



CAPTAR
ciência e ambiente para todos

volume 11 • 2022 • art. 3

Ressuspensão de Poeiras Rodoviárias: emissões, composição química e toxicidade

A ressuspensão de poeiras depositadas nas rodovias contribui significativamente para os níveis de matéria particulada inalável (PM₁₀) na atmosfera. As emissões e a composição química destas poeiras apresentam uma enorme variabilidade geográfica, dependendo de vários fatores como a frota em circulação e a meteorologia. Dada a escassez de estudos, foram efetuadas pela primeira vez amostragens, utilizando uma câmara de ressuspensão *in situ*, em rodovias de várias cidades portuguesas. As amostras de PM₁₀ foram sujeitas a caracterização química detalhada e a bioensaios da inibição da bioluminescência da bactéria *Aliivibrio fischeri* para avaliar a toxicidade. Comparativamente com as superfícies asfaltadas, o pavimento calcetado a granito favorece a acumulação, e consequente ressuspensão, de cargas de poeiras muito mais elevadas. Verificou-se que o PM₁₀ ressuspenso integra centenas de constituintes orgânicos distintos, incluindo compostos cancerígenos. Entre os elementos químicos mais abundantes constam o Si, Al, Fe, Ca e K, de natureza maioritariamente crustal. O cálculo de índices geoquímicos mostrou que as poeiras rodoviárias são extremamente contaminadas por elementos resultantes do desgaste de pneus e travões (e.g. Sb, Sn, Cu, Bi e Zn), os quais contribuem para riscos ecológicos muito elevados.

Palavras-chave

poeiras de ressuspensão rodoviária
PM₁₀
fatores de emissão
constituintes orgânicos e inorgânicos
ecotoxicidade

Célia Alves^{1*}

¹ Departamento de Ambiente e Ordenamento, Centro de Estudos do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro, Portugal.

* celia.alves@ua.pt

ISSN 1647-323X

Artigo em acesso aberto sob [licença](#)

[CC-BY](#)

© 2021 Autores

INTRODUÇÃO

Um relatório recentemente publicado com a análise de dados de 195 países concluiu que, em 2019, a poluição do ar foi responsável por cerca de 7 milhões de mortes, sobretudo por causas respiratórias e cardiovasculares. A poluição do ar é um dos principais fatores de risco ambiental, posicionando-se em 5º lugar, logo a seguir a fatores de risco tradicionais, como a hipertensão, o tabaco, a diabetes e o colesterol elevado (HEI, 2020). Mais de 90% da população mundial vive em locais onde a concentração de poluentes atmosféricos excede os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde. Um em cada 10 óbitos tem como causa a má qualidade do ar. Pelas suas reduzidas dimensões, a matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 ou 2.5 μm (PM₁₀ e PM_{2.5}, respetivamente) é inalável, constituindo um dos poluentes atmosféricos mais nefastos para a saúde pública. Em 2013, a Agência Internacional para a Investigação do Cancro englobou as partículas atmosféricas no Grupo I, ou seja, estas passaram a ser classificadas como agentes cancerígenos para o ser humano.

O tráfego rodoviário representa uma das principais fontes de emissão antropogénicas de matéria particulada para a atmosfera. As emissões automóveis podem ser subdivididas em emissões de exaustão e emissões de não exaustão. Estas últimas englobam as partículas que resultam do desgaste de travões e pneus e a ressuspensão de poeiras depositadas nas vias. Com a melhoria da qualidade dos combustíveis, a imposição de limites de emissão cada vez mais restritivos e a introdução de dispositivos de tratamento dos gases de exaustão (e.g. catalisadores e filtros de partículas), as emissões dos canos de escape têm vindo a diminuir, enquanto as emissões de não exaustão adquiriram um protagonismo crescente, apesar de não terem sido alvo de qualquer tipo de regulamentação. Vários estudos apontam para que, em 2030, as emissões de não exaustão passem a constituir 90% do total de emissões automóveis (Harrison et al., 2021; Piscitello et al., 2021).

Entre as emissões de não exaustão, a ressuspensão de poeiras rodoviárias representa uma fração importante do total, contribuindo significativamente para os níveis de matéria particulada na atmosfera. Por exemplo, em Langzhou, na China, 25% das concentrações atmosféricas de PM_{2.5} tem origem na ressuspensão de poeiras rodoviárias (Chen et al., 2019). Em Espanha, em ambientes urbanos e industriais, 20 a 35% dos níveis de PM₁₀ resultam das poeiras depositadas nas rodovias que entram em suspensão no ar (Amato et al., 2014). Na Índia, as poeiras rodoviárias são a principal fonte de PM₁₀, constituindo até 66% dos teores de material particulado observados na atmosfera da cidade de Nova Deli (Jalan e Dholakia, 2019).

O material ressuspenso contém elementos metálicos com origem no desgaste mecânico de travões e pneus, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) cancerígenos emitidos pelos canos de escape que se depositam nas vias, constituintes das borrachas dos pneus e vários outros compostos emitidos por múltiplas fontes que sedimentam e são depois reemitidos para a atmosfera por ação do vento ou pela passagem de veículos, constituindo um risco para a população exposta. Apesar da contribuição significativa para os níveis atmosféricos, as emissões e a composição química destas poeiras apresentam uma enorme variabilidade geográfica, dependendo de vários fatores como a frota em circulação e a meteorologia. Dada a escassez de estudos, foram efetuadas pela primeira vez amostragens em rodovias de várias cidades portuguesas com o objetivo de: i) obter fatores de emissão representativos da ressuspensão rodoviária em

países do Sul da Europa e ii) efetuar a caracterização das propriedades químicas e toxicológicas deste tipo de material particulado.

METODOLOGIA

Amostragem

As amostragens foram efetuadas com apoio das Câmaras Municipais e das autoridades policiais em 7 ruas de Viana do Castelo, 6 do Porto, 6 de Lisboa e 8 de Aveiro e Ílhavo (Tabela I). A seleção teve em consideração a proporção entre vias asfaltadas e pavimentadas com paralelepípedo de granito e ainda a diferenciação espacial e as respetivas funcionalidades (bairros residenciais e áreas com influência dos setores primários, secundário ou terciário), as quais se refletem em diferentes intensidades de tráfego. As amostragens foram realizadas após um período de pelo menos uma semana sem eventos de precipitação. Nas rodovias seleccionadas foram efetuadas cinco amostragens em múltiplos de 1 m² usando uma câmara de ressuspensão *in situ* desenhada pelo Doutor Fúlvio Amato do Instituto de Diagnóstico Ambiental e da Água de Barcelona (Figura 1). Mais detalhes sobre a conceção da câmara de ressuspensão podem ser encontrados em Amato et al. (2009) e Amato et al. (2011). O tempo de amostragem por cada m² de via foi de 30 minutos. Depois de aspiradas a um caudal de 25 L min⁻¹, as partículas mais grosseiras e pesadas sedimentam na câmara ou são retidas num filtro elutriador de placas, enquanto as mais finas seguem o seu percurso e são coletadas como PM₁₀ num filtro de quartzo com 47 mm de diâmetro.



