



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARATERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS DE
ÉVORA**

Lúcia da Conceição Nunes Santos Vieira Tobias

Orientação: Doutor Nick Schiavon

Professora Doutora Cristina Dias

Doutor Frank Wagner

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Trabalho de Projeto

Évora, 2013



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARATERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS DE
ÉVORA**

Lúcia da Conceição Nunes Santos Vieira Tobias

Orientação: Doutor Nick Schiavon

Professora Doutora Cristina Dias

Doutor Frank Wagner

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Trabalho de Projeto

Évora, 2013

**“Querer vencer significa já ter percorrido
metade do caminho”**

(Ignacy Paderewski)

Quero expressar os meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas que me acompanharam e apoiaram ao longo deste trabalho:

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador, o Doutor Nick Schiavon e aos meus co-orientadores, a Prof. Doutora Cristina Dias e o Doutor Frank Wagner, por todo o apoio prestado ao longo do trabalho, desde o desenvolvimento e aplicação do método experimental até à elaboração do trabalho escrito. Um obrigado especial à Doutora Cristina Dias pelas palavras de ânimo e pela sua força nos momentos mais difíceis!

Agradeço ao Doutor Konrad Kandler da Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha, pelo seu excelente contributo na implementação do método experimental e pela sua disponibilidade em ajudar; ao Doutor Marco Gomes da Silva da Faculdade Nova de Lisboa, agradeço igualmente a sua ótima ajuda e disponibilidade na implementação do método experimental de GC-MS.

Agradeço também a Toda a Equipa do Laboratório HERCULES, em especial aos meus colegas: Inês Cardoso, Ana Manhita, Lúcia Rosado, Luís Dias, Sérgio Martins, Alexandra Ferreira, Cátia Souto, Cátia Relvas, Milene Gil, Mafalda Costa, Sara Valadas, Bárbara Maia e Rui Bordalo, e também aos Profs. Doutor José Mirão, Doutor António Candeias, Doutora Alexandra Ferreira, Doutora Ana Teresa Caldeira e Doutora Dora Teixeira.

Sem a excelente equipa do Laboratório HERCULES e sem o próprio laboratório, que proporcionou a elaboração deste trabalho, não teria sido possível realizá-lo. Desejo que esta equipa se torne cada vez mais forte!

Quero agradecer igualmente a todos os meus colegas e amigos de mestrado, em especial à Eunice Mestrinho e ao Luís Dias pelas várias tardes e noites que passámos juntos e todas as aprendizagens que desenvolvemos como grupo de trabalho. Sem eles tudo teria sido mais difícil! Agradeço também a todos os meus amigos que estiveram comigo sempre que precisei, em especial à Joana Ferreira e à Joana Pires.

Um Muito Obrigado a toda a minha família, em especial aos meus pais, Julieta Pequeno e Manuel Tobias, e às minhas irmãs, Julieta e Antónia. Todos eles contribuíram para a concretização desta etapa, apoiando-me a todos os níveis. Obrigada, irmãs, pelo apoio que sempre me deram. Mãe, a ti em especial, a palavra *obrigada* escrita ao longo deste trabalho não era suficiente para descrever a enorme gratidão e ajuda que sinto.

Ao Jorge Carvalho, por estares presente na altura e no momento certo. Obrigado pela enorme ajuda e pelas palavras de força e ânimo. Sem Ti esta fase final teria sido muito mais difícil – obrigada por tudo o que és para mim!

Por fim, quero agradecer à FCT, pelo apoio financeiro para o projeto “*Aerosol Composition in Southwestern Iberia: properties and sources*” (PTDC/AAC CLI/104925/2008), ao Centro HERCULES, ao Centro de Geofísica da Universidade de Évora e ao Instituto “Institut für Angewandte Geowissenschaften – Umweltmineralogie” da Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha.

A todos vocês que me ajudaram e tornaram este trabalho possível, um MUITO OBRIGADO!

