas cardiovasculares (WANG et al., 2018) e diversos tipos de câncer (SHAHADIN et al., 2018).

Nesse sentido, avaliações de risco à saúde podem estimar os danos a um organismo pela sua exposição a metais pesados. A avaliação de risco é composta por quatro etapas: identificação do perigo (etapa qualitativa para identificar os agentes potenciais de danos à saúde); avaliação da dose-resposta (avalia quantitativamente a relação entre a dose do contaminante e os efeitos adversos à saúde do organismo exposto); avaliação da exposição (estima a exposição dos organismos às ações dos agentes, considerando frequência, duração e vias de exposição) e caracterização do risco (descrições quantitativas e qualitativas sobre os danos esperados à saúde) (USEPA, 1989; BOURGEOIS; JOHNSON; HARBISON, 2017).

Os metais podem causar efeitos carcinogênico ou não-carcinogênico (dano que não seja câncer ou provoque mutagenicidade). Para fins regulatórios, os riscos são classificados em aceitáveis ou inaceitáveis (USEPA, 2007). A caracterização do risco é baseada na quantidade de indivíduos possivelmente afetados em uma população e, a partir dela, tomadas de decisões podem ser realizadas para seu gerenciamento (HU et al., 2012). As estimativas de risco utilizam parâmetros que consideram a toxicidade do metal e a exposição dos humanos a este. Todos os modelos de avaliação apresentam incertezas inerentes ao risco, por isso, a padronização de parâmetros deve ser evitada, visto que os organismos alvos possuem comportamentos e características distintas, tornando-os mais ou menos susceptíveis aos efeitos, ou seja, os cenários de exposição variam (ZIO, 2018).

As crianças são abordadas com mais frequência nos estudos de risco à saúde por serem organismos mais suscetíveis à ingestão de partículas em relação aos adultos pelo comportamento de mãos à boca, sucção de dedos e menor peso corpóreo (OKORIE; ENTWISTLE; DEAN, 2012). Entre solo, sedimento e poeira, a última representa maior risco potencial à saúde por apresentar menor tamanho de partículas, e conseqüentemente, maiores teores de metais, além da maior facilidade de ingestão (IKEGAMI et al., 2014). Um estudo realizado em Dhaka, maior metrópole de Bangladesh, apresentou riscos não-carcinogênicos para crianças acima do limite seguro pela ingestão de Cr contido na poeira urbana (RAHMAN

et al., 2019). Tang et al. (2017) também relataram riscos não-carcinogênicos inaceitáveis em Huainan considerando a exposição múltipla aos metais presentes na poeira. Dessa forma, a avaliação de risco à saúde objetiva apresentar informações sobre a probabilidade e/ou risco de efeitos à saúde humana, auxiliando na compreensão dos fatores envolvidos e dando base para tomadas de decisões políticas.

2.4 Bioacessibilidade de metais pesados

A ingestão de partículas sólidas é considerada a via de exposição mais significativa para os humanos. No entanto, apenas uma fração do metal ingerido pode ser absorvida pelo organismo. Testes de bioacessibilidade são análises *in vitro* que simulam o trato gastrointestinal humano e podem ser correlacionados com a biodisponibilidade (FINK; KUKEC; ERZEN, 2015). A biodisponibilidade oral corresponde a concentração do metal que atinge a circulação sanguínea a partir do trato gastrointestinal (USEPA, 2017). Apesar de ser mais precisa, trata-se de uma análise *in vivo*, apresentando dispendiosos custos, longo período de tempo e limitações éticas devido ao uso de animais nos testes (DARKO et al., 2017).

A bioacessibilidade avalia a fração solúvel do metal no trato gastrointestinal e que pode ser acessada pelo organismo. Surgiu como um método rápido e de baixo custo para estimar a disponibilidade de elementos no organismo humano, sendo uma alternativa econômica e viável para estudos de avaliação de risco (RUBY et al., 1999; USEPA, 2017). Apesar dos benefícios da bioacessibilidade, a validação deste método é uma questão limitante, devido a necessidade de um grande banco de dados para validar os elementos de forma individual e pela utilização de animais com diferenças fisiológicas consideráveis, como bovinos, suínos, primatas e roedores (WRAGG et al., 2011). Outro problema são as variações dos teores bioacessíveis encontrados utilizando diferentes métodos de extração, como descrito por Gao et al., 2018, que relataram variações entre 8-67% para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em amostras de cosméticos femininos. Mesmo apresentando algumas limitações metodológicas, a bioacessibilidade é o método mais utilizado em estudos de avaliação de risco que consideram a ingestão de partículas como via de exposição.

Os métodos de bioacessibilidade comumente usados são: o teste de extração com base fisiológica (PBET) (RUBY et al., 1996); o método gastrointestinal *in vitro* (IVG) (RODRIGUEZ et al., 1999) e o método unificado de bioacessibilidade (UBM) (WRAGG et al., 2011). Alguns métodos simplificados também são utilizados e consistem em simular apenas a fase gástrica do sistema digestivo (LUO et al., 2012). As diferenças metodológicas estão nas concentrações e tipos dos reagentes, tempo de reação e velocidade de agitação. O PBET é

considerado um dos métodos mais precisos devido à alta consistência dos resultados e por simular as duas fases de maior bioacessibilidade do sistema digestório: estômago e intestino delgado (WU et al., 2017; YU; YANG,2019).

As soluções artificiais que simulam o ambiente digestivo englobam enzimas, aminoácidos, sais e ácidos. A absorção do metal depende de fatores como idade do organismo, conteúdo estomacal e o composto químico que o elemento se encontra (FINK et al., 2015). Estudos realizados na Índia, considerando a ingestão de poeira urbana como via de exposição, relataram uma elevação acentuada dos riscos quando utilizados os teores totais dos metais (GOPE et al., 2017; GOPE et al., 2018). Por isso, apesar da padronização de um método ser necessária, o uso dos teores bioacessíveis refinam o modelo de avaliação, evitando a superestimação dos riscos.

2.5 Poeira de asfalto nos centros urbanos

A poeira de asfalto é definida como uma mistura complexa que pode conter componentes orgânicos, partículas de solo, pelos, pólen e materiais depositados por emissões veiculares (partículas de escape de veículos, resíduos de pneus e óleos lubrificantes, desgaste de revestimento de freios), emissões industriais (usinas de energia, fábricas de metalurgia e de produtos químicos) e desgastes de construções e pavimentação (WEI; YANG, 2010; LIU et al., 2014; SURYAWANSHI et al., 2016).

Por ser resultante da deposição de diversas atividades antrópicas, a poeira de asfalto é considerada um ótimo indicador da presença de metais pesados em áreas urbanas, podendo atuar como fonte ou sumidouro destes elementos (GOPE et al., 2018). O baixo peso e tamanho reduzido das partículas facilitam sua ressuspensão por ação eólica ou movimentação de veículos, tornando este material um importante poluente atmosférico que pode oferecer riscos aos seres humanos por exposição direta ou indireta. A exposição direta ocorre por meio da ingestão e inalação das partículas, enquanto a indireta é resultante do contato dérmico (SURYAWANSHI et al., 2016; SKRBIC et al., 2018).

Diversos estudos relataram concentrações elevadas de metais pesados em poeira de asfalto, atribuídos principalmente ao intenso fluxo veicular (BUDAI; CLEMENT, 2018; MEN et al., 2018). Regiões com períodos escassos de precipitação promovem o acúmulo e emissão atmosférica da poeira devido ao menor efeito de lavagem e umedecimento do asfalto (ALVES et al., 2018). O aumento da frota veicular torna a mobilidade urbana problemática. O tráfego congestionado provoca um maior consumo de combustível e maior emissão de resíduos do escapamento, aumentando a liberação de metais no ambiente (MEN et al., 2018). O intenso

fluxo veicular somado a ações de frenagem são responsáveis pela ressuspensão do material depositado no asfalto (APEAGYEI; MICHAEL; SPENGLER, 2011). Durante períodos chuvosos, a poeira do asfalto também pode ser carregada para corpos d'água, provocando a contaminação de sedimentos e entrando na cadeia alimentar (GUNAWARDANA; EGODAWATTA; GOONETILLEKE, 2014).

Nos últimos 10 anos, a frota veicular brasileira aumentou, aproximadamente, 85%, atingindo mais de 100 milhões de veículos em circulação, tornando-se uma das maiores frotas mundiais (DENATRAN, 2018). A maior parte dos automóveis está concentrada nas metrópoles, algumas classificadas entre as cidades mais congestionadas do mundo (TOMTOM, 2016). Apesar do potencial poluidor, os estudos envolvendo poeira de asfalto no Brasil são escassos. Estudos realizados na Europa e Ásia, em áreas com fluxos veiculares muito inferiores aos de cidades brasileiras, apresentaram concentrações elevadas de metais nas poeiras (ARSLAN, 2007; LI et al., 2018). As pesquisas brasileiras recentes focam na investigação da presença de poluentes orgânicos, por serem os principais constituintes do asfalto, como avaliado por Franco et al. (2017), que investigaram as concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em poeiras de ruas nas cidades de Niterói e Rio de Janeiro.

As populações urbanas, devido ao seu cotidiano, estão constantemente expostas a poeira de asfalto. Dessa forma, avaliações de risco à saúde têm sido realizadas em cidades que apresentam intenso fluxo veicular e atividades industriais. Alguns estudos mostram limites de riscos carcinogênicos excedidos por exposição humana a metais em poeira (JAYARATHNE et al., 2018; SKRBIC et al., 2018). Portanto, o estudo da poeira de asfalto é uma ferramenta útil para determinar as concentrações, distribuição e origem de metais pesados no ambiente urbano, além de estimar os riscos oferecidos à saúde humana.

2.6 Musgos como biomonitores de metais pesados na atmosfera

A deposição de material particulado contribui significativamente com o acúmulo de metais pesados na poeira de asfalto. Dessa forma, a avaliação da qualidade atmosférica pode ser realizada por meio de diversas ferramentas, por exemplo, pelo uso de amostradores passivos, ativos e de analisadores automáticos (HAUSER; BUCKLEY; PORTER, 2015; LI et al., 2018). No entanto, estes métodos geralmente apresentam custos elevados de implantação e manutenção, uso de equipamentos específicos, além de não possibilitarem diagnósticos precoces sobre impactos provocados por concentrações atuais dos metais nos seres vivos (HARMENS et al., 2015; MELYMUK et al., 2017; MORAWSKA et al., 2018).

Nesse contexto, organismos têm sido frequentemente utilizados em estudos para detecção da presença de poluentes no ambiente. Estes organismos (parte deles ou uma comunidade deles) são chamados de bioindicadores, ou seja, são refletores da qualidade ambiental. Alguns exemplos são: micro-organismos, musgos, líquens, algas, moluscos, peixes, aves, mamíferos e algumas plantas superiores (MARKET; BREURE; ZECHMEISTER, 2003). Um bom bioindicador precisa possuir características como sensibilidade à estresses, abundância populacional, estabilidade relativa a mudanças climáticas, boa documentação taxonômica e apresentar importância econômica (HOLT; MILLER, 2010). Caso sejam utilizados para expressar os efeitos antrópicos no ambiente de forma quantitativa, estes organismos são definidos como biomonitores, os quais podem ser classificados como (i) sensíveis, quando respondem aos estresses sofrendo alterações morfológicas, fisiológicas ou genéticas, e (ii) acumuladores, quando reagem aos estresses acumulando substâncias nos seus tecidos, podendo ser utilizados para determinação das concentrações de metais no ambiente (GERDOL et al., 2014).

Os musgos têm sido um dos biomonitores mais utilizados em áreas urbanas para a avaliação da qualidade atmosférica (KLOS et al., 2018). Musgos são plantas avasculares pertencentes ao grupo das briófitas, e começaram a ser utilizados no biomonitoramento da qualidade do ar na década de 1970 em países nórdicos (LAZO et al., 2018; KAYEE; SONGPHIM; PARKPEIN, 2015). Essas plantas são consideradas excelentes biomonitores da poluição atmosférica causada por metais, devido, principalmente, ao fato de retirarem seus nutrientes da água da chuva e do depósito de material particulado transportado pelo ar (HARMENS et al., 2010). Musgos podem ser empregados no biomonitoramento passivo quando as espécies existentes no ambiente são analisadas, ou no biomonitoramento ativo, quando espécies são introduzidas na área e ficam expostas durante um período de tempo determinado sob condições controladas (BARGAGLI, 2016).