TABELA I: Locais onde foram efetuadas amostragens de poeiras rodoviárias.

Cidade	Rodovia	Descrição
Viana do Castelo	1	Rua Alto Xisto – área residencial nos arredores da cidade influenciada por atividades agrícolas; pavimento de paralelo de granito com declive ligeiro; sem semáforos
	2	Av. Capitão Gaspar de Castro – rua de acesso ao centro da cidade e a áreas residenciais com vários serviços públicos; pavimento de asfalto sem declive; semáforos de velocidade
	3	Largo João Tomás da Costa – acesso ao centro da cidade pela frente ribeirinha; pavimento de asfalto sem declive; semáforos de velocidade
	4	Av. Combatentes da Grande Guerra – avenida central da cidade com ligação à estação de comboios; pavimento de paralelo de granito com declive muito ligeiro; sem semáforos
	5	Av. 25 de Abril – via principal de entrada/saída da cidade; amostragem em saída declivosa da avenida para um bairro residencial; pavimento de asfalto
	6	Av. do Atlântico – avenida de acesso à principal praia da cidade, próxima dos estaleiros navais; pavimento de asfalto com declive muito ligeiro; semáforos de velocidade
	7	ESTG – estrada local no campus da Escola Superior de Tecnologia e Gestão; pavimento de asfalto sem declive
Porto	1	Av. da Boavista – avenida no centro da cidade com intenso movimento; semáforos; pavimento de asfalto sem declive
	2	Av. Fernão de Magalhães – avenida muito congestionada com trânsito de “para-arranca” devido a passadeiras e semáforos; pavimento de asfalto sem declive
	3	Campo Mártires da Pátria – amostragem na rua entre o Tribunal da Relação do Porto e o Jardim da Cordoaria, nas proximidades do Hospital de Santo António; pavimento de paralelo de granito sem declive; sem semáforos
	4	Rua da Constituição – artéria principal no centro da cidade; tráfego intenso; semáforos; pavimento de asfalto sem declive
	5	Rua do Campo Alegre - artéria principal no centro da cidade; tráfego intenso; semáforos; pavimento de asfalto sem declive
	6	Túnel rodoviário – centro da cidade; tráfego intenso; pavimento de asfalto sem declive
Lisboa	1	Rua Manuel Jesus de Coelho – rua estreita perpendicular à Av. da Liberdade com tráfego intenso e pouca dispersão; pavimento de asfalto sem declive; sem semáforos, mas com congestionamento frequente
	2	Rua da Artilharia 1, Campolide – centro da cidade; tráfego intenso; pavimento de paralelo de granito sem declive; sem semáforos
	3	Av. das Forças Armadas – rua no centro da cidade nas proximidades do Hospital de Santa Maria com tráfego intenso; amostragem após rotunda; pavimento de asfalto sem declive; sem semáforos
	4	Av. Padre António Proença – área residencial com menor fluxo de tráfego; pavimento de asfalto sem declive; sem semáforos
	5	Túnel João XXI, Campo Pequeno – túnel rodoviário no centro da cidade com elevado volume de tráfego; pavimento de asfalto sem declive
	6	Túnel Marquês de Pombal – túnel rodoviário no centro da cidade com elevado volume de tráfego; proibida circulação a pesados; pavimento de asfalto; amostragem em zona sem declive
Aveiro/Ílhavo	1	Rotunda da Av. dos Bacalhoeiros – via de acesso ao centro da Gafanha da Nazaré e a área empresarial e portuária; pavimento de asfalto
	2	Rotunda da Av. 25 de Abril, centro de Ílhavo, junto à Câmara Municipal; pavimento de asfalto
	3	Rotunda junto ao Rio Boco e da ponte que liga Ílhavo à Gafanha de Aquém; pavimento de asfalto
	4	Rotunda da Av. do Porto Comercial, Gafanha da Nazaré, Ílhavo; pavimento de asfalto
	5	Campus da Universidade de Aveiro, junto à reitoria; pavimento de asfalto sem declive
	6	Campus da Universidade de Aveiro, via de acesso à rotunda da Av. da Universidade (N235); pavimento de asfalto
	7	Rua Nova do Caião, Esgueira, Aveiro – artéria local em zona suburbana de moradias; pavimento de asfalto sem declive; sem semáforos
	8	Campus da Universidade de Aveiro – via local junto ao Departamento de Educação e Psicologia; pavimento de asfalto sem declive

Determinações analíticas

Após amostragem, todos os filtros foram pesados para se obter a massa de material aerolizável e inalável por m² de via. Para determinação do carbono orgânico e elementar (OC e EC) por uma técnica termo-ótica foram retirados de cada filtro 2 círculos de 9 mm de diâmetro. Os metais foram determinados após digestão ácida por plasma induzido acoplado a espectrometria de massas e a emissão atômica (ICP-MS e ICP-AES, respectivamente). Para esta determinação foram também retirados de cada filtro 2 círculos de 9 mm de diâmetro. Os círculos das várias réplicas de amostragem, para cada rua, foram combinados e digeridos recorrendo a uma mistura de ácidos de 1.25 mL HNO₃; 2,5 mL HF; 1,25 mL HClO₄, em vasos de Teflon de 60 mL. Em seguida, as amostras foram submetidas a evaporação numa placa de aquecimento a 230 °C e redissolução final com HNO₃, após a qual foram analisadas para um total de cerca de 60 elementos. O material de referência NBS1633b foi também digerido para determinar a precisão do método. Esta última oscilou entre 3 e 5% e < 10% para ICP-AES e ICP-MS, respectivamente. Para a maioria dos elementos, os limites de deteção foram de 0.01 ng m⁻³. Os compostos orgânicos no PM₁₀ foram identificados e quantificados após extração com vários solventes por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Após remoção de 6 círculos de 9 mm de diâmetro de cada filtro para determinação da fração carbonácea, análise de elementos maioritários e vestigiais e ensaios de toxicidade, a área sobranete de todos os filtros de cada rua foi combinada e extraída sequencialmente com diclorometano e metanol. Os solventes foram concentrados até um volume de 0.5 mL num TurboVap® LV (Biotage). Os extratos foram depois levados à secura com uma corrente suave de azoto e separados em várias classes orgânicas numa coluna de sílica, utilizando eluentes de polaridade crescente. As classes de compostos contendo grupos hidroxílicos e carboxílicos foram derivatizadas por silição antes da análise cromatográfica. A descrição detalhada do procedimento de extração e as condições operatórias do GC-MS podem ser encontradas em Alves et al. (2011).