Agradecimentos	i
Índice geral	iii
Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	x
Lista de abreviaturas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
Enquadramento/ Objetivos científicos do trabalho	xv
1. Introdução	
1.1 – As Partículas de Aerossóis Atmosféricos	2
1.2 – Processos de Formação e Origens das Partículas de Aerossóis	3
1.2.1- Processos de Formação	3
1.2.2 – Origens dos Aerossóis Atmosféricos	6
1.3 – Principal Material Particulado: Inorgânico e Orgânico	13
1.3.1 – Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	15
1.3.1.1 – Principais Fontes de emissão dos PAH's	16
1.4 – Efeitos das Partículas de Aerossóis	17
1.4.1 – Efeito da Matéria Particulada do Ar no Ambiente	17
1.4.2 – Efeito da Matéria Particulada do Ar na Saúde	20
1.4.3 – Efeito da Matéria Particulada do Ar no Património	22
1.4.4. – A Legislação e Índices da Qualidade do Ar em Portugal	23

1.5 – Métodos de Amostragem e Análise dos Aerossóis Atmosféricos	24
1.5.1 – Métodos de Amostragem	24
1.5.1.1 – Filtração com Bomba de Vácuo de Grande Volume	25
1.5.1.2 – <i>Cascade Impactor</i>	26
1.5.1.3 – <i>Passive Aerosol Sampler</i>	27
1.5.2 – Métodos de Análise	28
1.5.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada a um Espetrómetro de Dispersão de Energias	29
1.5.2.2 – Cromatografia Gasosa acoplada a um Espetrómetro de Massa	32
2. Metodologia	
2.1 – Métodos de Amostragem dos Aerossóis Atmosféricos	36
2.2 – Técnicas de Caracterização e Análise dos Aerossóis Atmosféricos	41
2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada a um Espetrómetro de Dispersão de Energias (SEM-EDS)	41
2.2.2 – Cromatografia Gasosa acoplada a um Espetrómetro de Massa (GC-MS)	43
2.3 – Cálculo de HYSPLIT /GDAS trajetórias	44
3. Resultados e Discussão	
3.1 – Sistema de Classificação Química das Partículas de Aerossóis - <i>Impactor</i>	46
3.2 – Caracterização Química das Partículas de Aerossóis - <i>Impactor</i>	60
3.2.1 – Variabilidade da Composição Química e Origem das Partículas	62
3.3 – Sistema de Classificação Química das Partículas de Aerossóis – <i>Sedimentation</i>	64
3.4 – Caracterização Química das Partículas de Aerossóis - <i>Sedimentation</i>	66
3.4.1 – Variabilidade da Composição Química e Origem das Partículas	67

3.4.2 – Caraterização Morfológica das Partículas de Aerossóis	70
3.5 – Análise da Componente Orgânica das Partículas de Aerossóis	73
3.5.1 – Otimização do Método de Extração e Identificação dos PAH's por GC-MS	73
4. Considerações Finais e Perspetivas Futuras	79
5. Referências Bibliográficas	83
6. Anexos	90

	Página
1. Introdução	
Figura 1 - Exemplos de partículas de aerossóis no meio ambiente, sob a forma de fumo, neblina e poeiras.	2
Figura 2 - Esquema geral representativo dos processos que ocorrem na atmosfera.	3
Figura 3 - Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu diâmetro e processos de formação.	5
Figura 4 - Representação esquemática dos mecanismos de formação das partículas de aerossóis.	6
Figura 5 - Estrutura química dos 16 PAH's considerados prioritários pela EPA.	15
Figura 6 - <i>Smog fotoquímico</i> visualizado na cidade de Paris.	19
Figura 7 - Sistema respiratório e nível de penetração da matéria particulada.	20
Figura 8 - Estátua danificada pela ação das chuvas ácidas.	22
Figura 9 – Bomba de vácuo de grande volume.	25
Figura 10 - Esquema representativo do <i>Impactor</i> de 5 estágios de colecção de partículas.	26
Figura 11 - Modelo do <i>Aerosol Passive Sampler Type A, Flat Plates</i> .	28
Figura 12 – a) Esquema representativo dos principais componentes do SEM-EDS. b) Vários tipos de radiação resultantes da interacção do feixe electrónico com a amostra.	30
Figura 13 - Esquema ilustrativo dos principais componentes do GC-MS.	32
2. Metodologia	
Figura 14 – Imagem do <i>Passive Aerosol Sampler Type A, Flat plates</i> .	36