Uma rede de biomonitoramento de metais pesados por musgos foi implantada inicialmente na Suécia em 1979 e vem sendo utilizada com sucesso na Europa, como pode ser observado pelos resultados encontrados por Harmens et al. (2015) em avaliações temporais, que mostram uma redução geral das concentrações de metais pesados nos musgos europeus, o que sugere uma melhoria da qualidade do ar no continente. Portanto, a análise de musgos é um método adequado e de baixo custo para identificação de tendências espaciais da deposição de metais pesados no ambiente (THONI et al., 2011; HARMENS et al., 2007). O uso de musgos é um dos melhores métodos disponíveis para estimar a deposição atmosférica de metais pesados

no ambiente, pois, por não possuírem uma cutícula e um sistema vascular, se tornam acumuladores passivos de metais (KEMPTER et al., 2017).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de estudo e amostragem dos musgos e poeira de asfalto

A cidade do Recife é a terceira maior metrópole da região norte-nordeste do Brasil com, aproximadamente, 1,6 milhão de habitantes e densidade demográfica de 7.039 hab km². Sua economia é baseada, principalmente, no setor de serviços, com um PIB estimado em cinquenta bilhões de reais (IBGE, 2017). Segundo a classificação de Köppen, a cidade possui clima do tipo As' (tropical úmido), com temperatura e precipitação média anuais de 26°C e 2263 mm, respectivamente, e umidade relativa do ar de 78% (INMET, 2019). Nos últimos 10 anos, a frota veicular da cidade aumentou cerca de 35% atingindo 688.427 veículos em circulação, sendo considerado o 43º trânsito mais lento do mundo (DETRAN, 2018; TOMTOM, 2016).

Os locais de coleta dos musgos e poeiras de asfalto compreenderam 13 vias urbanas do Recife (Figura 1a). Esquemáticamente, a seleção das vias baseou-se em um gradiente de fluxo veicular: baixo (≤ 15000 veículos dia⁻¹), médio (> 15000 e ≤ 30000 veículos dia⁻¹) e alto (> 30000 veículos dia⁻¹) (Tabela 1). A poeira foi coletada em novembro de 2018 na condição de asfalto seco e em cada via foram coletadas três amostras compostas. A extensão das vias foi dividida em três seções e, em cada seção, foram coletadas seis amostras simples, que foram misturadas para se obter a amostra composta (Figura 1b). As amostras foram coletadas com auxílio de pincéis e pás de plástico. A poeira foi obtida pela varredura de 1 m² da superfície do asfalto, distanciado a 1 m das bordas da via. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno e transferidas para o laboratório.

Para os musgos, um total de 25 amostras compostas foi coletado em dezembro de 2018. Cada amostra composta foi obtida por homogeneização de 5 amostras simples retiradas da mesma árvore ou de árvores próximas (Figura 1c). A espécie coletada foi a *Calymperes palisotii* devido sua abundância natural no ambiente e facilidade de identificação. O procedimento foi realizado com a utilização de luvas de polietileno descartáveis para evitar possível contaminação. As amostras de musgos foram removidas de troncos de espécies arbóreas com o auxílio de espátulas de alumínio a uma altura mínima de 1,5 m do solo, armazenadas em sacos plásticos e transferidas para o laboratório.

Tabela 1. Identificação e fluxo veicular (veículos dia⁻¹) das vias urbanas avaliadas no presente estudo

Via urbana	Sigla	Fluxo veicular ¹
Avenida Marechal Mascarenhas de Moraes	V1	48500
Avenida Governador Agamenon Magalhães	V2	45910
Avenida Recife	V3	33020
Avenida Boa Viagem	V4	32625
Avenida Engenheiro Domingos Ferreira	V5	30988
Avenida Caxangá	V6	30000
Avenida Engenheiro Abdias de Carvalho	V7	26396
Avenida Engenheiro Antônio de Góes	V8	20909
Avenida Norte	V9	15335
Avenida Cruz Cabugá	V10	13935
Avenida Dezssete de Agosto	V11	12646
Avenida Conde da Boa Vista	V12	5527
Transrural	V13	< 500

¹ Autarquia de Trânsito e Transporte Urbano do Recife (CTTU) 2018.

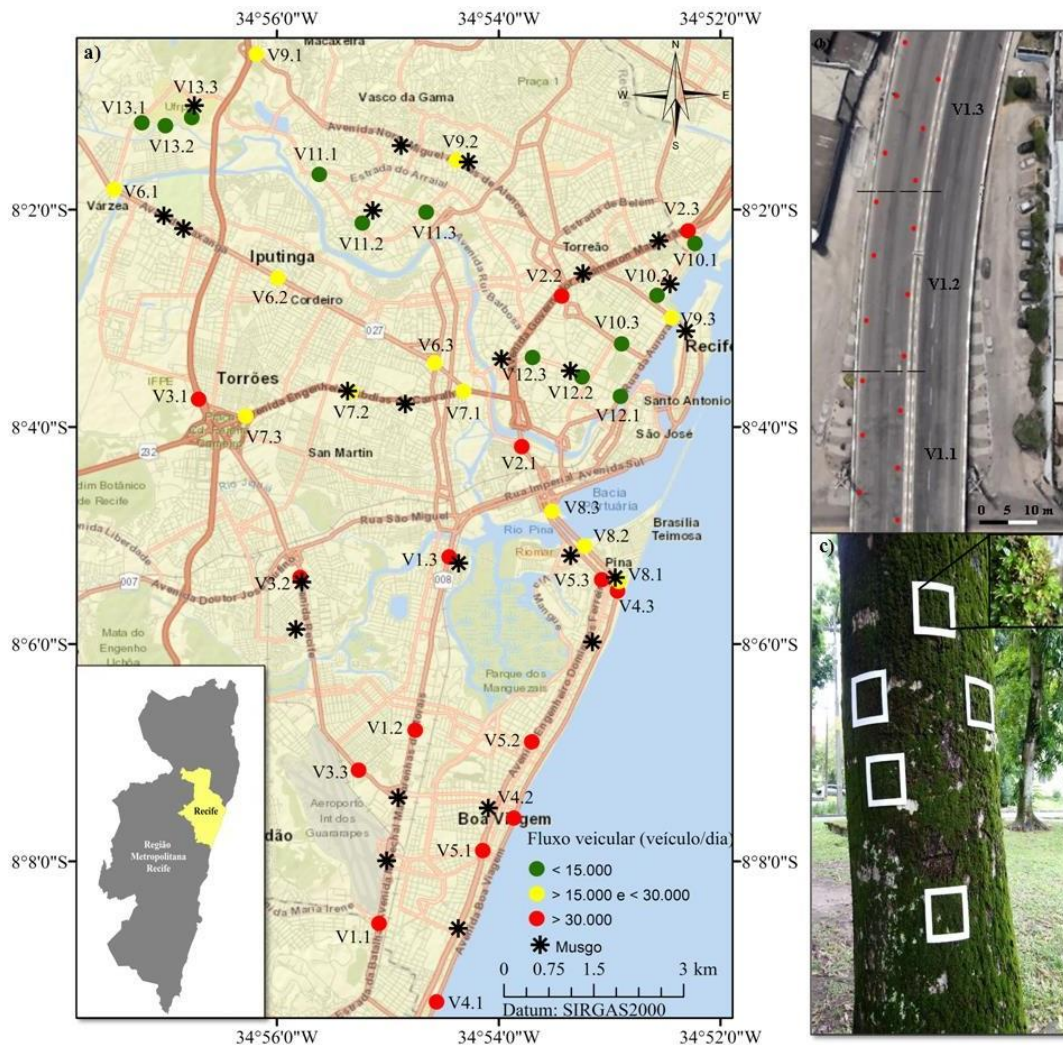


Figura 1. Área de estudo e localização dos pontos amostrais de poeira e musgo (a). Esquema representativo da amostragem da poeira de asfalto (b). Esquema representativo da amostragem do musgo (c)

3.2. Digestão total dos metais no musgo

As amostras foram limpas manualmente com o auxílio de pinça e lupa, e colocadas em estufa a uma temperatura de 40°C durante 72 h. Após a secagem, foram maceradas e subamostras de 0,500 g transferidas para tubos de teflon onde se adicionou 8 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂ para digestão total em forno de micro-ondas modelo Ethos EZ (Milestone, Sorisole, Itália) a 180°C. Após o resfriamento, os extratos foram filtrados com papel de filtro faixa azul e o volume completado para balões certificados de 25 mL (NBR ISSO/IEC) com água ultrapura.

3.3. Digestão total e bioacessibilidade gastrointestinal dos metais na poeira

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de aço inoxidável ($\emptyset < 100 \mu\text{m}$). 1,00 g das amostras de poeira foram pesadas em béqueres de teflon de 50 mL, adicionou-se 5 mL de HF, 5 mL de HNO₃, 3 mL de HClO₄ e 5 mL de HCl para digestão total à 190°C em chapa aquecedora, de acordo com a metodologia descrita por Alvarez et al. (2001). Os extratos foram filtrados com papel de filtro faixa azul e o volume foi completado para balões certificados de 25 mL (NBR ISSO/IEC) com água ultrapura.

A bioacessibilidade gastrointestinal dos metais nas amostras de poeira foi avaliada pelo método PBET (RUBY et al., 1996). O método consistiu na simulação das fases gástrica e gastrointestinal. Para a fase gástrica, pesou-se 0,500 g da poeira em erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 50 mL de solução gástrica, contendo pepsina, citrato de sódio, ácido málico, ácido láctico, ácido acético e ácido clorídrico. A solução teve o pH ajustado para 1,5 com HCl concentrado. Os erlenmeyers foram aquecidos em banho maria, 37°C, com agitação de 32 rpm por 1h. Posteriormente, 20 mL do extrato foram centrifugados a 3000 rpm por 20' e o sobrenadante foi filtrado, com papel de filtro faixa azul.

A fase gastrointestinal, ocorreu pela repetição da etapa gástrica e posterior simulação da etapa intestinal alterando o pH do extrato para 7,0 utilizando solução de NaHCO₃. Sais biliares e pancreatina foram adicionados ao conjunto, e a digestão em banho maria, 37°C, com agitação de 32 rpm, prosseguiu por 4h. Por fim, 20 mL dos extratos foram centrifugados e filtrados, com papel de filtro faixa azul. A bioacessibilidade gástrica e gastrointestinal de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn foram calculadas pela seguinte equação:

$$\text{Bioacessibilidade}(\%) = \frac{\text{Teor bioacessível (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Teor total do metal na poeira (mg kg}^{-1}\text{)}} \times 100$$

3.4. Índice de poluição do metal

O índice de poluição do metal (IPM) foi obtido pelas médias geométricas dos contaminantes por via por meio da seguinte equação: $IPM = (M_1 \times M_2 \times M_3 \times \dots \times M_n)^{1/n}$ (USERO et al., 1996).

3.5. Determinação dos metais e controle de qualidade

Os teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V e Zn foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES Perkin Elmer 7000 DV). Adicionou-se 1 mL da solução de 0,5 mol L⁻¹ de Lu, utilizado como padrão interno na correção dos interferentes analíticos no extrato da digestão. As análises foram realizadas em duplicatas. Como padrão de qualidade para as análises, utilizou-se amostras em branco e três padrões NIST (*National Institute of Standards and Technology*) certificados para metais em solo e planta: SRM 2709 *San Joaquin soil*, SRM 2710a *Montana soil* e SRM 1570a *Spinach Leaves* que possuem os teores dos metais certificados pelo NIST. As recuperações dos metais para as amostras certificadas foram consideradas satisfatórias e variaram de 81 a 117% para solo e de 80 a 100% para planta.