Ensaio de toxicidade

Para avaliar a toxicidade das amostras de PM₁₀, aos filtros de poeiras foi aplicado o bioensaio de inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri*, atualmente designada como *Aliivibrio fischeri*. Os bioensaios foram realizados na Universidade de Pannonia (Hungria). Nesta instituição, com base no bioensaio descrito na norma ISO 21338:2010 que descreve a determinação dos efeitos inibitórios de sedimentos, outros sólidos e amostras de água com cor na emissão de luz pela bactéria, foram implementadas algumas adaptações e desenvolvida uma nova versão cinética do teste para estimar a ecotoxicidade de amostras de aerossóis atmosféricos. Para a realização do ensaio, 2 círculos com 9 mm de diâmetro foram retirados de cada filtro e triturados num almofariz, ao qual foram adicionados 2 mL de água Milli-Q. A suspensão aquosa foi depois transferida com ajuda de uma espátula revestida a Teflon para frascos de 4 mL, os quais foram sujeitos a agitação vórtex durante aproximadamente 1 minuto. O kit de teste utilizado foi o LUMIstox (Hach Lange) que inclui bactérias liofilizadas, solução de reconstituição e solução de NaCl. As bactérias liofilizadas foram reidratadas com a solução de reativação e estabilizadas por 30 minutos a 12°C. O ensaio foi realizado em microplacas de polipropileno branco de 96 poços. Foram efetuadas determinações duplas de onze diluições para cada amostra: 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.13, 1.56, 0.781, 0.391, 0.195 e 0.0977%. As diluições foram realizadas com solução de NaCl (2%). Após adição do extrato aquoso da amostra à

suspensão de bactérias reidratadas, a intensidade da bioluminescência foi registada continuamente durante os primeiros 30 s (Luminoskan Ascent, Thermo Scientific). O luminómetro possuiu um sistema de agitação que garante a mistura eficaz da amostra e das bactérias durante as medições. As perdas de luminescência devidas a interferências na absorção da luz por amostras coloridas são compensadas usando como referência a intensidade de luminescência do valor de pico observado imediatamente após a adição de bactérias à amostra. Os valores de EC_{50} (concentrações para as quais se observou uma perda de 50% na luminescência após contacto com o extrato aquoso do material particulado) foram calculados pelo software Ascent, fornecido pela Aboatox Co. (Finlândia). Os valores de EC_{50} foram determinados individualmente para cada amostra. Todo o procedimento foi seguido sem utilização de filtros (controlo) e com filtros não amostrados (brancos).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para a massa de poeiras que é aerolizável na forma de PM_{10} por m^2 (RD) para as várias cidades estão representados na Figura 2. As cargas de poeiras que entram em suspensão nos pavimentos com paralelepípedos de granito são muito mais elevadas quando comparadas com pavimentos de asfalto. O valor de RD para a rua calcetada do Porto é muito superior ao observado nas ruas com este tipo de pavimento em Viana do Castelo e Lisboa. Ao contrário das ruas asfaltadas do Porto abrangidas neste estudo, a rua calcetada não é sujeita a lavagem, mas sim varredura. Comparativamente com as ruas de calçada de granito das outras cidades, o pavimento desta rua portuense apresenta juntas mais largas entre os paralelepípedos com grande acumulação de terra e areia. A passagem dos veículos contribui, muito provavelmente, para a desagregação e ressuspensão desse material. Em Viana de Castelo, na rua identificada com o nº 1, foram efetuadas medições antes e após lavagem do pavimento de granito com jato de água. A simples lavagem com água revelou ser eficaz, verificando-se um decréscimo de 83%, passando-se de valores de PM_{10} de cerca de 9 mg por m^2 para um valor médio inferior a 2 mg m^{-2} . Entre as rodovias asfaltadas da cidade minhota, os valores mais elevados de RD foram obtidos na rua nº 5, num local declivoso que obriga a cedência de passagem, onde os veículos são sujeitos a travagem. Em Lisboa, nos pavimentos asfaltados, as cargas de poeiras mais elevadas foram observadas numa rua estreita e pouco ventilada (rua nº 1) que, apesar de não ter passadeiras e semáforos, regista habitualmente congestionamentos de tráfego. Globalmente, a cidade do Porto registou os valores mais baixos em resultado da adoção pelo município de um plano de melhoria da qualidade do ar que inclui a lavagem diária das principais ruas e avenidas durante o período noturno. Comparativamente, os níveis observados em Lisboa foram, em média, 9 vezes superiores. Excetuando a rotunda no centro de Ílhavo (assinalada com o nº 2), os valores de RD em Aveiro e Ílhavo situaram-se abaixo dos registados em Lisboa, refletindo as menores densidades de tráfego. Comparativamente com os outros locais, a rotunda do centro de Ílhavo não é tão afetada pelo vento, por ser rodeada de edificado que serve de proteção. Os demais pontos de amostragem localizam-se em espaços abertos, nos quais o vento frequente provoca o varrimento e dispersão das partículas depositadas nas vias.

Os valores de RD obtidos neste estudo enquadram-se nos intervalos reportados na literatura para outras cidades. Em Paris foram registados valores de 0.66 a 2.43 mg m⁻² em rodovias asfaltadas e 10.3 mg m⁻² numa avenida calcetada a granito (Amato et al., 2016). Os valores documentados para ruas asfaltadas de Zurique oscilam entre 0.2 e 1.3 mg m⁻², enquanto cargas de poeiras mais elevadas foram registadas nas cidades espanholas de Barcelona (3.7–23.1 mg m⁻²) e Girona (1.3–7.1 mg m⁻²) (Amato et al., 2009). Comparativamente com Birmingham, Nova Deli apresentou valores de RD muito mais elevados: 9.34 ± 5.56 mg m⁻² (via de tráfego intenso, Birmingham), 12.1 ± 9.3 mg m⁻² (túnel rodoviário de Queensway, Birmingham) e 72.9 ± 24.3 mg m⁻² (via de tráfego intenso, Nova Deli) (Pant et al., 2015).