	Página
Figura 15 – a) e b) filtros de quartzo; c) <i>TEM grids</i> .	38
Figura 16 – <i>Cascade Impactor</i> usado na amostragem das duas campanhas intensivas: mês de agosto e mês de fevereiro.	38
 3. Resultados e Discussão 	
Figura 17 - Imagem de uma partícula de quartzo com o respetivo espectro químico e tabela com conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	47
Figura 18 - Imagem de uma partícula <i>fly-ash</i> esférica derivada à queima de combustíveis fósseis (conteúdo Al+Si) com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	48
Figura 19 - Imagem de uma partícula cúbica de cloreto de sódio com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	49
Figura 20 - Partícula de sulfato derivada da combustão, provavelmente de biomassa (devido à composição Na-K-S) com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	50
Figura 21 - Imagem de uma partícula classificada como mistura com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	51
Figura 22 - Imagem de uma partícula rica em cálcio, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	52
Figura 23 - Imagem de uma partícula rica em ferro, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	52

	Página
Figura 24 - Imagem de uma partícula rica em sódio (sem Cl), espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	53
Figura 25 - Imagem de uma partícula rica de cobre, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	54
Figura 26 - Imagem de uma partícula de natureza biológica, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).	54
Figura 27 - Imagem de SEM- Aluminossilicato.	55
Figura 28 - Imagem de SEM- Sal marinho (NaCl).	55
Figura 29 - a) Sulfato de sódio, b) sulfato de morfologia esférica e c) sulfato de cálcio, imagens obtidas por SEM-EDS.	56
Figura 30 - a) Partícula rica em ferro de origem antropogénica; b) partícula rica em ferro de origem natural e c) partícula rica em cálcio. Imagens e análise química obtida por SEM-EDS.	57
Figura 31 - Aglomerado de partículas obtidas por SEM-EDS.	58
Figura 32 - Imagens de SEM-EDS de partículas de aerossóis de natureza orgânica.	58
Figura 33 - Gráficos temporais correspondentes às duas campanhas intensivas de amostragem: campanha de verão e campanha de inverno, com a classificação química das partículas de aerossóis em classes e para os três intervalos de tamanho das partículas.	60
Figura 34 - Gráficos totais correspondentes às duas campanhas intensivas de amostragem: campanha de verão e campanha de inverno, com a classificação química de todas as partículas analisadas em classes e nos três intervalos de tamanho das partículas. Total de partículas analisadas: 3400 partículas.	61
Figura 35 - Mapas de retrotrajetórias. a) trajetória do período 08/2011; b) trajetória do período 02/2012.	61

	Página
Figura 36 - Classificação das partículas de sedimentação em 9 classes químicas e em quatro intervalos de diâmetro médio de partícula, amostradas durante o período de tempo: 16 de agosto de 2011-17 de abril de 2012, correspondentes a 15 amostras semanais. Total de partículas analisadas: 15.252.	66
Figura 37 – Mapa de retrotrajetórias obtidas no período de 11-01-12 a 17-01-12.	67
Figura 38 – Mapa de retrotrajetórias correspondente ao período de 28-02-2012 a 06-03-2012.	68
Figura 39 - Mapa de retrotrajetórias correspondente ao período do mês de agosto de 2011.	69
Figura 40 – Número de partículas analisadas, agrupadas de acordo com o seu diâmetro: $D_p < 1\mu\text{m}$; $1\mu\text{m} < D_p < 2.5\mu\text{m}$; $2.5\mu\text{m} < D_p < 10\mu\text{m}$; $10\mu\text{m} < D_p$	70
Figura 41 – <i>Aspect ratio</i> das partículas de sedimentação analisadas no <i>software</i> automático Bruker EDS QUANTAX ESPRIT.	71
Figura 42 – Separação cromatográfica dos PAH's presentes na mistura de padrões.	73
Figura 43 - Cromatogramas referentes à extração de uma amostra a) por PLE e b) por ultrassons.	75
Figura 44 – Áreas de pico de oito PAH's encontrados em amostras relativas à época de inverno e verão.	76