3.6. Avaliação de risco à saúde humana

A avaliação do risco à saúde humana pela exposição a metais nas poeiras foi avaliada de acordo com o protocolo da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2001). Três rotas de exposição foram consideradas: ingestão (1), inalação (2) e contato dérmico (3). Os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos foram avaliados para adultos e crianças. A dose média de exposição diária (CDI) foi calculada separadamente para as três rotas de exposição, considerando os teores bioacessíveis dos metais para a abordagem de ingestão e os teores totais para inalação e contato dérmico (USEPA, 2002):

$$CDI_{ing} = BC \times \frac{R_{ing} \times F_{exp} \times T_{exp}}{ABW \times T_{avg}} \times CF \quad (1)$$

$$CDI_{inal} = C \times \frac{R_{inh} \times F_{exp} \times T_{exp}}{PEF \times ABW \times T_{avg}} \quad (2)$$

$$CDI_{dermal} = C \times \frac{SAF \times A_{skin} \times DAF \times F_{exp} \times T_{exp}}{ABW \times T_{avg}} \times CF \quad (3)$$

Os parâmetros utilizados para a modelagem das avaliações de risco estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Identificação e valores dos parâmetros para modelagem da avaliação de risco à saúde humana

Sigla	Definição	Unidade	Criança	Adulto	Referências
C	Concentração do elemento	mg kg ⁻¹	-	-	Este estudo
BC	Concentração bioacessível	mg kg ⁻¹	-	-	Este estudo
R _{ing}	Taxa de ingestão da poeira	mg dia ⁻¹	200	100	USEPA, 2001
F _{exp}	Frequência de exposição	dia a ⁻¹	365	365	KUMAR, 2013
T _{exp}	Duração da exposição	A	6	24	USEPA, 2001
ABW	Peso médio corporal	Kg	20	65	IBGE, 2009
T _{arvg}	Tempo médio de vida	Dia	365×T _{exp} (não-câncer) 365×76 (câncer)	365×T _{exp} (não-câncer) 365×76 (câncer)	USEPA, 2002 IBGE, 2018
R _{inal}	Taxa de inalação da poeira	m ³ dia ⁻¹	20	10	SOLTANI, 2015
PEF	Fator de emissão particular	m ³	1,36 × 10 ⁹	1,36 × 10 ⁹	USEPA, 2001
SAF	Fator de aderência da pele	mg cm ⁻²	0,2	0,07	USEPA, 2001
A _{skin}	Área da pele	cm ²	2800	5700	USEPA, 2001
DAF	Fator de absorção dermal	-	0,001	0,001	USEPA, 2001
CF	Fator de conversão	mg kg ⁻¹	1 × 10 ⁻⁶	1 × 10 ⁻⁶	USEPA, 1989

O risco carcinogênico (CR) foi calculado para os elementos Cd, Cr, Ni e Pb, de acordo com a seguinte equação (USEPA, 2007):

$$CR = \sum CDI \times CSF \quad (4)$$

Onde, CR é o somatório do risco de câncer individual em todas as rotas de exposição multiplicado pelo fator de inclinação de câncer do elemento (CSF) (mg kg⁻¹ dia⁻¹). Valores de CR < 1 × 10⁻⁶ indicam um risco de câncer aceitável e CR > 1 × 10⁻⁴ é considerado como risco carcinogênico inaceitável (USEPA, 1989). Para o risco não carcinogênico, o quociente de perigo (HQ) e o índice de perigo (HI) foram calculados pelas seguintes equações (USEPA, 2007):

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (5)$$

$$HI = \sum HQ_{(ingestão/inalação/dermal)} \quad (6)$$

Onde, RfD é a dose de referência do metal (mg kg⁻¹ dia⁻¹). Valores de HQ ou HI < 1, o risco é aceitável, enquanto valores superiores a 1 indicam a possibilidade da ocorrência de efeitos não carcinogênicos. Os riscos carcinogênicos e os quocientes de perigo foram estimados considerando o pior cenário de exposição, ou seja, adotando as maiores doses de exposição

diária encontradas entre as treze vias. Os fatores de inclinação e as doses de referência para cada metal estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Doses de referência e fatores de inclinação para elementos não carcinogênicos e carcinogênicos

Elemento	RfD _{ing}	RfD _{inal}	RfD _{dermal}	Fator de inclinação	Referências ¹
-----mg kg ⁻¹ dia ⁻¹ -----					
Ba	7,00E-02	1,43E-04	4,90E-03		RAIS, 2018
Cd	1,00E-03	6,30E-03	1,00E-05	6,30E-01	RAIS, 2018
Cr	3,00E-03	2,86E-05	6,00E-05	5,0E-01	RAIS, 2018
Cu	4,00E-02	4,00E-02	1,20E-02		RAIS, 2018
Mn	4,60E-02	1,43E-05	1,84E-03		RAIS, 2018
Ni	2,00E-02	2,06E-02	5,40E-03	8,40E-01	RAIS, 2018
Pb	3,50E-03	3,52E-03	5,25E-04	8,50E-03	RAIS, 2018
Sb	4,00E-04	2,00E-04	8,00E-06		RAIS, 2018
Sr	6,00E-01	2,00E-04	1,20E-01		RAIS, 2018
V	7,00E-03	8,00E-04	7,00E-05		RAIS, 2018
Zn	3,00E-01	3,00E-01	6,00E-02		RAIS, 2018

¹ The Risk Assessment Information System (RAIS) 2018.

3.7. Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos a métodos estatísticos univariados (média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão e coeficiente de variação). Os procedimentos estatísticos foram realizados usando o software STATISTICA (versão 10.0).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Metais pesados nos musgos e influência do fluxo veicular na deposição atmosférica

Os teores medianos dos metais nos musgos apresentaram a seguinte ordem decrescente (em mg kg⁻¹): Fe (3964,4) > Zn (80,9) > Ba (78,4) > Mn (57,8) > Sr (36,6) > Cu (21,9) > Cr (9,8) > Pb (9,5) > V (8,2) > Ni (3,5) > Sb (0,9) > Cd (0,3) (Tabela 4). Os teores mostraram amplitudes de até 79 vezes e altos coeficientes de variação (35% a 87 %) podendo indicar que os dados foram afetados por diferentes características das vias.

Tabela 4. Estatística descritiva das concentrações de metais em amostras de musgo da cidade do Recife

Metal	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desv Pad ¹	C.V ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					%
Fe	212,4	16845,0	5521,9	3964,4	4259,2	77
Zn	27,3	324,0	116,7	80,9	80,2	69
Ba	23,2	182,6	83,9	78,4	44,1	53
Mn	21,7	180,3	75,2	57,8	47,9	64
Sr	18,9	79,3	39,6	36,6	14,0	35
Cu	10,9	83,9	32,5	21,9	20,7	64
Cr	2,9	41,6	14,2	9,8	11,2	79
Pb	3,3	58,8	14,9	9,5	12,3	82
V	3,0	26,1	10,2	8,2	6,1	60
Ni	1,3	10,3	4,5	3,5	2,7	60
Sb	0,2	4,9	1,1	0,9	0,9	87
Cd	0,1	1,0	0,4	0,3	0,3	71

¹ Desvio padrão; ² Coeficiente de variação.

Os teores foram comparados com estudos realizados em outros países e também com áreas consideradas limpas na Europa (Tabela 5). Com exceção do Mn e Pb os teores encontrados na cidade do Recife foram significativamente superiores aos das áreas consideradas de referência (Macedônia e Noruega). O teor mediano de Pb encontrado na Macedônia foi atribuído principalmente a intensa mineração do país e o de Mn a composição litológica e do solo (STAFILOV et al., 2018).

Tabela 5. Comparação das concentrações medianas de metais em musgos do Recife com outras regiões do mundo

Metal	Recife ¹ <i>Calymperes palisotii</i>	Albânia ² <i>Hypnum cupressiforme</i>	Macedônia ³ <i>Camptothecium lutescens</i>	Noruega ⁴ <i>Hylocomium splendens</i>	Canadá ⁵ <i>Hylocomium splendens</i>
Fe	3964,4	1735,0	1700,0	310,0	264
Zn	80,9	18,0	30,0	31,0	22,3
Ba	78,4	18,2	42,0	25,0	-
Mn	57,8	63,2	160,0	400,0	331,0
Sr	36,6	19,7	25,0	13,0	-
Cu	21,9	10,0	4,6	4,2	4,2
Cr	9,8	9,3	5,7	0,6	0,2
Pb	9,5	2,3	14,9	1,6	0,5
V	8,2	3,3	3,3	1,2	1,1
Ni	3,5	7,6	3,5	1,2	1,3
Sb	0,9	-	-	-	-
Cd	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1

¹ Presente estudo; ² Lazo et al., (2019) ³ Stafilov et al., (2018); ⁴ Steinnes et al., (2016); ⁵ Cowden; Aherne, (2019).

A Albânia apresentou teores superiores para Mn e Ni, que foram atribuídos a deposição úmida derivada das atividades de mineração e metalurgia (LAZO et al., 2019). Estes teores superiores em áreas consideradas limpas mostram a necessidade do estabelecimento de áreas de referências regionais para comparações realistas. Os relativamente altos teores encontrados nas vias do Recife podem ser atribuídos principalmente à proximidade com uma das fontes de aporte (tráfego). Uma relação entre os teores dos metais e o gradiente de fluxo veicular foi observada para todos os metais avaliados. Foi notada a tendência de decréscimo dos teores totais com a redução do tráfego (Figura 2). Esta tendência foi mais nítida para Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, V e Zn que são elementos característicos de emissões veiculares.

Outros fatores podem ter provocado esses relativamente altos teores encontrados na cidade do Recife, como por exemplo, a ressuspensão de partículas de poeira do solo adjacente às vias, e a própria espécie do musgo acrocárpico utilizado no biomonitoramento. Os países do hemisfério Norte geralmente utilizam o protocolo europeu para realização do biomonitoramento da qualidade do ar por musgos (FRONTASYEVA; HARMENS, 2015). Este manual aconselha a utilização de algumas espécies pleurocárpicas de musgos como *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme* e *Pseudoscleropodium purum*. Porém na ausência dessas opções as espécies mais abundantes na região podem ser utilizadas.

As diferenças fisiológicas entre espécies podem provocar um maior acúmulo de metais de umas em relação a outras. Esta variação foi relatada e criticada por Boquete et al. (2017), que descreveram a falta de padronização dos procedimentos utilizados nos estudos como uma forte limitação para a utilização da técnica por programas governamentais de gestão ambiental. Porém, esta limitação não diminui a importância do biomonitoramento da deposição atmosférica de metais por musgos, que ainda continua sendo uma técnica promissora e econômica para o gerenciamento ambiental, precisando apenas de alguns aperfeiçoamentos.

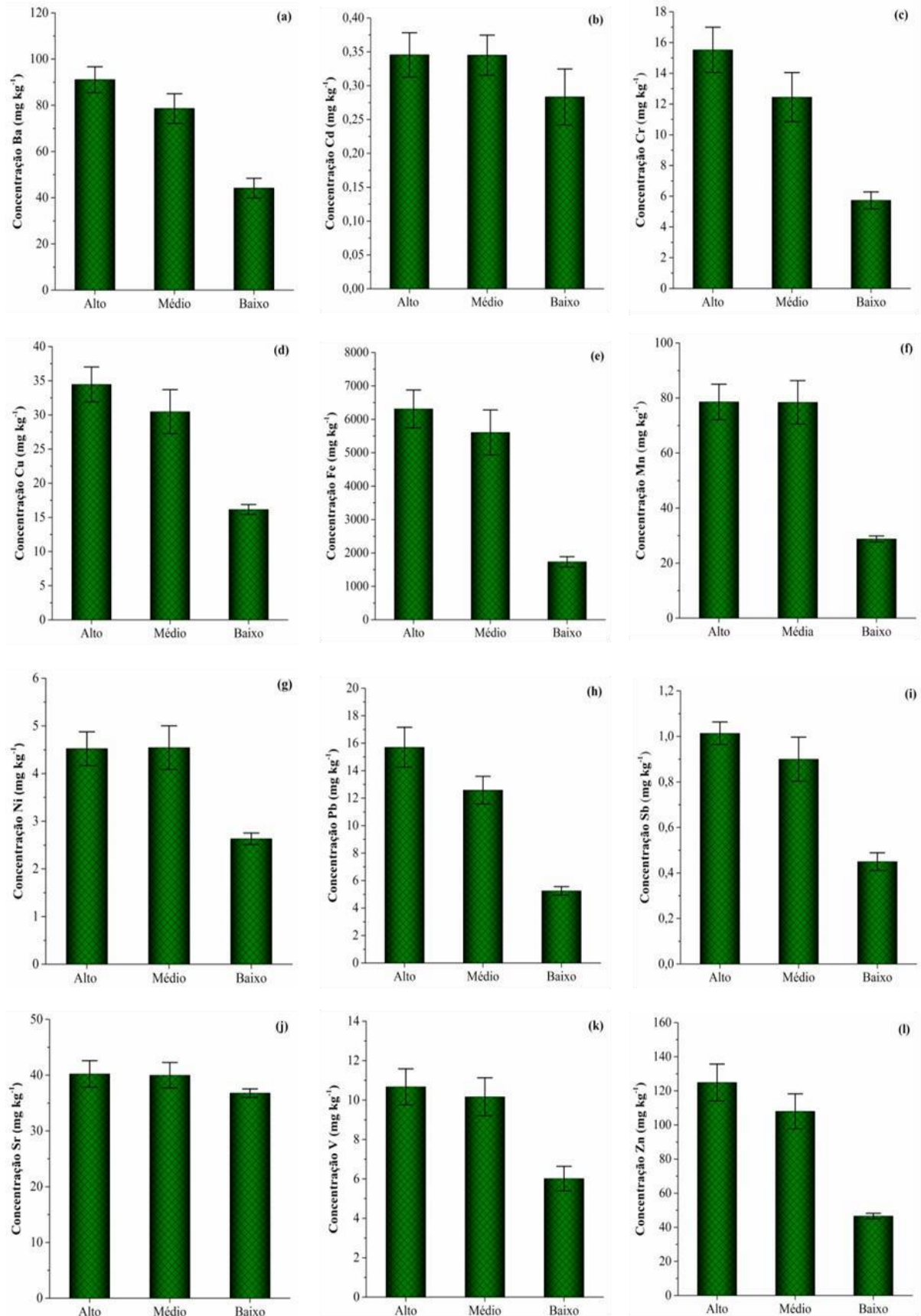


Figura 2. Teores médios de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn nos musgos em relação ao fluxo veicular da cidade do Recife

4.2 Metais pesados na poeira de asfalto

Os teores médios para Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V e Zn nas poeiras de asfalto (Tabela 6) foram (mg kg^{-1}): 525; 2; 55; 105; 18787; 307; 12; 45; 1; 193; 29 e 148, respectivamente. Os valores médios e medianos foram próximos, o que demonstra uma distribuição simétrica dos dados. Ferro, Ba e Mn apresentaram as maiores concentrações, enquanto Sb, Cd e Ni as menores. Isto reflete as ocorrências naturais no ambiente desses elementos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011) e indica que a maior parte da poeira é possivelmente constituída por material de solo.