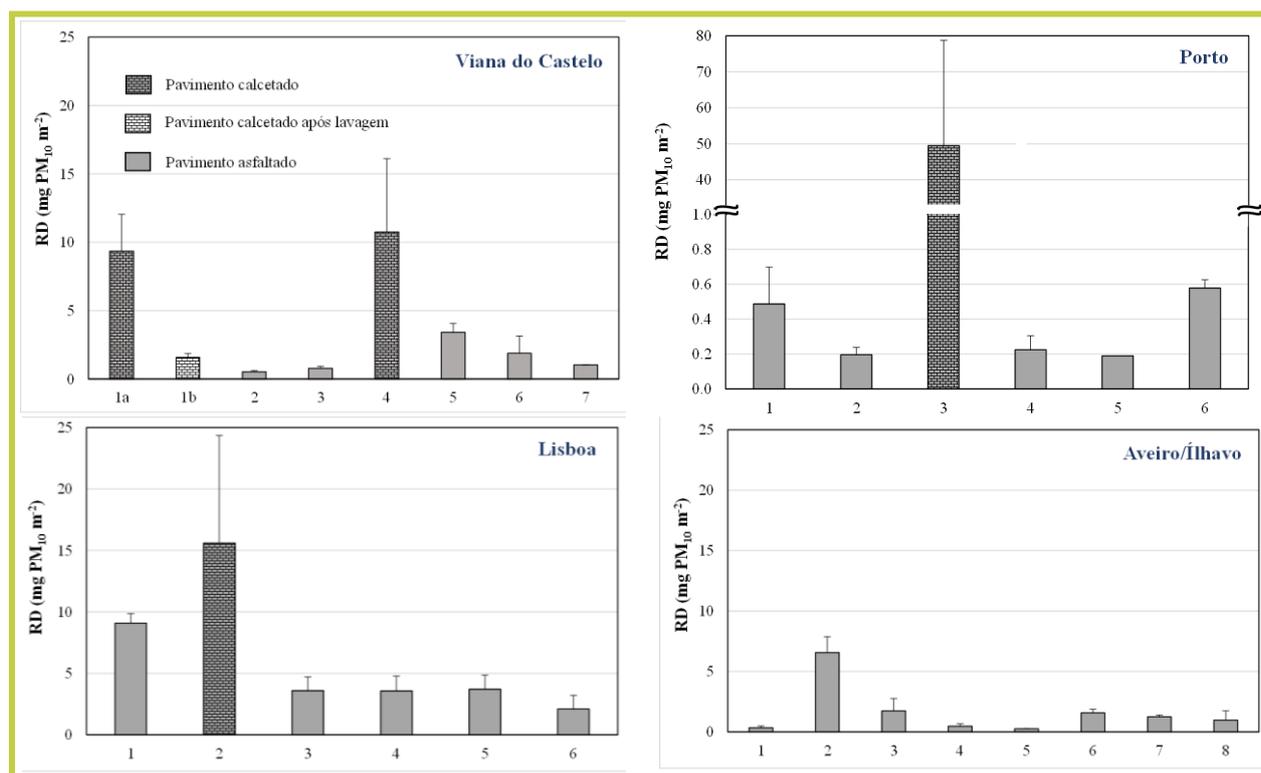


FIGURA 2: Cargas de poeiras rodoviárias aerolizáveis na forma de mg de PM₁₀ por m² (RD) (valores médios para os vários filtros amostrados em cada rodovia e respetivos desvios-padrão). As barras com malha quadriculada representam ruas pavimentadas com paralelepípedo de granito. As demais barras correspondem a rodovias asfaltadas.

As cargas de poeiras em mg de PM₁₀ por m², designadas por RD, foram convertidas em fatores de emissão (EF), ou seja, em mg de PM₁₀ emitido por veículo e por km percorrido, usando a seguinte equação (Amato et al., 2011):

$$EF = 4.59 \times RD^{0.81}$$

A Tabela II compara os fatores de emissão médios obtidos para as várias cidades portuguesas com os reportados em estudos realizados noutros países. Os fatores de emissão obtidos em Portugal situam-se na gama de valores documentados para outras cidades do sul da Europa, mas são mais baixos do que os

publicados para países nórdicos. Na Escandinávia, os condutores são obrigados a mudar de pneus durante os meses de inverno. Os pneus de inverno têm incrustações metálicas que aumentam a aderência e a tração. No entanto, apesar de permitirem uma condução mais segura em condições meteorológicas adversas, o atrito com o pavimento provoca emissões elevadas de partículas que contêm altos teores de metais.

A análise química da fração inalável das poeiras rodoviárias revelou uma composição maioritariamente inorgânica. Dependendo do local, o carbono orgânico constituiu 6 a 11% da massa de PM₁₀, enquanto o carbono elementar oscilou entre valores inferiores a 1% em Viana do Castelo até cerca de 8% em Lisboa (Tabela III). Os elementos minerais típicos da crosta terrestre, como o silício, o alumínio, o ferro e o cálcio, estiveram sempre entre as mais abundantes. As concentrações de cálcio nas amostras das ruas de Lisboa foram aproximadamente 3 vezes superiores quando comparadas com os níveis observados nas outras cidades. Isto tem a ver com o facto de os solos lisboetas apresentarem uma geologia calcária, enquanto nas cidades mais a norte domina a rocha granítica (Inácio et al., 2008). Os constituintes minoritários representaram menos de 1% da massa do PM₁₀, mas integraram, entre outros, elementos antropogénicos importantes que resultam do desgaste mecânico dos pneus e dos travões, como o cobre, o zinco, o antimónio e o bário.

TABELA II: Fatores de emissão (EF) médios para ressuspensão de PM₁₀ em rodovias nacionais (assinaladas pelo quadro a cinza) e valores retirados da literatura para outros locais (Casotti Rienda e Alves, 2021).

Local	EF (mg veículo ⁻¹ km ⁻¹)
<i>Lisboa</i>	130
<i>Porto</i>	19
<i>Viana do Castelo</i>	41
<i>Aveiro</i>	31
<i>Ílhavo</i>	114
<i>Milão</i>	13-32
<i>Barcelona</i>	97
<i>Alemanha (Leipzig, Berlin e Saale)</i>	57-109
<i>Copenhaga</i>	46-108
<i>Estocolmo</i>	198
<i>Helsínquia</i>	121

A composição orgânica variou com o tipo de pavimento, as características de circulação rodoviária em cada via e com outras fontes emissoras nas imediações. Como exemplo, mostram-se gráficos circulares com as classes orgânicas principais detetadas nas amostras de 3 ruas da cidade do Porto (Figura 3). A análise cromatográfica permitiu verificar que a matéria particulada integra centenas de constituintes orgânicos, incluindo hopanóides, alcanos lineares e outros alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, álcoois lineares e outros tipos de álcoois, esteróis, diversos tipos de ácidos (hidróxi-, oxo-, n-alcanóicos, n-alcenóicos, aromáticos e outros), derivados do glicerol, lactonas, açúcares e seus derivados, compostos fenólicos e plásticos. Excetuando as ruas pavimentadas com pedra de granito, em média, cerca de 40% da fração orgânica analisada foi constituída por compostos plásticos, tais como ftalatos e bis(2-etil-hexil)adipato

com origem provável nas borrachas dos pneus. Alguns destes compostos são classificados como disruptores endócrinos (Ong et al., 2022).

TABELA III: Composição química média do PM₁₀ amostrado nos pavimentos de vias públicas de algumas cidades.