	Página
1 - Introdução	
Tabela 1 – Principais elementos inorgânicos associados a fontes e processos de emissão da matéria particulada.	13
Tabela 2 – Principais elementos orgânicos associados a fontes e processos de emissão da matéria particulada.	14
Tabela 3 – Principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos na saúde.	21
2 – Metodologia	
Tabela 4 - Características dos reagentes e solventes utilizados.	35
Tabela 5 - Amostradores e os respectivos tipos de suporte usados na coleção das amostras.	36
Tabela 6 - Amostras de <i>Sedimentation Stubs</i> e respectivas data/hora de amostragem.	37
Tabela 7 - Amostras de <i>Impactor</i> com diferentes <i>nozzles</i> , colecionadas em diferentes dias de amostragem.	39
Tabela 8 - Amostras colecionadas em filtros de quartzo durante o mês de agosto e o mês de fevereiro.	40
Tabela 9 – Condições de análise usadas no SEM-EDS na caracterização de amostras de <i>Impactor</i> .	41
Tabela 10 - Condições de análise usadas no SEM-EDS na caracterização das amostras de <i>Passive Aerosol Sampler</i> .	42
3 – Resultados e Discussão	
Tabela 11 - Definição das classes de partículas e critérios de classificação adotados para as partículas de <i>Impactor</i> analisadas em <i>TEM grids</i> .	46

	Página
Tabela 12 - Critério de classificação para a classe de quartzo aplicado à partícula da figura 17.	48
Tabela 13 - Critério de classificação para a classe de “ <i>Aluminosilicates</i> ” aplicado à partícula da figura 18.	49
Tabela 14 - Critério de classificação para a classe de “ <i>Sea salts</i> ” aplicado à partícula da figura 19.	49
Tabela 15 - Critério de classificação para a classe de sulfatos aplicado à partícula da figura 20.	50
Tabela 16 - Critério de classificação para a classe de misturas aplicado à partícula da figura 21.	51
Tabela 17 - Critério de classificação para a classe de partículas ricas em cálcio aplicado à partícula da figura 22.	52
Tabela 18 - Critério de classificação para a classe de partículas ricas em ferro aplicado à partícula da figura 23.	53
Tabela 19 - Critério de classificação para a classe de partículas ricas em sódio aplicado à partícula da figura 24.	53
Tabela 20 - Critério de classificação para a classe “ <i>Others</i> ” aplicado às partículas das figuras 25 e 26.	55
Tabela 21 - Definição das classes de partículas e critérios de classificação adotados para as partículas de Sedimentação analisadas em <i>Sedimentation Stubs</i> .	64
Tabela 22 - Identificação dos diferentes compostos, com a respectiva massa molecular e o tempo de retenção obtido, subsequente da separação cromatográfica.	74

- AR** – *Aspect Ratio*
- asl** – *Above Sea Level*
- BSE** – *Backscattered electrons*
- Dp** – *Diâmetro de partículas*
- DMS** – *Dimetil-sulfitos*
- EC** – *Elemental Carbon*
- EPA** – *Environmental Protection Agency*
- GC-MS** – *Gas-chromatography with mass spectrometer*
- GDAS** – *System Assimilation Global Data*
- HYSPLIT/GDAS** – *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*
- IEM** – *Concentração média anual de matéria particulada durante 3 anos*
- K_{ow}** – *Constante de Partição octanol:água*
- OC** – *Organic Carbon*
- PAH's** – *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos*
- PAN** – *Nitrato de Peroxiacilo*
- PBA** – *Primary Biogenic Aerosols*
- PLE** – *Pressurized Liquid Extration*
- PM** – *Particulate Matter*
- SE** – *Secondary Electrons*
- SEM-EDS** – *Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Spectrometer*
- SOA** – *Secondary Organic Aerosols*
- TEM-grids** – *Transmission Electron Microscopy – grids*
- VOC's** – *Volatic Organic Compounds*

Caraterização de Aerossóis de Évora

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a caraterização química e morfológica de aerossóis atmosféricos de Évora, Alentejo, Portugal e relacioná-los com as suas origens e fontes.

A amostragem do material particulado foi efetuada na plataforma observatória do Centro de Geofísica da Universidade de Évora, através de dois tipos de amostragem: “*Cascade Impactor*” e bomba de vácuo de grande volume, durante dois meses (08-2011/ 02-2012) e “*Sedimentation*”, durante 8 meses (08-2011 a 03-2012).