Tabela 6. Estatística descritiva das concentrações dos metais em poeira de asfalto na cidade do Recife e Valores de Referência de Qualidade do Solo para o estado de Pernambuco

Elemento	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio Padrão	CV ¹	VRQ ²
	----- mg kg ⁻¹ -----					%	mg kg ⁻¹
Fe	14818	25375	18371	18787	2296	15	-
Ba	391	692	505	525	86	16	84
Mn	199	409	295	307	61	20	-
Sr	130	370	168	193	76	39	-
Zn	60	213	141	148	40	27	35
Cu	44	156	97	105	31	30	5
Cr	41	83	47	55	12	22	35
Pb	24	134	36	45	28	61	13
V	21	37	30	29	4	14	24
Ni	4,6	17	11	12	3	27	9
Cd	0,3	8,5	1,2	2	2	116	0,5
Sb	0,2	2	1,2	1	0,5	45	0,2

¹ Coeficiente de variação; ² Valor de Referência de Qualidade do Solo para o estado de Pernambuco (CPRH, 2014)

O solo é a matriz mais semelhante à poeira de asfalto. Por isso os teores encontrados nas poeiras são comumente comparados com valores de referência de qualidade (VRQs) para solos ou com valores de background geoquímico (concentração natural), para se ter uma noção sobre o enriquecimento da poeira pelos metais (LI et al., 2018). Todos os elementos apresentaram teores médios superiores aos seus respectivos VRQs. O Cu, por exemplo, superou em mais de vinte vezes o valor considerado de referência; isso demonstra o impacto da atividade antrópica na contaminação ambiental (Tabela 6). As ações humanas são geralmente pouco significativas para o aumento dos teores de Fe e Mn devido suas abundâncias naturais na crosta. As concentrações médias encontradas para todos os metais foram, no geral, inferiores às de outras poeiras estudadas no mundo.

Os teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram até 90% menores que os descritos em cidades do Canadá, Japão, Irã, Grécia, Índia e China (NAZZAL; ROSEN; AL-RAWABDEH, 2013; YOSHINAGA et al., 2014; SOLTANI et al., 2015; BOURLIVA; PAPADOPOULOU; AIDONA, 2016; SURYAWANSHI et al., 2016; CHENG et al., 2018). O teor médio de Cd ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) foi semelhante aos estudos citados acima que variaram entre $0,5\text{-}2,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Resultados sobre Ba, Sb e V são escassos. Valores acima de 60 mg kg^{-1} para V foram relatados na China, superando os 29 mg kg^{-1} encontrados nesse estudo (PAN; LU; LEI, 2017). O Sb, apesar de superar em cinco vezes seu VRQ ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), foi inferior aos teores relatados em Buenos Aires ($1,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e Xian ($5,48 \text{ mg kg}^{-1}$) (HAN et al., 2008; FUJIWARA et al., 2011).

Os teores relativamente baixos encontrados ocorreram possivelmente devido as emissões veiculares serem a fonte de aporte mais significativa na cidade do Recife, enquanto os outros locais estudados possuem atividades de mineração, metalurgia, usinas termoelétricas e horticultura urbana, além da própria contribuição veicular. Suryawanshi et al., 2016 avaliando a distribuição de metais em zonas funcionais urbanas relataram os maiores teores em áreas industriais, seguidas por áreas comerciais e residenciais, corroborando os menores teores encontrados na cidade do Recife onde as zonas residenciais predominam. O local de coleta no asfalto também pode influenciar nos baixos teores encontrados, pois no presente estudo a coleta foi realizada com um distanciamento de 1 metro da calçada, e o acúmulo de poeira tende a aumentar com a proximidade da calçada por ser uma posição da estrada que sofre menor ação veicular (BUDAI; CLEMENT, 2018). Outro fator importante é a precipitação média anual do Recife que atinge cerca de 2263 mm reduzindo a acumulação de poeira no asfalto devido ao efeito de lavagem das ruas (ALVES et al., 2018; INMET, 2019).

Por exemplo, as precipitações médias anuais em Buenos Aires (1040mm), Chengdu (961mm), Deli (1061mm), Isfahan (125mm), Salonica (445mm), Tóquio (1435mm), Toronto (895mm) e Xian (1503mm) são de 33 a 94% menores que a da cidade do Recife (ALLMETSAT, 2019). Além disso, estas cidades possuem populações até 12 vezes superiores ao Recife. A China e a Índia são os países mais populosos do mundo e suas economias são baseadas principalmente em atividades industriais e mineração. As concentrações mais elevadas dos metais nas poeiras são encontradas geralmente em cidades chinesas e indianas, indicando forte influência da alta taxa populacional e dessas atividades antrópicas para a contaminação da poeira urbana por metais.

4.3 Influência do fluxo veicular nos teores dos metais

Os teores de metais ocorreram de forma heterogênea nas 13 vias com fluxos veiculares diferentes (Figura 3a). Os teores mais elevados de Ni, V, Cr, Mn e Fe foram encontrados na via de maior fluxo veicular (V1), o que era esperado por serem elementos característicos do tráfego urbano (ENUNEKU; BIOSE; EZEMONYE, 2017; GOPE et al., 2018). O aço é uma das principais matérias-primas para produção de automóveis sendo formado por ligas de Fe, Ni e Cr e utilizado para fabricar chassis, portas, tetos, escapamentos e suportes para motores (TISZA; CZINEGE, 2018). O Ni também está presente em componentes elétricos e magnéticos e é um potencial contaminante nas próximas décadas devido à alta demanda de baterias de hidreto metálico de Ni para a produção de veículos híbridos e elétricos (NYKVIST; SPREI; NILSSON, 2019).

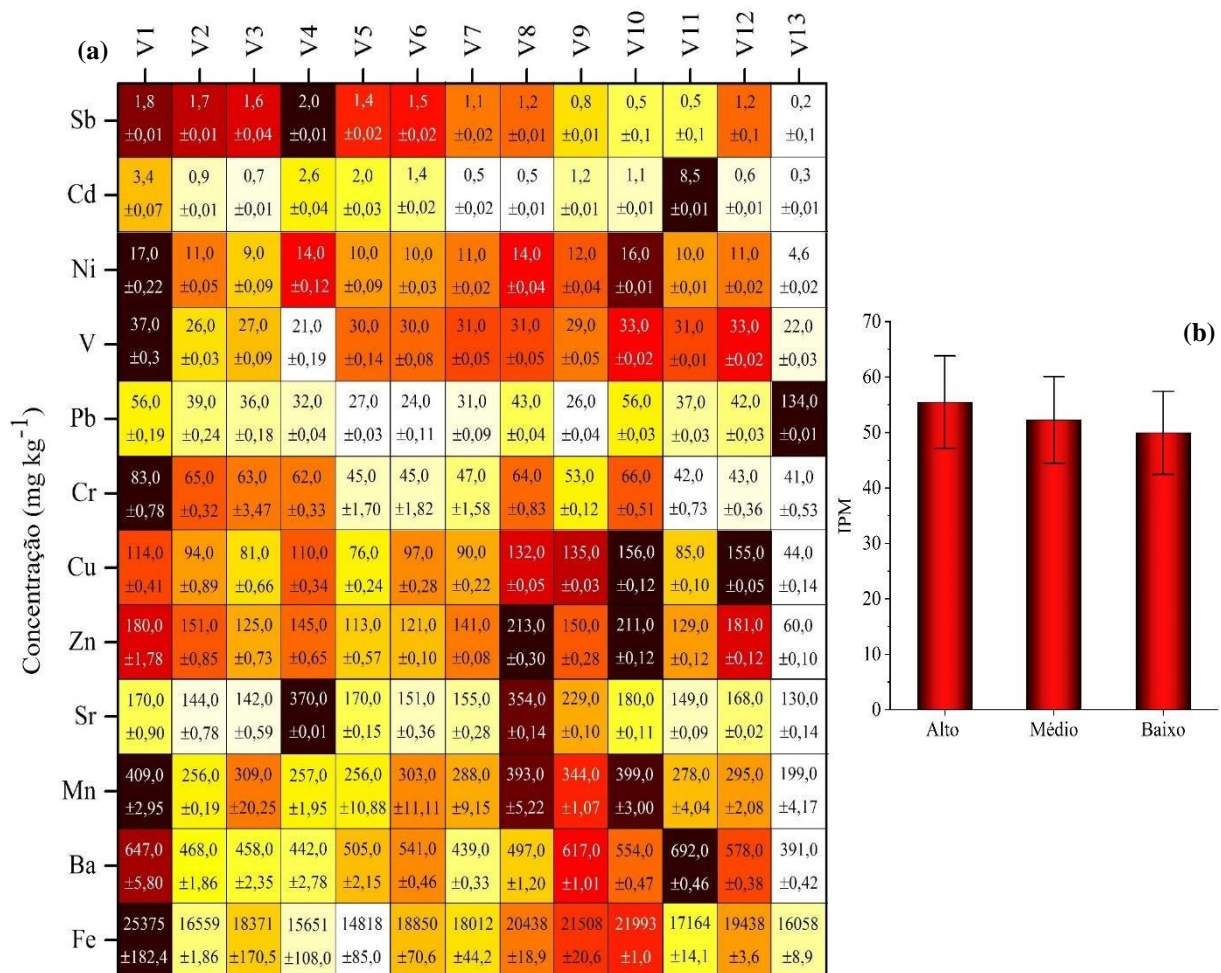


Figura 3. Mapa de calor mostrando concentrações médias e desvios padrões (mg kg^{-1}) dos metais nas poeiras das diferentes vias estudadas (a) e índice de poluição do metal (IPM) em relação aos fluxos veiculares (b).

Assim como Fe e Ni, o V é um dos componentes inorgânicos mais abundantes no petróleo, e por isso, estão presentes nos seus derivados, sendo aportados no ambiente pelo derramamento de óleo e queima de combustíveis fósseis (IMTIAZt al., 2015). O Mn começou a ser utilizado como aditivo na gasolina por volta de 1950 na forma de um composto organometálico chamado de Metilciclopentadienil Manganês Tricarbonil (MMT) para aumentar a octanagem do combustível e posteriormente reduzir a contaminação da atmosfera por Pb; por isso este elemento é liberado durante a combustão da gasolina na forma de material particulado e pode ser depositado no asfalto (DAVIS, 1998).

O padrão decrescente dos teores com a redução do fluxo veicular foi observado apenas para Sb. A mesma tendência foi encontrada em poeiras de asfalto do Chile, sendo atribuída à alta densidade do tráfego e, conseqüentemente, a intensa ação de frenagem dos veículos causando um maior desgaste das pastilhas de freio, que é a principal fonte do Sb para as vias (QUIROZ et al., 2013). O comportamento de acumulação dos metais no asfalto é influenciado principalmente pela idade das vias, fluxo veicular e velocidade do tráfego, existindo uma tendência de maior acúmulo em estradas antigas, com altos fluxos e velocidade de veículos (DE SILVA et al., 2016).

Dessa forma, a distribuição heterogênea dos teores encontrados pode estar relacionada à variação das características da via. Isto pode ser observado comparando a V1 e V10, onde a V1 apresentou em relação as demais, altos teores para os elementos estudados, o que era esperado por ser uma via com fluxo médio de 48500 veículos por dia. Porém, a V10 apesar do fluxo veicular quase quatro vezes menor, apresentou teores semelhantes e até superiores como observado para Cu, Zn e Sr. Esta heterogeneidade pode ser causada por diversos fatores como: reformas mais recentes em vias de maior fluxo veicular, ou seja, novo material asfáltico aportado, e segundo De Silva et al. (2016), a idade da via é mais significativa no enriquecimento dos metais que o fluxo veicular.

A influência da idade da via deve-se ao maior desgaste do asfalto com o tempo. O pavimento contém e pode reter quantidades de metais pesados que são liberados novamente pelo atrito do asfalto com os pneus e pela ação da chuva (ZHANG et al., 2018). Por isso o recapeamento provoca uma redução na disponibilidade desses elementos que começa a aumentar de acordo com o envelhecimento do asfalto. Dessa forma, vias de menor fluxo veicular podem ter teores semelhantes às de alto fluxo se possuírem um asfalto mais desgastado. Outros fatores que podem causar esta variação é o índice de congestionamento veicular e os tipos de veículos presentes nas vias. O congestionamento é responsável pela maior queima de combustível e conseqüente maior liberação de resíduos do escapamento (MEN et al., 2018). A

quantidade de veículos pesados (ônibus, caminhões) em uma via pode ser um fator importante para a liberação dos metais devido ao alto potencial de liberação de resíduos pelo uso do diesel como combustível e pelo maior derramamento de óleos lubrificantes no asfalto.