Constituintes maioritários (%)	Viana do Castelo	Porto	Lisboa
<i>OC</i>	5.56 ± 1.24	7.14 ± 3.48	10.05 ± 3.16
<i>EC</i>	0.23 ± 0.12	2.83 ± 2.29	7.83 ± 3.37
<i>SiO₂</i>	38.9 ± 22.6	18.5 ± 12.3	10.0 ± 2.02
<i>Al₂O₃</i>	13.0 ± 7.52	6.16 ± 4.10	2.61 ± 0.59
<i>Fe</i>	5.15 ± 2.41	3.82 ± 1.24	4.65 ± 2.84
<i>Ca</i>	2.27 ± 2.00	3.35 ± 1.23	10.8 ± 1.66
<i>K</i>	1.90 ± 1.19	1.39 ± 1.26	0.51 ± 0.10
<i>S</i>	0.76 ± 0.86	0.31 ± 0.15	0.34 ± 0.13
<i>Na</i>	0.74 ± 0.39	0.70 ± 0.58	0.19 ± 0.08
<i>Mg</i>	0.52 ± 0.25	0.25 ± 0.14	0.40 ± 0.12
<i>P</i>	0.22 ± 0.09	0.07 ± 0.06	0.07 ± 0.02
<i>Ti</i>	0.63 ± 0.30	0.14 ± 0.06	0.18 ± 0.02
Constituintes minoritários (g kg⁻¹)			
<i>Outros elementos</i>	9.74 ± 0.45	4.45 ± 1.84	7.62 ± 0.68

Para avaliar o grau de contaminação das poeiras rodoviárias, foram calculados vários índices geoquímicos, tendo por base as concentrações dos elementos. O impacto antropogénico foi quantificado através do Fator de Enriquecimento, o qual é calculado pela razão entre a concentração do metal X e um elemento normalizador, também designado como elemento de referência, no material particulado dividido pela razão entre a concentração do mesmo metal e o elemento normalizador na crosta terrestre (Casotti Rienda e Alves, 2021):

$$\text{Fator de Enriquecimento (X)} = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{ref}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{C_x}{C_{ref}}\right)_{crosta}}$$

Pela sua abundância na crosta terrestre, o alumínio foi escolhido como elemento normalizador. Valores abaixo de 2 indicam que o metal é pouco enriquecido, que a contribuição antropogénica é mínima e que a sua origem é maioritariamente natural. Quanto mais elevado o fator de enriquecimento, mais importante é a contribuição antropogénica para dado metal. A Figura 4 mostra os fatores de enriquecimento médios obtidos para as amostras de duas ruas da cidade do Porto. O antimónio, estanho, ferro, cobre, chumbo e zinco apresentaram enriquecimentos muito elevados, da ordem das dezenas ou centenas, revelando uma origem claramente antropogénica, no desgaste de travões e pneus.

Foram também calculados índices de poluição, os quais constituem a razão entre a concentração de determinado elemento na amostra de poeiras e a concentração de fundo na crosta terrestre para esse mesmo elemento. Multiplicando o índice de poluição para cada elemento pelo respetivo fator de resposta tóxica retirado da literatura, obtém-se o Fator de Risco Ecológico (Alves et al., 2020):

$$Er_x = PI_x \times T_x$$

onde PI_x representa o índice de poluição para o elemento x e T_x o fator de toxicidade para esse mesmo elemento. Valores de Er_x inferiores a 40 indicam risco ecológico baixo, valores acima de 160 ou 320 revelam riscos ecológicos altos ou muito altos, respetivamente (Kamani et al., 2018). Os resultados obtidos no presente trabalho revelaram riscos ecológicos muito altos para o antimónio, cádmio, cobre e arsénio (Figura 5). Os valores mais elevados foram obtidos em ruas onde se registam travagens frequentes e, no caso do arsénio, em rodovias localizadas nas imediações de jardins ou áreas agrícolas, onde são provavelmente usados herbicidas que contêm este elemento químico (Punshon et al., 2017). O antimónio, Sb, pode ser considerado o poluente de maior preocupação, pois representou cerca de 60% do total do risco ecológico. O antimónio é um elemento químico muito abundante nos travões (Grigoratos e Martini, 2015).

Nos bioensaios com a bactéria *Aliivibrio fischeri* foram determinadas as concentrações para as quais se observou uma perda de 50% na luminescência (EC_{50}) após contacto com o extrato aquoso do material particulado. A partir dos valores de EC_{50} foram calculadas as Unidades de Toxicidade ($TU = 1/EC_{50} \times 100\%$) (Chang et al., 2013).