A caraterização química e morfológica das partículas inorgânicas de aerossóis foi realizada por SEM-EDS e permitiu realizar um sistema de classificação química das partículas, identificando-se maioritariamente *Desert Dust*, *Sea Salts*, *Ca-Rich*, *Fe-Rich*, *Mixtures* e *Sulphates*. As retrotrajetórias (HYSPLIT model) atmosféricas permitiram averiguar acerca das origens das partículas (*Desert Dusts* do Sahara). Na fração orgânica foram identificados PAH's por GC-MS. Os principais PAH's encontrados foram o acenaftileno, acenafteno e naftaleno, considerados menos problemáticos para o ambiente.

Aerosols Characterization of Évora

ABSTRACT

Aim of the study was the chemical and morphological characterization and source apportionment of PM aerosols in Evora.

Sampling was carried at the station of the Evora Geophysics Centre of Evora using two types of protocols. a) Cascade Impactor: particles were collected on TEM grids for two months (08-2011/02-2012; b) Sedimentation mode: particles were collected using a modified version of the aerosol passive sampler Type A. Filters were analyzed by VP SEM-EDS to obtain morphological and elemental chemical data for the inorganic fraction and by GC-MS for the organic fraction.

SEM+EDS analysis allowed the classification of the aerosols into different classes of which Desert Dust, Sea-Salt, Ca-rich, Fe-rich, Mixtures and Sulphates were the most abundant. Back Wind Trajectories (HYSPLIT model) confirmed Saharian Dust as the main aerosol source. Within the organic fraction, the GC-MS study identified PAH (Acenaphthylene, Acenaphthene, Naphthalene) which were not considered to represent a major environmental threat.

Enquadramento/Objetivos Científicos do Trabalho

O crescente interesse científico pelos aerossóis atmosféricos surgiu no período do Iluminismo (séc. XVIII). Várias teorias sobre as partículas de aerossóis ocorreram nesta época, nomeadamente no que diz respeito à origem da matéria particulada e aos seus efeitos na atmosfera. No entanto, a primeira evidência da sua existência remonta à Roma Antiga (séc. VIII a. C), onde já nesta altura Romanos relataram a existência de partículas desagradáveis no ar (Calvo *et al.*, 2013).

Atualmente sabe-se que as partículas de aerossóis influenciam a atmosfera e desempenham um papel importante no clima, na qualidade do ar, no ambiente e na saúde humana, influenciando o balanço energético da terra, o ciclo hidrológico e a circulação atmosférica. As propriedades de dispersão e absorção das partículas de aerossóis estão envolvidas na formação de nuvens e na precipitação e afetam a abundância e distribuição dos gases atmosféricos (Pereira, *et al.*, 2008). Meteorologistas reconheceram a importante influência das partículas de aerossóis na formação da precipitação, na visibilidade atmosférica e no equilíbrio térmico e radiativo terrestre (Pereira *et al.*, 2008; Pöschl, 2005).

No entanto, apesar do considerável esforço que se tem registado para a caracterização e compreensão dos processos de formação dos aerossóis atmosféricos, as partículas de aerossóis são ainda uma das maiores fontes de incerteza na avaliação da mudança do clima (IPCC, 2007). O conhecimento dos processos de formação dos aerossóis, relacionado com as suas características morfológicas e composição química é essencial para uma melhor compreensão do impacto da matéria particulada sobre o balanço radiativo do planeta Terra (Madl, 2009).

Dada a enorme variabilidade de partículas de aerossóis, nomeadamente no que diz respeito às suas características físico-químicas, morfologia, origens e processos de formação e a sua influência do meio (clima, condições meteorológicas, localização geográfica, transporte pelo vento), torna-se assim difícil identificar os efeitos diretos das partículas no clima e obter uma caracterização química e morfológica padronizada.

Na tentativa de melhor compreender as partículas de aerossóis atmosféricos, este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “*Aerosol Composition in Southwestern Iberia: properties and sources*” (PTDC/AAC CLI/104925/2008) e apresenta os seguintes objetivos:

- Caracterizar química e morfológicamente as partículas de aerossóis recolhidas na cidade de Évora e relacioná-las com as suas fontes e origens, através de retrotrajetórias.

- Estabelecer uma *Time Series* de amostragem e caracterização química das partículas, nunca antes realizada no sul de Portugal.
- Estabelecimento de campanhas intensivas de amostragem em períodos sazonais distintos, de forma a verificar a sua influência na constituição química das partículas.
- Elaborar um *database* da constituição química de partículas nesta região, através do desenvolvimento de um sistema de classificação química das partículas de aerossóis em classes.
- Conhecer a composição química dos aerossóis presentes em Évora e a sua proveniência, através de retrotrajetórias.
- Identificar e relacionar a influência de eventos específicos na constituição química das partículas (por exemplo, “*desert dust*”).
- Identificar PAH's presentes nas amostras atmosféricas por GC-MS e relacioná-los com possíveis fontes de poluição.