A V13 que possui o menor fluxo veicular diário entre as treze vias (<500) mostrou concentrações baixas para todos os elementos, com exceção do Pb. O alto teor de Pb encontrado foi possivelmente ocasionado pelo uso recente de esmalte sintético amarelo na pintura da via. Tong (1998) relatou que os níveis de Pb em poeiras domésticas estavam relacionados principalmente pela pintura recente das casas. O Pb é utilizado nas tintas para conceder tonalidades como amarelo, vermelho e laranja, além de aumentar a resistência da pintura devido sua propriedade anticorrosiva. Entre os esmaltes sintéticos, o de coloração amarela contém as maiores concentrações de Pb; no Brasil, diversas marcas do produto apresentam níveis do metal superiores ao limite permissível (INMETRO, 2016).

O índice de poluição do metal (IPM) não classifica o grau de enriquecimento ou nível de poluição dos metais, mas destaca as diferenças das concentrações encontradas, ilustrando de forma simplificada o comportamento que os dados apresentam (CAEIRO et al., 2005). O IPM foi comparado com os gradientes de fluxo veicular. Foi observada uma tendência de decréscimo do IPM acompanhando a redução do tráfego (Figura 3b). Apesar de individualmente os metais não terem apresentado um padrão de distribuição em relação ao fluxo veicular, quando avaliados agrupados, uma tendência de enriquecimento das poeiras foi observada para as vias de maior tráfego.

4.4 Teores bioacessíveis e relação do tráfego com a bioacessibilidade

Os teores médios bioacessíveis (mg kg^{-1}) da fase gástrica (FG) e das fases gastrointestinal (FGI) foram mais elevados para Fe (574,2 e 575,9), Zn (134,8 e 63,8), Sr (68,6 e 30,8), Cu (60,2 e 81,9), Mn (41,8 e 25,5) e Ba (31,5 e 14,2) e menores para Cd (0,7 e 0,2) devido a própria ocorrência destes metais nas poeiras (Tabela 7). Porém, tratando-se de bioacessibilidade (fração bioacessível), a FG teve a seguinte ordem decrescente: Zn (90%) > Cu (57%) > Sr (36%) > Cd (35%) > Pb (27%) > Co (17%) > Ni (14%) > Mn (13%) > V (9%) > Cr (8%) > Ba (6%) > Fe (3%). Para a FGI, observou-se a ordem: Cu (78%) > Zn (43%) > Co (20%) > Sr (16%) > Ni (15%) > V (14%) > Cd (10%) > Mn (8%) > Cr, Ba e Fe (3%) > Pb (2%).

Todos os elementos apresentaram maior bioacessibilidade na fase gástrica. Isto ocorre devido ao pH estomacal ser muito ácido, flutuando entre 1 e 3, o que favorece a maior solubilidade dos metais em relação a fase intestinal realizada em pH neutro podendo provocar

a precipitação dos elementos pelo ambiente rico em carbonatos (ABUHELWA et al., 2017; HUANG et al., 2018). Cobre, Fe, Ni e V apresentaram maiores teores na FGI, porém o acréscimo médio dos teores em relação a FG foi de apenas 17%. A baixa contribuição da fase intestinal para os teores bioacessíveis foi relatada em vários estudos e torna o uso de metodologias simplificadas mais recorrentes (APPLETON; CAVE; WRAGG 2012; LUO et al., 2012; DA SILVA et al., 2017).

Tabela 7. Estatística descritiva dos teores bioacessíveis gástricos e gastrointestinais dos metais em poeira de asfalto da cidade do Recife

Metal	Mínimo		Máximo		Mediana		Média		Desvio Padrão		CV ³	
	FG ¹	FGI ²	FG ¹	FGI ²	FG ¹	FGI ²	FG ¹	FGI ²	FG ¹	FGI ²	FG ¹	FGI ²
-----mg kg ⁻¹ -----												%
Fe	312,0	335,0	736,0	699,0	592,0	608,0	574,2	575,9	102,4	107,3	18	19
Zn	53,0	22	203,0	122,0	132,0	62,0	134,8	63,8	40,1	25,3	30	40
Sr	24,0	8	312,0	86,0	33,0	22,0	68,6	30,8	85,9	24,8	125	80
Cu	41,0	42	87,0	106,0	60,0	82,0	60,2	81,9	10,8	16,2	18	20
Mn	23,0	3	75,0	38,0	38,0	27,0	41,8	25,5	13,2	9,6	32	38
Ba	15,0	2	45	21,0	33,0	15,0	31,5	14,2	7,4	5,2	23	36
Pb	7,0	0	22,0	4,5	10,0	0,9	12,4	1,2	4,6	1,2	37	104
Cr	0,2	0,8	21,0	2,4	2,0	1,4	4,7	1,6	6,5	0,5	138	33
V	1,8	3	3,6	5,0	2,6	4,0	2,7	4,2	0,5	0,6	19	13
Ni	0,6	0,8	2,4	2,9	1,6	1,7	1,7	1,8	0,4	0,5	27	28
Cd	0	0	3,1	1,1	0,4	0,1	0,7	0,2	0,9	0,3	119	202

¹ Fase gástrica; ² Fases gastrointestinais; ³ Coeficiente de variação.

A variabilidade da bioacessibilidade dos metais deve-se à diversidade da composição do material, distribuição do tamanho de partículas e especiação química do elemento (WALRAVEN et al., 2015). Outro fator determinante para a solubilidade dos metais é o teor de carbono orgânico. A poeira de asfalto pode conter altos teores de carbono orgânico provenientes dos materiais depositados e do próprio asfalto, que é formado principalmente por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e outros compostos de carbono, que atuam na compartimentalização de alguns metais, influenciando sua bioacessibilidade (YANG; MILLS-BEALE; YOU, 2017).

De forma geral, os metais apresentaram baixas bioacessibilidades, exceto para Zn e Cu. O Zn apresentou a maior bioacessibilidade (90%) estando entre a faixa relatada nos estudos (80-90%) (IBANEZ; LE BOT; GLORENNEC, 2010). A relativamente alta solubilidade do Zn deve-se às condições químicas do estômago altamente favoráveis para sua dissolução (TURNER; RADFORD, 2010). O Cu e o V foram os únicos elementos que apresentaram

acréscimo considerável da fase gástrica para a intestinal (26% e 36%), resultado relatado para o Cu em outros estudos e atribuído a forte ligação do metal com o carbono orgânico da poeira e com componentes orgânicos utilizados durante o PBET como malato, citrato e pepsina, reduzindo sua solubilidade na fase gástrica (RASMUSSEN et al., 2008; CAI; McBRIDE; LI, 2016). Este comportamento também foi observado para Cd e Mn devido às ligações com compostos de malato e sais biliares (HUANG et al., 2014). A redução do V (V) para V (IV) com a elevação do pH durante a fase intestinal pode ter contribuído com a maior fração encontrada na FGI (IMTIAZ et al., 2015).

Além das condições de pH, a bioacessibilidade é altamente dependente da mineralogia da poeira. O Pb, por exemplo, apresentou bioacessibilidade de 27% na fase gástrica e uma queda drástica para 2% na fase intestinal. Bioacessibilidades de Pb inferiores a 7% foram encontradas em casos de associação do elemento com sulfetos, silicatos e vanadatos, como na forma de galena e piromorfita, enquanto frações mais solúveis foram atribuídas as formas de haletos, óxidos e sulfatos (WALRAVEN et al., 2015; ETTLER et al., 2019). Bário, Fe e Cr apresentaram frações bioacessíveis baixas tanto na FG quanto na FGI. Cai, McBride e Li (2016) relataram uma redução da bioacessibilidade de Ba com o aumento da contaminação do material pelo elemento devido a maior presença de formas minerais insolúveis.

Quanto as bioacessibilidades dos metais em relação a gradiente de fluxo veicular, foi observado tendência de redução das frações bioacessíveis de Cr, Fe, Pb, Sr e V nas vias de baixo fluxo em relação as de médio e alto fluxo (Figura 4). As diferentes tendências apresentadas podem indicar a influência de composições diferentes da poeira na bioacessibilidade dos metais presentes. Apesar das observações utilizando teores totais e bioacessíveis, a realização de análises mineralógicas, extrações sequenciais e microscopia eletrônica de varredura da poeira são ferramentas que poderiam auxiliar no melhor entendimento da dinâmica de bioacessibilidade ocorrente nas vias.

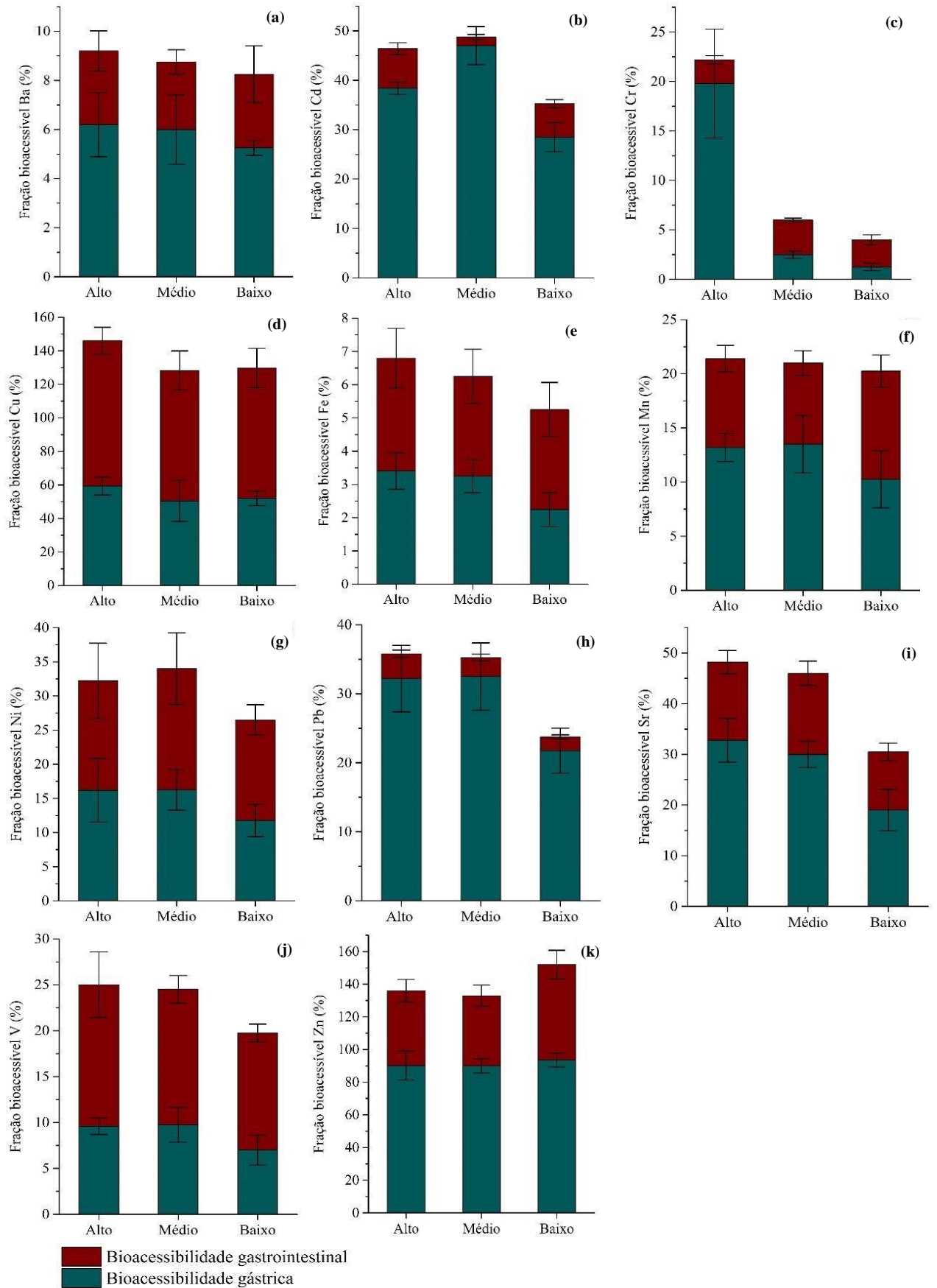


Figura 4. Bioaccessibilidade gástrica e gastrointestinal de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn pelo método PBET em relação ao gradiente de fluxo veicular das vias estudadas

4.5 Avaliação da exposição e caracterização do risco

Os quocientes de perigo (HQs), calculados para cada via de exposição seguiram tendências similares: $HQ_{\text{dermal}} > HQ_{\text{ing}} > HQ_{\text{inal}}$ para Ba, Cu, Fe, Mn e V e $HQ_{\text{ing}} > HQ_{\text{dermal}} > HQ_{\text{inal}}$ para Cd, Cr, Ni, Pb, Sr e Zn. Todos os HQs foram inferiores a 1, ou seja, estão dentro do nível seguro, indicando baixa preocupação com efeitos adversos à saúde de crianças e adultos (Tabela 8). O índice de perigo (HI) considerando todas as vias de exposição do estudo, ficaram bem abaixo do limite seguro (<1) variando entre $5,4E-07$ e $1,1E-03$, seguindo a ordem: $Fe > Mn > Cr > Ni > Cd > Cu > Ba > V > Pb > Zn > Sr > Sb$ para crianças e $Fe > Cr > Mn > Cu > Pb > Ni > Cd > Ba > V > Sr > Sb > Zn$ para os adultos.