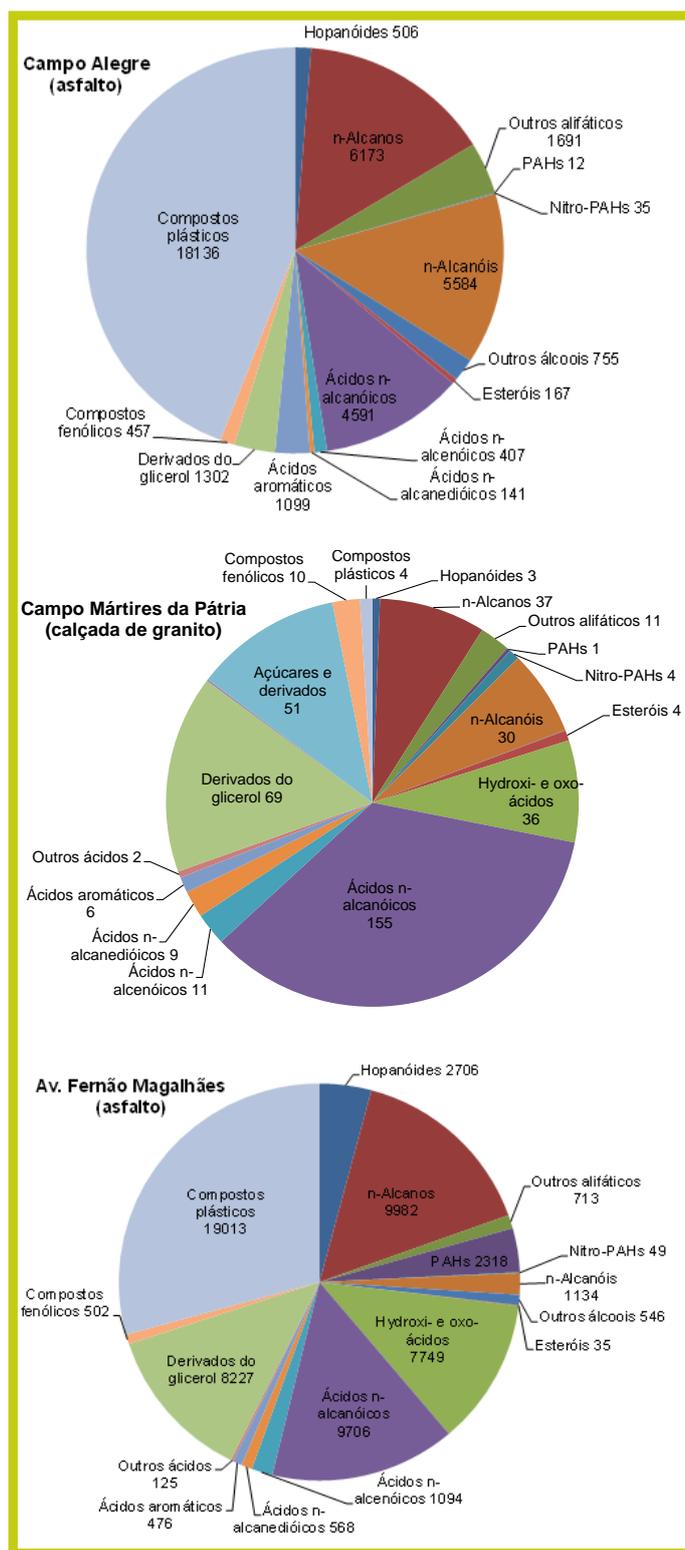


FIGURA 3: Frações mássicas das classes de compostos orgânicos detetados nas poeiras rodoviárias (μg por g de PM_{10}) de algumas vias da cidade do Porto.

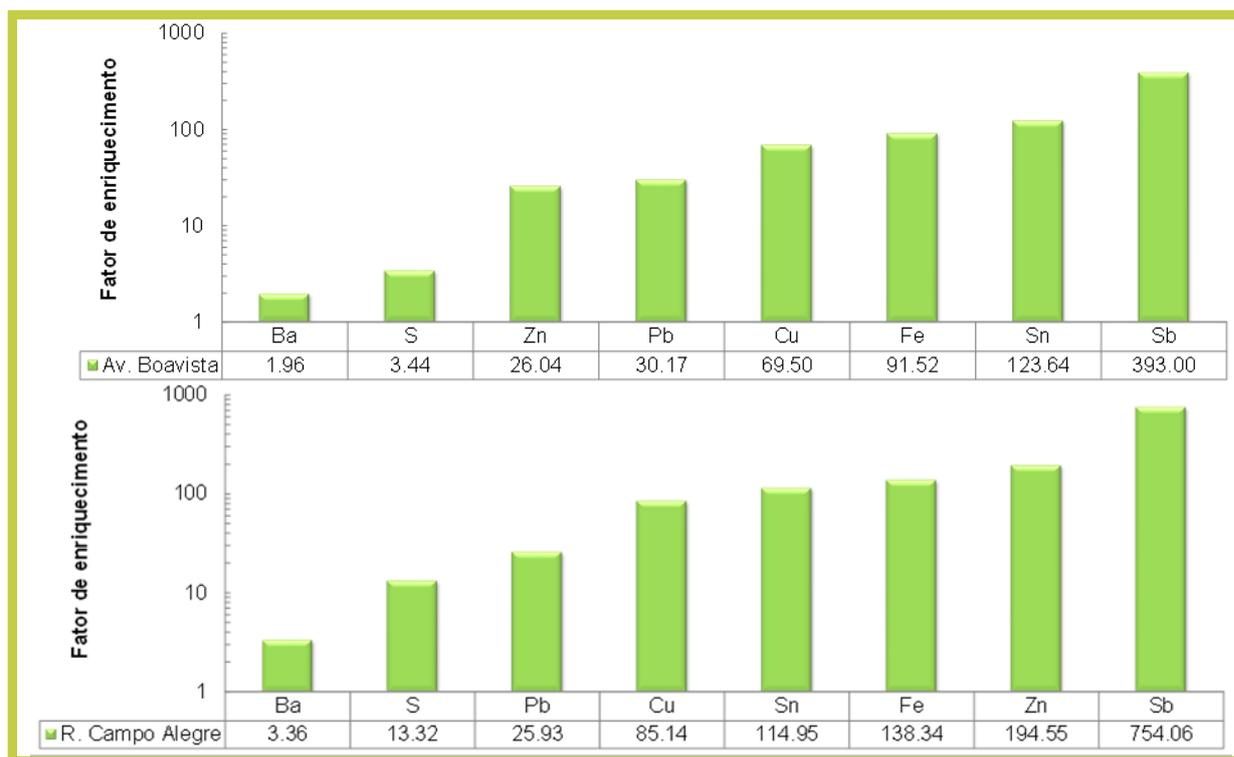


FIGURA 4: Fatores de enriquecimento para elementos detetados na fração inalável de poeiras amostradas em duas rodovias da cidade do Porto.

Unidades de toxicidade abaixo de 1 indicam que as amostras não são tóxicas. Valores de 1 a 10 permitem integrar as amostras na classe de toxicidade aguda significativa. Valores superiores a 10 ou 100 expressam toxicidade muito elevada ou extrema, respetivamente (Chang et al., 2013). Todas as amostras de material particulado analisadas revelaram toxicidade significativa. Para exemplificar, na Figura 6 são apresentados os resultados para as poeiras de algumas das rodovias integradas no estudo. Em Lisboa, o valor de TU mais elevado foi obtido para o túnel do Marquês, uma estrutura rodoviária com fluxo de tráfego muito elevado. Apesar das amostragens terem sido efetuadas numa zona sem declive, o túnel é conhecido pela sua elevada inclinação, o que implica um maior esforço por parte dos motores dos automóveis e travagens mais frequentes. As cargas de partículas neste túnel situaram-se no intervalo de valores medidos em ruas asfaltadas, mas a composição mássica revelou teores mais elevados de metais associados ao desgaste dos travões, os quais podem ser indutores de toxicidade. Curiosamente, o valor de TU mais baixo na capital foi registado na rua calcetada a granito, para a qual foram observadas as cargas mais elevadas de partículas. Também em Aveiro/Ílhavo, o valor mais baixo de TU correspondeu à carga mais elevada de partículas. A massa mais alta de poeiras aerolizáveis na forma de PM_{10} por m^2 foi registada numa rotunda do centro de Ílhavo, mas a composição revelou percentagens mássicas mais altas de constituintes minerais em relação a outras vias. Por outro lado, a unidade de toxicidade mais elevada foi registada para as poeiras de ressuspensão amostradas na rotunda do porto comercial, muito influenciada pela circulação de veículos pesados. O material resultante do desgaste de pneus e travões pode conter constituintes que, apesar de contribuírem pouco para a massa, podem produzir efeito nocivos após interação com os organismos.