Como tal, foi desenvolvido um protocolo de amostragem e análise das partículas de aerossóis, de forma a otimizar 1) parâmetros de amostragem: amostradores e tipos de suporte utilizados; período e tempos de amostragem e 2) parâmetros de análise: através do SEM-EDS foi realizada uma análise química das partículas de aerossóis manual (“*single particle*”) ou através de um *software* automático de análise, como consequência da amostragem selecionada. A otimização de métodos de extração e análise de PAH's atmosféricos por GC-MS também permitiu identificar compostos considerados problemáticos para a saúde, causando danos nos organismos (Tobiszewski *et al.*, 2012). Para que a caracterização química e morfológica seja possível e os erros associados minimizados, realizou-se uma amostragem adequada e quantitativamente significativa, a fim de se obter resultados satisfatórios.

Complementar a informação já existente com este estudo será uma maior valia para a compreensão das partículas de aerossóis atmosféricos.

1. INTRODUÇÃO

1.1 As Partículas de Aerossóis Atmosféricos

Os aerossóis atmosféricos são partículas sólidas ou líquidas suspensas num gás, a atmosfera.

A origem etimológica da palavra aerossol é derivada do grego “*aero*” + “*solutio*”, que significa “ar” e “solução” e designa as partículas líquidas ou sólidas suspensas numa massa de ar, geralmente definido como hidrometeoros (Calvo *et al.*, 2013).

Existe uma enorme variedade de partículas de aerossóis, diferindo no seu tamanho, forma, composição química, propriedades físico-químicas, processos de formação, transformação e origens.

Com dimensões situadas entre 10^{-9} a 10^{-4} m, estas partículas influenciam a atmosfera e desempenham um papel importante na qualidade do ar, no clima e na saúde humana, influenciando o balanço energético da terra, o ciclo hidrogeológico e a circulação atmosférica. (Pöschl, 2005). As partículas de aerossóis também interferem na propagação de organismos biológicos, tais como agentes patogénicos (bactérias, esporos, vírus, entre outros) e podem causar um aumento de doenças respiratórias, infecciosas, cardiovasculares ou alérgicas, em locais com um nível de poluição elevado (Pöschl, 2005; Zereini *et al.*, 2010). As partículas de aerossóis variam muito na sua capacidade de influenciar não apenas a visibilidade, o clima e o ambiente, mas também a saúde dos seres vivos e sua qualidade de vida.

Uma vez que estas partículas podem formar três sistemas de fase: sólido-gás, gás-líquido e uma combinação de ambos, nelas estão incluídas uma vasta gama de fenómenos: poeiras do ar, fumo, névoa, e neblina, entre outros, como é exemplificado na figura 1 (Madl, 2009).



Figura 1 - Exemplos de partículas de aerossóis no meio ambiente, sob a forma de fumo, neblina e poeiras.

1.2 Processos de Formação e Origens das Partículas de Aerossóis

1.2.1 Processos de Formação

As partículas de aerossóis podem ser classificadas de acordo com a sua origem, constituição ou processos de formação. Relativamente à formação, as partículas de aerossóis podem ser classificadas como primárias ou secundárias (Boulon, 2011; Pöschl, 2005).

As partículas de aerossóis primárias são diretamente emitidas na atmosfera, na fase sólida ou líquida a partir de variadas fontes, tais como a combustão de biomassa, combustão incompleta de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, transporte pelo vento de partículas de solo, poeiras minerais, sais marinhos e partículas originadas a partir de materiais biológicos (fragmentos de plantas, microrganismos, pólen, etc.) (Pöschl, 2005; Madl, 2003). As partículas de aerossóis secundários podem ocorrer devido à formação de novas partículas por nucleação e condensação de precursores gasosos. Estes podem dividir-se em três categorias principais: aerossóis de sulfato (óxidos de enxofre: SO_2), aerossóis de nitrato (óxidos de azoto: NO_x) e aerossóis orgânicos secundários (compostos orgânicos voláteis: VOC's) (Jimoda, 2012; Alves *et al.*, 2005).