Tabela 8. Avaliação do risco carcinogênico e não-carcinogênico à saúde de crianças e adultos expostos a metais contidos em poeira de asfalto na cidade do Recife

Metal	CDI			Alvo	HQ			HI \sum HQ	CR
	Ingestão	Inalação	Dermal		Ingestão	Inalação	Dermal		
Ba	1,6E-07	2E-10	7,1E-09	Criança	2,3E-06	1,3E-06	4,6E-06	8,2E-06	-
	2,5E-08	3E-11	1,6E-09	Adulto	3,6E-07	2,0E-07	1,6E-06	2,2E-06	-
Cd	1,1E-08	2E-12	8,7E-11	Criança	1,1E-05	3,6E-10	8,7E-06	2,0E-05	6,9E-09
	1,7E-09	4E-13	1,9E-11	Adulto	1,7E-06	5,6E-11	1,9E-06	3,6E-06	1,0E-09
Cr	1,2E-07	2E-11	8,5E-10	Criança	3,9E-05	7,8E-07	3,5E-06	4,3E-05	5,0E-06
	1,8E-08	3E-12	1,9E-10	Adulto	6,0E-06	1,2E-07	2,7E-05	3,3E-05	7,6E-07
Cu	3,2E-07	4E-11	1,6E-09	Criança	7,9E-06	1,0E-09	8,1E-06	1,6E-05	-
	4,9E-08	6E-12	3,5E-10	Adulto	1,2E-06	1,6E-10	4,0E-06	5,2E-06	-
Fe	2,5E-06	6,8E-09	2,5E-07	Criança	3,0E-07	3,6E-05	1,1E-03	1,1E-03	-
	3,9E-07	1,0E-09	5,7E-08	Adulto	4,6E-08	1,8E-05	5,8E-04	6,0E-04	-
Mn	2,7E-07	1E-10	4,2E-09	Criança	5,8E-05	7,7E-06	6,6E-05	1,3E-04	-
	4,2E-08	2E-11	9,2E-10	Adulto	9,2E-07	1,2E-06	3,0E-05	3,2E-05	-
Ni	8,8E-09	5E-12	1,7E-10	Criança	1,4E-05	2,2E-10	8,1E-06	2,2E-05	7,5E-09
	1,3E-09	7E-13	3,8E-11	Adulto	6,7E-08	3,4E-11	4,0E-06	4,1E-06	1,1E-09
Pb	8,0E-08	4E-11	1,4E-09	Criança	2,5E-06	1,0E-08	2,5E-06	5,0E-06	6,9E-10
	1,2E-08	6E-12	3,0E-10	Adulto	3,5E-06	1,6E-09	1,0E-06	4,5E-06	1,0E-10
Sb	-	5E-13	2,0E-11	Criança	-	2,7E-09	2,6E-06	2,6E-06	-
	-	8E-14	4,5E-12	Adulto	-	4,1E-10	5,6E-07	5,6E-07	-
Sr	1,1E-06	1E-10	3,8E-09	Criança	1,9E-06	5,0E-07	5,6E-07	3,0E-06	-
	1,8E-07	2E-11	8,3E-10	Adulto	2,9E-07	7,6E-08	2,0E-07	5,7E-07	-
V	1,3E-08	1E-11	3,8E-10	Criança	1,9E-06	1,2E-08	6,1E-06	8,0E-06	-
	2,0E-09	2E-12	8,3E-11	Adulto	2,9E-07	1,9E-09	1,7E-06	2,0E-06	-
Zn	7,4E-07	6E-11	2,2E-09	Criança	2,5E-06	1,9E-10	2,1E-06	4,6E-06	-
	1,1E-07	9E-12	4,8E-10	Adulto	3,8E-07	2,9E-11	1,0E-06	1,4E-06	-

A ingestão de partículas e o contato dérmico foram classificadas como as principais vias de exposição à poeira, pois foram as que mais contribuíram com o valor de HI (contribuição média acima de 40% para ambas). Geralmente, os estudos relatam a ingestão de partículas como a principal contribuinte (acima de 80%) para os efeitos não-carcinogênicos e câncer (MEN et

al., 2018; SKRBIC et al., 2018). Porém, nestes casos, as concentrações totais foram adotadas para o modelo de ingestão da poeira, elevando suas doses médias de exposição diária e, conseqüentemente, seus HQs e HIs. Outras abordagens consideram a fração não residual da extração sequencial como teor biodisponível para todas as rotas de exposição, causando maior redução para inalação e contato dérmico em relação à ingestão da poeira (GOPE et al., 2017).

As crianças apresentaram HI até cinco vezes superior aos adultos, resultado comumente observado devido às particularidades que as tornam mais expostas como: baixo peso corpóreo, menor área da pele, taxa de ingestão superior aos adultos pelo comportamento de mãos a boca e sucção de dedos, além da maior inalação de poeira pela proximidade do asfalto e alta frequência respiratória (OKORIE; ENTWISTLE; DEAN, 2012; BACHUR et al., 2019). Para o risco carcinogênico, apenas Cd, Cr, Ni e Pb foram avaliados por serem os únicos considerados cancerígenos e possuírem valores toxicológicos estipulados por agências regulatórias internacionais. Os riscos carcinogênicos para crianças e adultos foram: Cr ($5,0E-06$ e $7,6E-07$) > Ni ($7,5E-09$ e $1,1E-09$) > Cd ($6,9E-09$ e $1,0E-09$) > Pb ($6,9E-10$ e $1,0E-10$), sendo inferiores ao limite considerado inaceitável ($< 10^{-4}$).

Os limites seguros encontrados são atribuídos às baixas concentrações dos metais em relação a poeiras de asfalto no mundo e, principalmente, pela utilização dos teores bioacessíveis na modelagem, visto que a bioacessibilidade é responsável pela redução drástica do risco, evitando a geração de resultados superestimados (DARKO et al., 2017; GOPE et al., 2018). Pelos resultados encontrados, pode-se inferir que as vias estudadas apresentam níveis seguros de metais nas poeiras de asfalto, visto que a avaliação de risco foi baseada nas maiores doses de exposição diária encontradas entre as vias, ou seja, considerando o pior cenário de exposição.

5. CONCLUSÕES

A maior deposição atmosférica de metais na cidade do Recife ocorreu nas vias de maior fluxo veicular indicando forte influência do tráfego urbano com a redução da qualidade do ar.

Os teores totais dos metais nas poeiras de asfalto da cidade do Recife não apresentaram um padrão de distribuição em relação ao gradiente de fluxo veicular, o que pode ter sido causado por características distintas das vias como recapeamentos, tipos de veículos presentes e níveis de congestionamento.

Os riscos carcinogênicos e não-carcinogênicos diminuem acentuadamente com a utilização dos teores bioacessíveis devido à redução das doses de exposição por ingestão da

poeira e, conseqüentemente, a obtenção de menores índices de perigo, tornando a avaliação de risco mais realista.

As crianças apresentam riscos maiores em relação aos adultos devido a características corpóreas e comportamentais que as tornam mais expostas. No entanto, os metais presentes nas poeiras de asfalto da cidade do Recife não oferecem riscos significativos à saúde de crianças e adultos, porém suas concentrações devem ser monitoradas devido a tendência de aumento pelo envelhecimento das vias e crescente tráfego urbano.

A contribuição da fase intestinal para a bioacessibilidade foi desprezível, visto que os cátions metálicos apresentam maior solubilidade em pH ácido. Por isso, a fase gástrica do método PBET é suficiente para a obtenção das frações bioacessíveis dos metais nas poeiras.

REFERÊNCIAS

ABUHELWA, A. Y.; WILLIAMS, D. B.; UPTON, R. N.; FOSTER, D. J. R. Food, gastrointestinal pH, and models of oral drug absorption. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Stuttgart, v. 112, p. 234-248, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.11.034>>.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CPRH. (2014). Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. Instrução Normativa CPRH n. 007/2014. Diário Oficial do Estado de Pernambuco, Poder Executivo, n. 244, p. 13, 2014. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/diarios/82838343/doepe-31-12-2014-pg-13/pdfView>>. Acesso em 15 de dez. 2018.

ALLOWAY, B. J. 2013. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils**. Glasgow, 2013. Cap. 2, p. 15-45.

ALMETSAT, 2019. Normas climatológicas. Disponível em: <<https://pt.allmetsat.com/clima/index.html>>. Acesso em 5 de fev. 2019.

ALVES, C. A.; EVTYUGINA, M.; VICENTE, A. M. P.; VICENTE, E. D.; NUNES, T. V.; SILVA, P. M. A.; DUARTE, M. A. C.; PIO, C. A.; AMATO, F.; QUEROL, X. Chemical profiling of PM10 from urban road dust. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 634, p. 41-51, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.338>>.

APEAGYEI, E.; MICHAEL, S.; SPENGLER, J. D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 45, p. 2310-2323, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010009702>>.

APPLETON, J. D.; CAVE, M. R.; WRAGG, J. Modelling lead bioaccessibility in urban topsoils based on data from Glasgow, London, Northampton and Swansea, UK. **Environmental Pollution**, Barking, v. 171, p. 265-272, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.06.018>>.

ARSLAN, H. Heavy metals in street dust in Bursa, Turkey. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, London, v. 19, p. 439-445, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1081/TMA-100105058>>.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – **ATSDR, 2017. ATSDR's Substance Priority List**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em 10 de dez. 2018.

BACHUR, R. G.; MICHELSON, K. A.; NEUMAN, M. I.; MONUTEAUX, M. C. Temperature-Adjusted Respiratory Rate for the Prediction of Childhood Pneumonia. **Academic Pediatrics**, Amsterdam, v. 18, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.acap.2018.11.015>>.

BARGAGLI, R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: A review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 572, p. 216 - 231, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.202>>.

BOQUETE, M. T.; ABOAL, J. R.; CARBALLEIRA, A.; FERNANDEZ, J. A. Do mosses exist outside of Europe? A biomonitoring reflection. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 593, p. 567 - 570, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.196>>.

BOURGEOIS, M.; JOHNSON, G.; HARBISON, R. Human Health Risk Assessment. **International Encyclopedia of Public Health**, Michigan, v. 4, p. 84-94, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803678-5.00388-X>>.

BOURLIVA, A.; PAPADOPOULOU, L.; AIDONA, E. Study of road dust magnetic phases as the main carrier of potentially harmful trace elements. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 553, p. 380-391, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.14>>.

BUDAI, P.; CLEMENT, A. Spatial distribution patterns of four traffic-emitted heavy metals in urban road dust and the resuspension of brake-emitted particles: Findings of a field study. **Transportation Research Part D**, Exeter, v. 62, p. 179-185, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.02.014>>.

CAEIRO, S.; COSTA, M. H.; RAMOS, T. B.; FERNANDES, F.; SILVEIRA, N.; COIMBRA, A.; MEDEIROS, G.; PAINHO, M. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 5, p. 151-169, 2005. Disponível em: <[10.1016/j.ecolind.2005.02.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2005.02.001)>.

CAI, M.; McBRIDE, M. B.; LI, K. Bioaccessibility of Ba, Cu, Pb, and Zn in urban garden and orchard soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 208, p. 145-152, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.050>>.

CHENG, Z.; CHEN, L. J.; LI, H. H.; LIN, J. Q.; YANG, Z. B.; YANG, Y. X.; XU X. X.; XIAN, J. R.; SHAO, J. R.; ZHU, X. M. Characteristics and health risk assessment of heavy metals exposure via house hold dust from urban area in Chengdu, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 619, p. 621-629, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.144>>.

COWDEN, P.; AHERNE, J. Assessment of atmospheric metal deposition by moss biomonitoring in a region under the influence of a long standing active aluminium smelter. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 201, p. 84-91, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.022>>.

DA SILVA, W. R.; SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. Assessing human health risks and strategies for phytoremediation in soils contaminated with As, Cd, Pb, and Zn by slag disposal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 144, p. 522-530, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.068>>.

DARKO, G.; DODD, M.; NKANSAH, M. A.; ANSAH, E.; ADUSE-POKU, Y. Distribution and bioaccessibility of metals in urban soils of Kumasi, Ghana. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 189, p. 260-272, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2307/343392010.1007/s10661-017-5972-9>>.