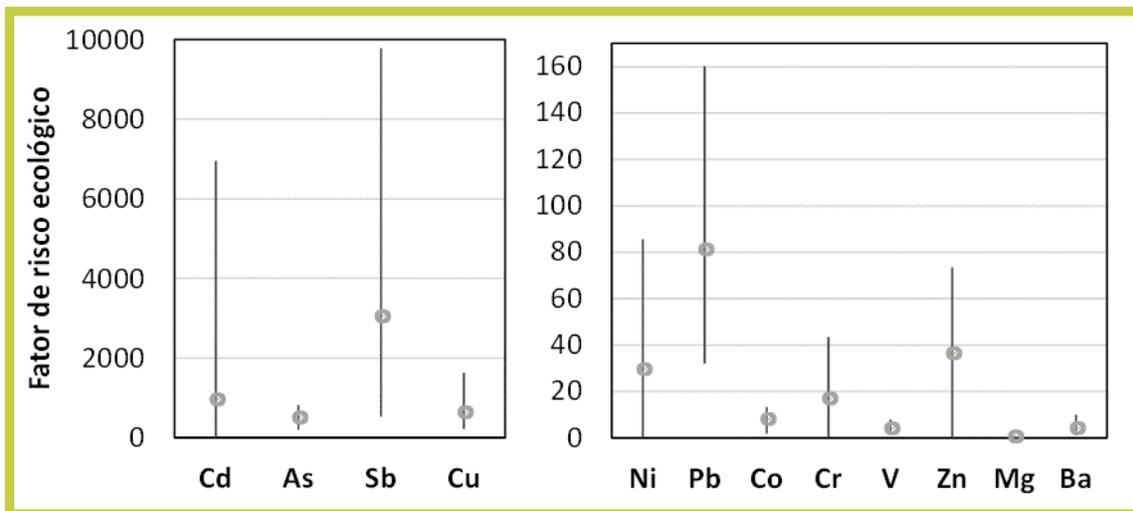


FIGURA 5: Fatores de risco ecológico para vários elementos detetados na fração inalável das amostras de poeiras rodoviárias. Os pontos representam os valores médios e as barras o intervalo de variação (mínimo e máximo).

Dado que não foram encontrados na bibliografia resultados da aplicação deste bioensaio ao PM₁₀ da ressuspensão de poeiras rodoviárias, só é possível efetuar comparações com valores de TU obtidos para outros tipos de material particulado. O PM₁₀ da atmosfera de Coimbra revelou que 64% das amostras obtidas nas proximidades de uma via com intenso tráfego eram tóxicas e 14% muito tóxicas, enquanto as percentagens correspondentes para as amostras de uma área residencial foram de 50% e 7%, respetivamente (Alves et al., 2021). Nesta cidade, os valores de TU mais elevados, entre 20 e 30, foram observados no inverno, em grande parte devido à contribuição das emissões da queima de biomassa para aquecimento residencial. Turóczy et al. (2012) reportou valores médios de TU de 1.6 e 4.15 para o PM₁₀ da atmosfera urbana de Budapeste amostrado no verão e no inverno, respetivamente. A aplicação do bioensaio da bioluminescência ao material particulado da exaustão de veículos ligeiros com motores de combustão a gasóleo revelou valores de TU abaixo de 1 para algumas viaturas classificadas com a norma de emissão Euro 3 ou Euro 4, mas toxicidade extremamente elevada (TU = 400) para o carro mais antigo, catalogado com a norma de emissão Euro 2 (Ács et al., 2013).

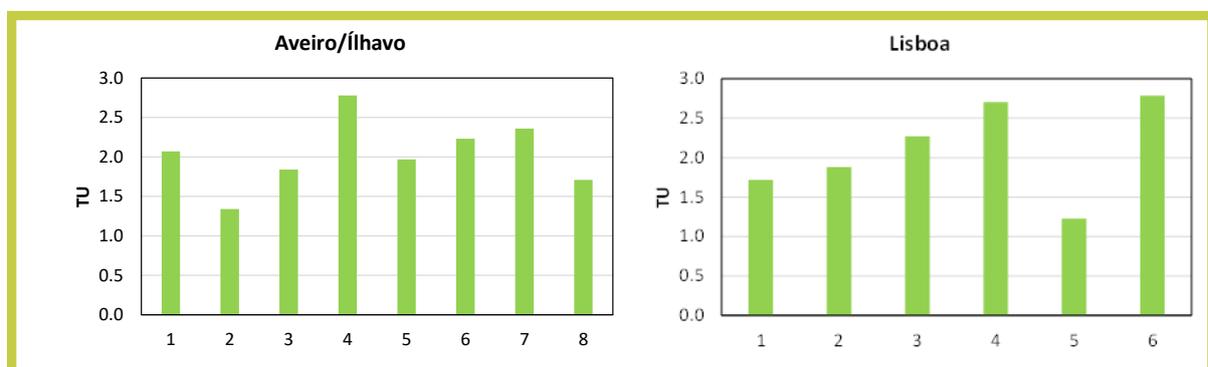


FIGURA 6: Unidades de toxicidade para a fração inalável (PM₁₀) das poeiras de ressuspensão amostradas em rodovias de algumas cidades.

O biensaio com a bactéria *Aliivibrio fisheri* é recomendado para a triagem inicial de amostras cujo potencial tóxico é desconhecido, considerando-se que os seus resultados são preditivos da toxicidade aguda noutros organismos (Kóvats et al., 2021). O bioensaio tem mostrado boa correlação com vários outros testes de toxicidade in vitro, nomeadamente com ensaios de determinação do stress oxidativo (Fort, 1992; Kurvet et al., 2011; Romano et al., 2020). Portanto, os valores de TU superiores a 1 obtidos neste trabalho são indicativos da presença de constituintes no PM₁₀ potencialmente indutores de efeitos adversos na saúde.

CONCLUSÃO

As cargas de poeiras nas rodovias dependem de vários fatores, entre os quais o tipo de pavimento e condições de circulação, pelo que os inventários de emissões e os modelos de qualidade do ar devem usar fatores de emissão obtidos localmente. O PM₁₀ resultante da ressuspensão de poeiras rodoviárias contém vários constituintes químicos potencialmente perigosos, tais como metais, compostos plásticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os quais podem desencadear efeitos adversos na saúde humana, incluindo cancro. No entanto, a toxicidade das poeiras rodoviárias parece depender mais da composição química do que das cargas de material particulado depositado nas vias. Devem ser adotadas medidas para mitigar e controlar estas emissões. As medidas possíveis incluem a redução dos limites de velocidade, a lavagem frequente dos pavimentos, a aplicação de supressores de poeira (e.g., sais de cloreto de sódio, magnésio ou cálcio) e campanhas de consciencialização para incentivar o uso dos transportes públicos e das bicicletas, reduzindo assim a circulação automóvel nas cidades.