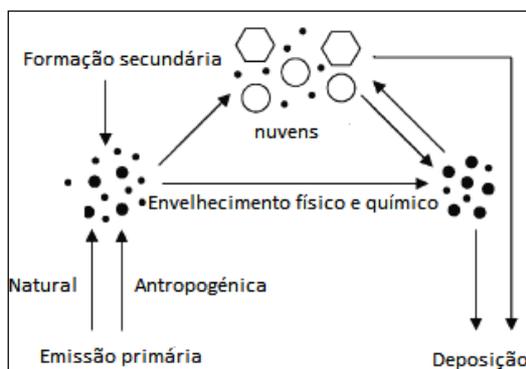


Figura 2 - Esquema geral representativo dos processos que ocorrem na atmosfera (*Adaptado de Pöschl, 2005*).

A figura 2 ilustra o processo de formação primário e secundário das partículas de aerossóis. As partículas primárias, libertadas pela atmosfera através de fontes naturais ou antropogénicas, são transportadas pelo ar. Algumas delas podem estar sujeitas a várias transformações e interações físico-químicas, tais como: variações nas dimensões das partícula, na estrutura e na sua composição (coagulação, reestruturação, captação de gás, reação química) o chamado “envelhecimento atmosférico”. Dependendo das propriedades e condições meteorológicas, o tempo de vida das partículas de aerossóis na atmosfera variam de horas a semanas (Pöschl, 2005).

A grande maioria do “envelhecimento atmosférico” ocorre nas nuvens, que são formadas pela condensação de vapor de água onde existem partículas de aerossóis. Nas nuvens ocorre, no entanto, um fenômeno constante de re-evaporação e as partículas de aerossóis podem, assim, ser novamente libertadas. No entanto, durante a precipitação, são arrastadas partículas de aerossóis para a superfície terrestre. Este processo designado de “deposição húmida”, é o principal veículo de remoção das partículas de aerossóis atmosféricos. Por outro lado, a deposição das partículas sem precipitação de hidrometeoros é designada de “deposição seca”. Esta deposição pode ocorrer por transporte convectivo, difusão e adesão à superfície terrestre – é menos importante à escala global, mas é altamente relevante no que diz respeito à qualidade do ar local, aos efeitos na saúde (devido à sua inalação e/ou deposição no trato respiratório) e à sujidade que causa em edifícios e monumentos culturais (Pöschl, 2005; Schiavon & Zhou, 1996; Schiavon, 1993; Schiavon, 2007; Schiavon *et al.*, 2004; Schiavon *et al.*, 1995).

A figura 3 esquematiza uma distribuição das partículas em três intervalos de diâmetro médio (partículas finas, ultrafinas e grossas) e os processos de formação que nelas ocorrem (Madl, 2003; Madl, 2009).

O diâmetro médio das partículas é definido através do seu diâmetro geométrico vs número ou peso de partículas, num modelo de tamanho trimodal, compreendido por três distribuições log-normais. Embora apenas algumas partículas suspensas no ar apresentem forma exatamente esférica, convencionalmente admite-se que todas elas o são (Baird, 1998). O diâmetro das partículas é uma das suas propriedades mais importantes. As partículas de aerossóis encontram-se normalmente divididas em dois intervalos de acordo com o diâmetro médio de partículas: partículas finas: $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ e partículas grossas: $d_p > 2.5 \mu\text{m}$. As duas frações normalmente apresentam diferentes processos de formação. Atualmente, as partículas que compreendem tamanhos inferiores a $0.5 \mu\text{m}$ podem também ser designadas de partículas ultrafinas (Baird, 1998; Madl, 2003).

Os principais processos de formação das partículas de aerossóis estão agrupados em 3 categorias, como mostra a figura 3:

- a) **Nucleação:** As partículas emitidas podem sofrer condensação em ambiente aquecido ou são recém-formadas dentro da atmosfera pela conversão gás-partícula. As partículas têm tamanhos entre 10^{-3} - $0.1 \mu\text{m}$ podendo, no entanto, formar-se cadeias de agregados.
- b) **Acumulação:** A nucleação e condensação de pequenas partículas gera um conjunto de partículas de maiores dimensões. É uma característica do “envelhecimento do aerossol”, e as partículas podem apresentar tamanhos entre 0.1 - $1 \mu\text{m}$. A maioria destas partículas chega ao solo por deposição húmida, através da chuva.