DAVIS, J. M. Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl: Health Risk Uncertainties and Research Directions. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 106, p. 191-201, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2307/343392010.2307/3433920>>.

DE SILVA, S.; BALL, A. S.; HUYNH, T.; REICHMAN, S. M. Metal accumulation in roadside soil in Melbourne, Australia: Effect of road age, traffic density and vehicular speed. **Environmental Pollution**, Barking, v. 208, p. 1-8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.032>>.

DENATRAN – DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. (2018). **Frota de veículos – 2018**. Disponível em: <<https://www.denatran.gov.br/estatistica/635-frota-2018>>.

DETRAN – DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRÂNSITO. (2018). **Frota registrada segundo o tipo – Recife**. Disponível em: <<https://www.detran.pe.gov.br/estatisticas-info>>.

EDELSTEIN, M.; BEN-HUR, M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 234, p. 431-444, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>>.

ENUNEKU, A.; BIOSE, E.; EZEMONYE, L. Levels, Distribution, Characterization and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Road Side Soils and Earthworms from Urban High Traffic Areas in Benin Metropolis, Southern Nigeria. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v. 3, p. 1-21, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jece.2017.05.019>>.

ETTLER, V.; CIHLOVA, M.; JAROSIKOVA, A.; MIHALJEVIC, M.; DRAHOTA, P.; KRIBEK, B.; VANEK, A.; PENIZEK, V.; SRACEK, O.; KLEMENTOVA, M.; ENGEL, Z.; KAMONA, F.; MAPANI, B. Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia. **Environment International**, Elmsford, v. 124, p. 205-215, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.027>>.

FINK, R.; KUKEC, A.; ERZEN, I. Bioaccessibility of lead in sand intended for playground sandboxes in Slovenia: a preliminary study. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, Zagreb, v. 4, p. 309-314, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1515/aiht-2015-66-2686>>.

FRANCO, C. F. J.; RESENDE, M. F.; FURTADO, L. A.; BRASIL, T. F.; EBERLIN, M. N.; NETTO, A. D. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niteroi, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 599, p. 305-313, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.060>>.

FRONTASYEVA, M.; HARMENS, H. Monitoring of Atmospheric Deposition of Heavy Metals, Nitrogen and Pops in Europe Using Bryophytes. Monitoring Manual, 2015 Survey. <<https://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/MossmonitoringMANUAL-2015-17.07.14.pdf>>.

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; MARRERO, J.; GOMEZ, D.; SMICHOWSKI, P. Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. **Microchemical Journal**, New York, v. 97, p. 62-67, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.006>>.

GAO, P.; LEI, T.; JIA, L.; YURY, B.; ZHANG, Z.; DU, Y.; FENG, Y.; XING, B. Bioaccessible trace metals in lip cosmetics and their health risks to female consumers. **Environmental Pollution**, Barking, v. 238, p. 554-561, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.072>>.

GERDOL, R.; MARCHESINI, R.; IACUMIN, P.; BRANCALEONI, L. Monitoring temporal trends of air pollution in an urban area using mosses and lichens as biomonitors. **Chemosphere**, Oxford, v. 108, p. 388 - 395, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.035>>.

GOPE, M.; MASTO, R. E.; GEORGE, J.; HOQUE, R. R.; BALACHANDRAN, S. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 138, p. 231-241, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008>>.

GOPE, M.; MASTO, R. E.; GEORGE, J.; BALACHANDRAN, S. Tracing source, distribution and health risk of potentially harmful elements(PHEs) in street dust of Durgapur, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 154, p. 280-293, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.042>>.

GUNAWARDANA, C.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces.

Environmental Pollution, Barking, v. 184, p. 44-53, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.010>>.

GUPTA, N.; KHAN, D. K.; SANTRA, S. C. Determination of public health hazard potential of wastewater reuse in crop production. **World Review of Science, Technology and Sustainable Development**, London, v. 7, p. 328-340, 2010. Disponível em:

<<http://doi.org/10.1504/WRSTSD.2010.032741>>.

HAN, Y.; CAO, J.; POSMENTIER, E. S.; FUNG, K.; TIAN, H.; AN, Z. Particulate-associated potentially harmful elements in urban road dusts in Xi'an, China. **Applied Geochemistry**, Barking, v.23, p. 835-845, 2008. Disponível em:

<10.1016/j.apgeochem.2007.09.008>.

HARMENS, H.; NORRIS, D. A.; KOERBER, G. R.; BUSE, A.; STEINNES, E.; RUHLING, A. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 41, p. 6673 - 6687, 2007. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100700369X>>.

HARMENS, H.; NORRIS, D. A.; SHARPS, K.; MILLS, G.; ALBER, R.; ALEKSI AYENAK, Y. et al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “ hotspots ” remain in 2010. **Environmental Pollution**, Barking, v. 200, p. 93 - 104, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.036>>.

HARMENS, H.; NORRIS, D. A.; STEINNES, E.; KUBIN, E.; PIISPANEN, J.; ALBER, R.; ALEKSIAYENAK, Y.; BLUM, O.; COŞKUN, M.; DAM, M.; DE TEMMERMAN, L.; FERNÁNDEZ, J. A.; FROLOVA, M.; FRONTASYEVA, M.; GONZÁLEZ-MIQUEO, L.; GRODZIŃSKA, K.; JERAN, Z.; KORZEKWA, S.; KRMAR, M.; KVIETKUS, K.; LEBLOND, S.; LIIV, S.; MAGNÚSSON, S. H.; MANKOVSKÁ, B.; PESCH, R.; RÜHLING, A.; SANTAMARIA, J. M.; SCHRÖDER, W.; SPIRIC, Z.; SUCHARA, I.; THÖNI, L.; URUMOV, V.; YURUKOVA, Y.; ZECHMEISTER, H. G. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial pattern and temporal trends in Europe. **Environmental Pollution**, Barking, v. 158, p. 3144 - 3156, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749110002745>>.

HAUSER, C.; BUCKLEY, A.; PORTER, J. Passive samplers and community science in regional air quality measurement, education and communication. **Environmental Pollution**, Barking, v.203, p. 243-249, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.028>>.

HOLT, E. A.; MILLER, S. W. Bioindicators: Using Organisms to Measure Environmental Impacts. **Nature Education Knowledge** 3 (10): 8, 2010. Disponível em:

<<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/bioindicators-using-organisms-to-measure-environmental-impacts-16821310>>.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 57, p. 146-152, 2012. Disponível em: <[10.1016/j.atmosenv.2012.04.056](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.056)>.

HUANG, J.; GUO, S.; ZENG, G. M.; LI, F.; GU, Y.; SHI, Y.; SHI, L.; LIU, W.; PENG, S. A new exploration of health risk assessment quantification from sources of soil heavy metals under different land use. **Environmental Pollution**, Barking, v. 243, p. 49-58, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.038>>.

IBANEZ, Y.; LE BOT, B.; GLORENNEC, P. House-dust metal content and bioaccessibility: A review. **European Journal of Mineralogy**, Stuttgart, v. 22, p. 629-637, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2010>>.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2017). **Estimativas populacionais para os municípios e para as Unidades da Federação brasileiros**. Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2017/estimativa_dou_2017.pdf. Acesso em: 20 out. 2018.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2017). **Produto interno bruto dos municípios**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101458.pdf>>.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2018). **Tábuas Completas de Mortalidade**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/populacao/9126-tabuas-completas-de-mortalidade.html?=&t=o-que-e>>.

IKEGAMI, M.; YONEDA, M.; TSUJI, T.; BANNAL, O.; MORISAWA, S. Effect of Particle Size on Risk Assessment of Direct Soil Ingestion and Metals Adhered to Children's Hands at Playgrounds. **Risk Analysis**, New York, v. 34, p. 1677-1687, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/risa.12215>>.

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. (2019). **Normais climatológicas do Brasil**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>>.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. (2016). **Relatório de análises de chumbo em tintas**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/chumbo-em-tintas.pdf>>.

IMTIAZ, M.; RIZWAM, M. S.; XIONG, S.; LI, H.; ASHRAF, M.; SHAHZAD, S. M.; SHAHZAD, M.; RIZWAM, M.; TU, S. Vanadium, recent advancements and research prospects: A review. **Environment International**, Elmsford, v. 80, p. 79-88, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.018>>.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. **Interdisciplinary Toxicology**, Bratislava, v. 7, p. 60-72, 2014. Disponível em: <[10.2478/intox-2014-0009](https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009)>.

JAYARATHNE, A.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G. A.; GOONETILLEKE, A. Assessment of ecological and human health risks of metals in urban road dust based on geochemical fractionation and potential bioavailability. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 635, p. 1609-1619, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.098>>.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, A. K. **Trace elements in soils and plants**, 4th edn. CRC, Ann Arbor, MI, USA, 2011.

KAYEE, P.; SONGPHIM, W.; PARKPEIN, A. Using Thai Native Moss as Bio - Adsorbent for Contaminated Heavy Metal in Air. **Procedia – Social and Behavioral Sciences**, Oxford, v. 197, p. 1037 - 1042, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187704281504313X>>.

KEMPTER, H.; KRACHLER, M.; SHOTYK, W.; ZACCONE, C. Major and trace elements in Sphagnum moss from four Southern German bogs, and comparison with available moss monitoring data. **Ecological Indicators**, v. 78, p. 19 - 25, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.02.029>>.

KŁOS, A.; ZIEMBIK, Z.; RAJFUR, M.; DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, A.; BOCHENEK, Z.; BJERKE, J. W.; TØMMERVIK, H.; ZAGAJEWSKI, B.; ZIÓLKOWSKI, D.; JERZ, D.; ZIELIŃSKA, M.; KREMS, P.; GODYŃ, P.; MARCINIAK, M.; ŚWISŁOWSKI, P. Using moss and lichens in biomonitoring of heavy - metal contamination of forest areas in southern and north - eastern Poland. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 627, p. 438 - 449, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.211>>.

KUMAR, M.; FURUMAI, H.; KURISU, F.; KASUGA, I. Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soak away sediment through speciation and isotopic fingerprinting. **Geoderma**, Amsterdam, v. 211, p. 8–17, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.07.004>>.

LAJAYER, B. A.; GHORBANPOUR, M.; NIKABADI, S. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 145, p. 377-390. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.035>>.

LAZO, P.; STEINNES, E.; QARRI, F.; ALLAJBEU, S.; KANE, S.; STAFILOV, T.; FRONTASYEVA, M. V.; HARMENS, H. Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. **Chemosphere**, Oxford, v.190, p. 337 - 349, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351731559>>.

LI, C. J.; YEH, C. Y.; CHEN, R. Y.; TZENG, C. R.; HAN, B. C.; CHIEN, L. C. Biomonitoring of blood heavy metals and reproductive hormone level related to low semen quality. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 300, p. 815-822, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415300194>>.

LI, Q.; YANG, K.; LI, J.; ZENG, X.; YU, Z.; ZHANG, G. An assessment of polyurethane foam passive samplers for atmospheric metals compared with active samplers. **Environmental Pollution**, Barking, v. 236, p. 498-504, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.043>>.

LIN, B.; ZHU, J. Changes in urban air quality during urbanization in China. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 188, p. 312-321, 2018. Disponível em: <[10.1016/j.jclepro.2018.03.293](http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.293)>.

LIU, E.; YAN, T.; BIRCH, G.; ZHU, Y. Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 476-477, p. 522-531, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.055>>.

LIU, J.; LIU, Y. J.; LIU, Y.; LIU, Z.; ZHANG, A. N. Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 164, p. 261-269, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.030>>.

LUO, X. S.; DING, J.; XU, B.; WANG, Y. J.; LI, H. B.; YU, S. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 424, p. 88-96, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712002653?via%3Dihub>>.

MAHURPAWAR, M. Effects of heavy metals on human health. **International Journal of Research – GRANTHAALAYAH**, p. 1-7, 2015. Disponível em: <http://granthaalayah.com/Articles/Vol3Iss9SE/152_IJRG15_S09_152.pdf>.

MARKET, B. A.; BREURE A. M.; ZECHMEISTER, H.G. **Bioindicators & Biomonitors: Principles, Concepts and Applications**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2003.

MEILLERE, A.; BRISCHOUX, F.; BUSTAMANTE, P.; MICHAUD, B.; PARENTEAU, C.; MARCIAU, C.; ANGELIER, F. Corticosterone levels in relation to trace element contamination along an urbanization gradient in the common blackbird (*Turdus merula*). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 566, p. 93-101. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.014>>.

MELYMUK, L.; BOHLIN - NIZETTO, P.; PROKES, R.; KUKUCKA, P.; PRIBYLOVA, P.; VOJTA, S.; KOHOUTEK, J.; LAMMEL, G.; KLANOVA, J. Uncertainties in monitoring of SVOCs in air caused by within - sampler degradation during active and passive air sampling. **Atmospheric Environment**, Oxford, v.167, p. 553-565, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017305514>>.