agradecimentos • Este estudo inseriu-se no projeto “Chemical and toxicological SOURCE PROFiling of particulate matter in urban air (SOPRO)”, POCI-01-0145-FEDER-029574, financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI), e por fundos nacionais (OE), através da FCT/MCTES. Agradece-se a todos os membros do Grupo de Química da Atmosfera da Universidade de Aveiro (Teresa Nunes, Isabel Casotti Rienda, Márcio Duarte, Pedro Silva, Estela Vicente, Cátia Gonçalves, Ana Vicente e Margarita Evtugina), do Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Instituto Superior Técnico (Inês Lopes, Marta Almeida e Tiago Faria) e do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Mário Tomé) que participaram nas amostragens e/ou determinações analíticas e ainda a colaboradores da Universidade de Pannonia (Hungria), do Instituto de Diagnóstica Ambiental e da Água (Barcelona) e da Universidade de Florença. É endereçada uma palavra de reconhecimento a todas as autoridades municipais que viabilizaram a execução das amostragens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ács A, Ferincz A, Kovács A, Jancsek-Turóczy B, Gelencsér A, Kiss G, Kováts N (2013). Ecotoxicological characterisation of exhaust particulates from diesel-powered light-duty vehicles. *Central European Journal of Chemistry* 11: 1954-1958. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0326-0>
- Alves C, Casotti Rienda I, Vicente A, Vicente E, Gonçalves C, Candeias C, Rocha F, Lucarelli F, Pazzi G, Kováts N, Hubai K, Pio C, Tchepel O (2021). Morphological properties, chemical composition, cancer risks and toxicological potential of airborne particles from traffic and urban background sites. *Atmospheric Research* 264: 105837. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105837>
- Alves CA, Vicente A, Monteiro C, Gonçalves C, Evtyugina M, Pio C (2011). Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment* 409: 1466-1475. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.12.025>
- Alves CA, Vicente ED, Vicente AMP, Rienda IC, Tomé M, Querol X, Amato F (2020). Loadings, chemical patterns and risks of inhalable road dust particles in an Atlantic city in the north of Portugal. *Science of the Total Environment* 737: 139596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139596>
- Amato F, Alastuey A, de la Rosa J, Sánchez de la Campa AM, Pandolfi M, Lozano A, Contreras González J, Querol X (2014). Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14: 3533-3544. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3533-2014>
- Amato F, Favez O, Pandolfi M, Alastuey A, Querol X, Moukhtar S, Bruge B, Verlhac S, Orza JAG, Bonnaire N, Le Priol T, Petit JF, Sciare J (2016). Traffic induced particle resuspension in Paris: emission factors and source contributions. *Atmospheric Environment* 129: 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.022>
- Amato F, Pandolfi M, Viana M, Querol X, Alastuey A, Moreno T (2009) Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment* 43: 1650-1659. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.009>
- Amato F, Pandolfi, Moreno T, Furger M, Pey J, Alastuey A, Bukowiecki N, Prevot ASH, Baltensperger U, Querol X (2011). Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment* 45: 6777-6787. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.003>
- Casotti Rienda I, Alves C (2021). Road dust resuspension: a review. *Atmospheric Research* 261: 105740. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105740>
- Chang SH, Wang YF, You SJ, Kuo YM, Tsai CH, Wang LC, Hsu PY (2015). Toxicity evaluation of fly ash by Microtox. *Aerosol and Air Quality Research* 13: 1002-1008. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.10.0267>
- Chen S, Zhang X, Lin J, Huang J, Zhao D, Yuan T, Huang K, Luo Y, Jia Z, Zang Z, Qiu Y, Xie L (2019) Fugitive road dust PM_{2.5} emissions and their potential health impacts. *Environmental Science and Technology* 53, 8455-8465. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00666>
- Fort F (1992). Correlation of Microtox EC₅₀ with mouse LD₅₀. *In Vitro Toxicology* 5: 73–82
- Grigoratos T, Martini G. (2015). Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
- Harrison RM, Allan J, Carruthers D, Heal MR, Lewis AC, Marner B, Murrells T, Williams A (2021). Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review. *Atmospheric Environment* 262: 118592. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118592>
- HEI (2020) State of Global Air 2020. Health Effects Institute, Boston, MA, 28 pp.
- Inácio M, Pereira V, Pinto M (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration* 98: 22-33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- Jalan I, Dholakia H (2019). What is Polluting Delhi's Air? Understanding Uncertainties in Emissions Inventory. Council on Energy, Environment and Water, New Delhi.
- Kamani H, Mirzaei N, Ghaderpoori M, Bazrafshan E, Rezaei S, Mahvi AH (2018). Concentration and ecological risk of heavy metal in street dusts of Eslamshahr, Iran. *Human and Ecological Risk Assessment* 24: 961-970. <https://doi.org/10.1080/10807039.2017.1403282>
- Kováts N, Hubai K, Sainnokhoi TA, Hoffer A, Teke G. (2021). Ecotoxicity testing of airborne particulate matter—comparison of sample preparation techniques for the *Vibrio fischeri* assay. *Environmental Geochemistry and Health* 43: 4367–4378. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00927-w>
- Kurvet I, Ivask A, Bondarenko O, Sihtmäe M, Kahru A (2011). LuxCDABE—Transformed Constitutively Bioluminescent *Escherichia coli* for Toxicity Screening: Comparison with Naturally Luminous *Vibrio fischeri*. *Sensors* 11: 7865–7878. <https://doi.org/10.3390/s110807865>
- Ong TH, Samsudin H, Soto-Valdez H (2022). Migration of endocrine-disrupting chemicals into food from plastic packaging materials: an overview of chemical risk assessment, techniques to monitor migration, and international

- regulations. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 62: 957-979. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2020.1830747>.
- Pant P, Baker SJ, Shukla A, Maikawa C, Pollitt KJG, Harrison RM (2015). The PM₁₀ fraction of road dust in the UK and India: characterization, source profiles and oxidative potential. *Science of the Total Environment* 530–531: 445-452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>
- Piscitello A, Bianco C, Casasso A, Sethi R (2021). Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Science of the Total Environment* 766: 144440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144440>
- Punshon T, Jackson BP, Meharg AA, Warczack T, Scheckel K, Guerinot ML (2017). Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plants. *Science of the Total Environment* 581–582: 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.111>
- Romano S, Perrone MR, Becagli S, Pietrogrande MC, Russo R, Caricato R, Lionetto MG (2020). Ecotoxicity, genotoxicity, and oxidative potential tests of atmospheric PM₁₀ particles. *Atmospheric Environment* 221: 117085. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117085>
- Turóczy B, Hoffer A., Tóth A, Kováts N, Ács A, Ferincz A, Kovács A, Gelencsér A. (2012). Comparative assessment of ecotoxicity of urban aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 7365–7370. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7365-2012>.