MEN, C.; LIU, R.; XU, F.; WANG, Q.; GUO, L.; SHEN, Z. Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 612, p. 138-147, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.123>>.

MORAWSKA, L.; THAI, P. K.; LIU, X.; ASUMADU - SAKYI, A.; AYOKO, G.; BARTONOVA, A.; BEDINI, A.; CHAI, F.; CHRISTENSEN, B.; DUNBABIN, M.; GAO, J.; HAGLER, G. S. W.; JAYARATNE, R.; KUMAR, P.; LAU, A. K. H.; LOUIE, P. K. K.; MAZAHERI, M.; NING, Z.; MOTTA, N.; MULLINS, B.; RAHMAN, M. M.; RISTOVSKI, Z.; SHAFIEI, M.; TJONDRONEGORO, D.; WESTERDAHL, D.; WILLIAMS, R. Applications of low - cost sensing technologies for air quality monitoring and exposure assessment: How far have they gone?. **Environment International**, Elmsford, v. 116, p. 286 - 299, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.018>>.

NASTASE, G.; SERBAN, A.; NASTASE, A. F.; DRAGOMIR, G.; BREZEANU, A. L. Air quality, primary air pollutants and ambient concentrations inventory for Romania. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 184, p. 292-303, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018302656>>.

NAZZAL, Y.; ROSEN, M. A.; AL-RAWABDEH, A. M. Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 185, p. 1847-1858, 2013. Disponível em: <[10.1007/s10661-012-2672-3](https://doi.org/10.1007/s10661-012-2672-3)>.

NHUNG, N. T. T.; SCHINDLER, C.; DIEN, T. M.; PROBST-HENSCH, N.; PEREZ, L.; KUNZLI, N. Acute effects of ambient air pollution on lower respiratory infections in Hanoi children: An eight-year time series study. **Environment International**, Elmsford, v. 110, p. 139-148, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.024>>.

NYKVIST, B.; SPREI, F.; NILSSON, M. Assessing the progress toward lower priced long range battery electric vehicles. **Energy Policy**, Oxford, v. 124, p. 144-155, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.09.035>>.

OKORIE, A.; ENTWISTLE, J.; DEAN, J. R. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. **Chemosphere**, Oxford, v. 86, p. 460-467, 2012. Disponível em: <[10.1016/j.chemosphere.2011.09.047](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.047)>.

PAN, H.; LU, X.; LEI, K. A comprehensive analysis of heavy metals in urban road dust of Xi'an, China: Contamination, source apportionment and spatial distribution. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 609, p. 1361-1369, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.004>>.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. **Chemie der Erde**, Jena, v. 75, p. 143-151, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2015.01.001>>.

QUIROZ, W.; CORTES, M.; ASTUDILLO, F.; BRAVO, M.; CERECEDA, F.; VIDAL, V.; LOBOS, M. G. Antimony speciation in road dust and urban particulate matter in Valparaiso, Chile: Analytical and environmental considerations. **Microchemical Journal**, New York, v. 110, p. 266-272, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.006>>.

RAHMAN, M. S.; KHAN, M. D. H.; JOLLY, Y. N.; KABIR, J.; AKTER, S.; SALAM, A. Assessing risk to human health for heavy metal contamination through street dust in the Southeast Asian Megacity: Dhaka, Bangladesh. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 660, p. 1610-1622, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.006>>.

RAMACHANDRA, T. V.; SUDARSHAN, P. B.; MAHESH, M. K.; VINAY, S. Spatial patterns of heavy metal accumulation in sediments and macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore. **Journal of Environmental Management**, London, v. 206, p. 1204-1210, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.014>>.

RASMUSSEN, P. E.; BEAUCHEMIN, S.; NUGENT, M.; DUGANDZIC, R.; LANOUILLE, M.; CHENIER, M. Influence of Matrix Composition on the Bioaccessibility of Copper, Zinc, and Nickel in Urban Residential Dust and Soil. **Human and Ecological Risk Assessment**, Oxford, p. 351, 371, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10807030801934960>>.

RUBY, M. V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S.; SELLSTONE, C. M. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. **Environmental science & technology**, Easton, v. 30, p. 422-430, 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es950057z>>.

RUBY, M. V.; SCHOOF, R.; BRATTIN, W.; GOLDADE, M.; POST, G.; HARNOIS, M.; MOSBY, D. E.; CASTEEL, S. W.; BERTI, W.; CARPENTER, M.; EDWARDS, D.; CRAGIN, D.; CHAPPELL, W. Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. **Environmental science & technology**, Easton, v. 33, p. 3697-3705, 1999. Disponível em: <[10.1021/es990479z](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es990479z)>.

SHAHADIN, M. S.; AB MUTALIB, N. S.; LATIF, M. T.; CATHERINE, G. M.; TIDI, H. Challenges and Future Direction of Molecular Research in Air Pollution-Related Lung Cancers. **Lung Cancer**, Limerick, v. 118, p. 69-75, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169500218302307>>.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; NETO, J. M. M.; MOURA, C. V. D.; MOURA, E. M. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 1863-1867, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000900008>.

SKERFVING, S.; LOFMARK, L.; LUNDH, T.; MIKOCZY, Z.; STROMBERG, U. Late effects of low blood lead concentrations in children on school performance and cognitive functions. **Neurotoxicology**, Amsterdam, v. 49, p. 114-120, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161813X15000856>>.

SKRBIC, B. D.; BULJOVICIC, M.; JOVANOVIC, G.; ANTIC, I. Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. **Chemosphere**, Oxford, v. 205, p. 452-462, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.124>>.

SOLTANI, N.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; TAVAKOL, T.; LAHIJANZADEH, A. R.; JAAFARZADEH, N.; KERMANI, M. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Isfahan metropolis, Iran. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 505, p. 712–723, 2015. Disponível em: <10.1016/j.scitotenv.2014.09.097>.

STAFILOV, T.; SAJN, R.; BARANDOVSKI, L.; ANDONOVSKA, K. B.; MALINOVSKA, S. Moss biomonitoring of atmospheric deposition study of minor and trace elements in Macedonia. **Air Quality, Atmosphere & Health**, Berlim, v. 11, p. 137-152, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11869-017-0529-1>>.

STEINNES, E.; UGGERUD, H. T.; PFAFFHUBER, K. A.; BERG, T. Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Norway-Country Moss Survey 2015. **Norwegian Institute for Air Research**, Trondheim, v. 594, p. 1-53, 2016. Disponível em: <<https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M594/M594.pdf>>.

SURYAWANSHI, P. V.; RAJARAM, B. S.; BHANARKAR, A. D.; RAO, C. V. C.; Determining heavy metal contamination of road dust in Delhi, India. **Atmósfera**, Cidade do México, v. 29, p. 221-234, 2016. Disponível em: <10.20937/ATM.2016.29.03.04>.

TANG, Z.; CHAI, M.; CHENG, J.; JIN, J.; YANG, Y.; NIE, Z.; HUANG, Q.; LI, Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coalmining city in eastern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 138, p. 83-91, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.003>>. THE RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM – RAIS. **Toxicity Values and Physical Parameters Search**, 2018. Disponível em: <https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem>.

TISZA, M.; CZINEGE, I. Comparative study of the application of steels and aluminium in lightweight production of automotive parts. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, Beijing, v. 4 p. 229-238, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2018.09.001>>.

THONI, L.; YURUKOVA, L.; BERGAMINI, A.; ILYIN, I.; MATTHAEI, D. Temporal trends and spatial patterns of heavy metal concentrations in mosses in Bulgaria and Switzerland: 1990 e 2005. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 45, p. 1899 - 1912, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101100080X>>.

TOMTOM TRAFFIC INDEX. **Measuring Congestion worldwide**. 2016. Disponível em: <https://www.tomtom.com/en_gb/trafficindex/city/recife>. Acesso em: 24 set. 2018.

TONG, S. T. Y. Indoor and outdoor household dust contamination in Cincinnati, Ohio, USA. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v. 20, p. 123-133, 1998. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1006561832381>>.

TURNER, A.; RADFORD, A. Bioaccessibility of trace metals in boat paint particles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 73, p. 817-824, 2010. Disponível em: <10.1016/j.ecoenv.2010.02.022>.

US EPA, 1989. Risk assessment guidance for Superfund, **vol. I: human health evaluation manual**. Office of Solid Waste and Emergency Response. Disponible em: <EPA/540/1-89/002>.

US EPA, 2001. Risk assessment guidance for Superfund: volume III — part A, process for conducting probabilistic risk assessment. Washington, D.C.: **US Environmental Protection Agency**. Disponible em: <EPA 540-R-02-002>.

US EPA, 2002. Child specific exposure factors handbook. Washington, DC: **National Center for Environmental Assessment**. Disponible em: <EPA-600-P-00-002B>.

US EPA, 2007. Estimation of relative bio-availability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, **U.S. Environmental Protection Agency**. Disponible em: <OSWER 9285.7-77>.

US EPA, 2017. Method 1340 - In vitro bioaccessibility assay for lead in soil. Washington, D.C.: **US Environmental Protection Agency**. Disponible em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/201703/documents/method_1340_update_vi_final_3-22-17.pdf>.

USERO, J.; REGALADO, E. G.; GRACIA, I. Trace Metals in the Bivalve Mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of Southern Spain. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 32, p. 305-310, 1996. Disponible em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X95002096>>.

VIGNERI, R.; MALANDRINO, P.; GIANI, F.; RUSSO, M.; VIGNERI, P. Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer. **Molecular and Cellular Endocrinology**, Limerick, v. 457, p. 73-80, 2017. Disponible em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0303720716304385>>.

WALRAVEN, N.; BAKKER, M.; VAN, B. J. H.; KLAVER, G. T.; MIDDLEBURG, J. J.; DAVIES, G. R. Factors controlling the oral bioaccessibility of anthropogenic Pb in polluted soils, **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 506, p. 149-163, 2015. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.118>>.

WAN, D.; SONG, L.; YANG, J.; JIN, Z.; CHAN, C.; MAO, X.; LIU, D.; SHAO, Y. Increasing heavy metals in the background atmosphere of central North China since the 1980s: Evidence from a 200-year lake sediment record. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 138, p. 183-190, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.015>>.

WANG, X.; WANG, W.; JIAO, S.; YUAN, J.; HU, C.; WANG, L. The effects of air pollution on daily cardiovascular diseases hospital admissions in Wuhan from 2013 to 2015. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 182, p. 307-312, 2018. Disponible em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018301882>>.

WEI, B.; YANG, L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, New York, v. 94, p. 99-107, 2010. Disponible em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09001416>>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. (2017). **World Development Indicators: Urbanization**. Disponível em: <<http://wdi.worldbank.org/table/3.12#>>

WRAGG, J.; CAVE, M.; BASTA, N.; BRANDON, E.; CASTEEL, S.; DENYS, S.; GRON, C.; OOMEN, A.; REIMER, K.; TACK, K.; WIELE, T. V. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 409, p. 4016-4030, 2011. Disponível em: <[10.1016/j.scitotenv.2011.05.019](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.019)>.

WU, Z.; FENG, X.; LI, P.; LIN, C. J.; QIU, G.; WANG, X.; ZHAO, H.; DONG, H. Comparison of in vitro digestion methods for determining bioaccessibility of Hg in rice of China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 68, p. 185-193, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.10.008>>.

YANG, X.; MILLS-BEALE, J.; YOU, Z. Chemical characterization and oxidative aging of bio-asphalt and its compatibility with petroleum asphalt. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 142, p. 1837-1847, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.100>>.

YOSHINAGA, J.; YAMASAKI, K.; YONEMURA, A.; ISHIBASHI, Y.; KAIDO, T.; MIZUNO, K.; TAKAGI, M.; TANAKA, A. Lead and other elements in house dust of Japanese residences – Source of lead and health risks due to metal exposure. **Environmental Pollution**, Barking, v. 189, p. 223-228, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.03.003>>.

YU, Y.; YANG, J. Oral bioaccessibility and health risk assessment of vanadium(IV) and vanadium(V) in a vanadium titanomagnetite mining region by a whole digestive system in-vitro method (WDSM). **Chemosphere**, Oxford, v. 215, p. 294-304, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.042>>.

YUAN, J.; LU, Y.; FERRIER, R. C.; LIU, Z.; SU, H.; MENG, J.; SONG, S.; JENKINS, A. Urbanization, rural development and environmental health in China. **Environmental Development**, Amsterdam, v. 28, p. 101-110. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.10.002>>.

ZHANG, S.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, R.; GAO, P.; CUI, X.; MA, L. Q. Bioaccessibility of PAHs in contaminated soils: Comparison of five in vitro methods with Tenax as a sorption sink. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 601, p. 968-974, 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017>>.

ZIO, E. The future of risk assessment. **Reliability Engineering & System Safety**, Amsterdam, v. 177, p. 176-190, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ress.2018.04.020>>.