- c) Grossoiro: Estas partículas são geradas mecanicamente e são, geralmente, poeiras de solo, sais do mar, cinzas vulcânicas, pólenes ou gases produzidos industrialmente (Madl, 2003). As partículas deste tipo de aerossóis têm tamanhos superiores a 1 μm .

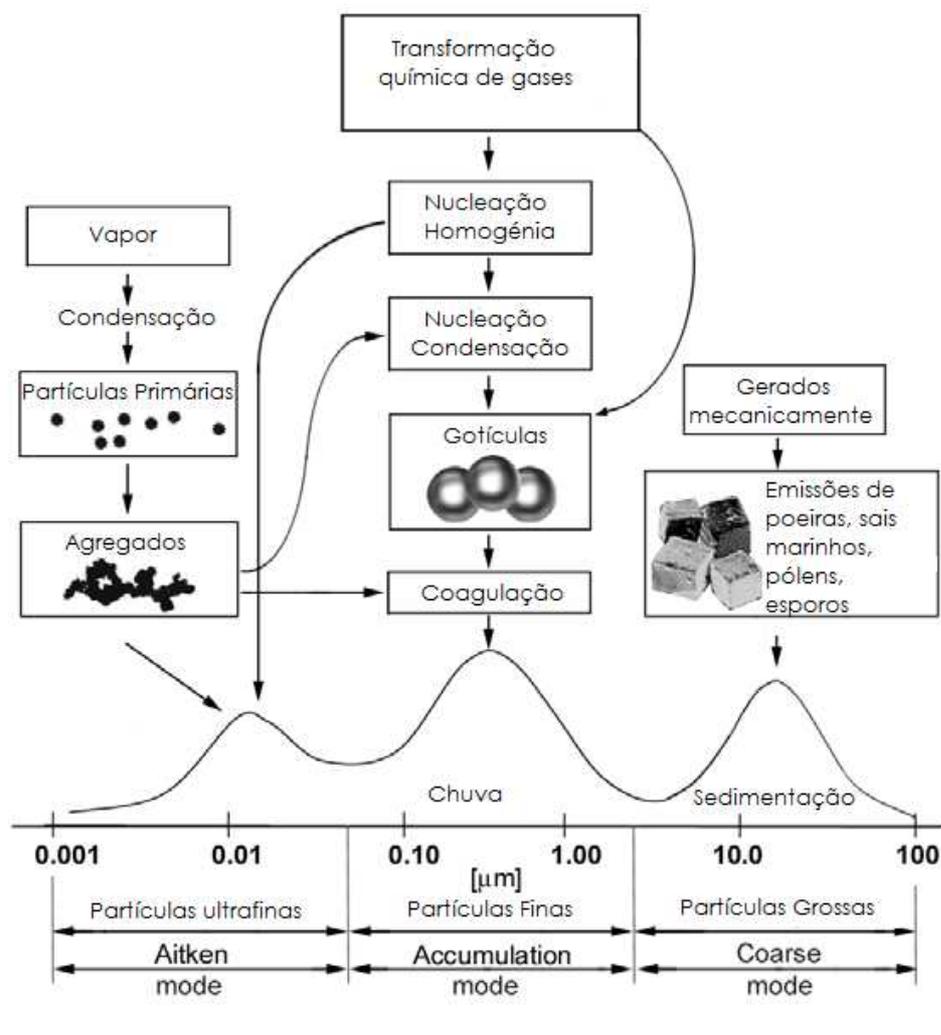


Figura 3 - Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu diâmetro e processos de formação (Adaptado de Madl, 2003).

Na figura 4 estão representadas, de forma esquemática, as principais fontes de emissão primárias e secundárias das partículas de aerossóis (Alves *et al.*, 2005).

As fontes de emissão primárias ou diretas são principalmente matéria particulada inorgânica (poeiras, “fly-ash”, entre outros), matéria particulada orgânica, sais marinhos e emissões primárias de NH_3 e H_2O ; As fontes de emissão indiretas (produção de aerossóis secundários) são principalmente emissões de NO_x , SO_2 e compostos orgânicos voláteis (VOC’s).

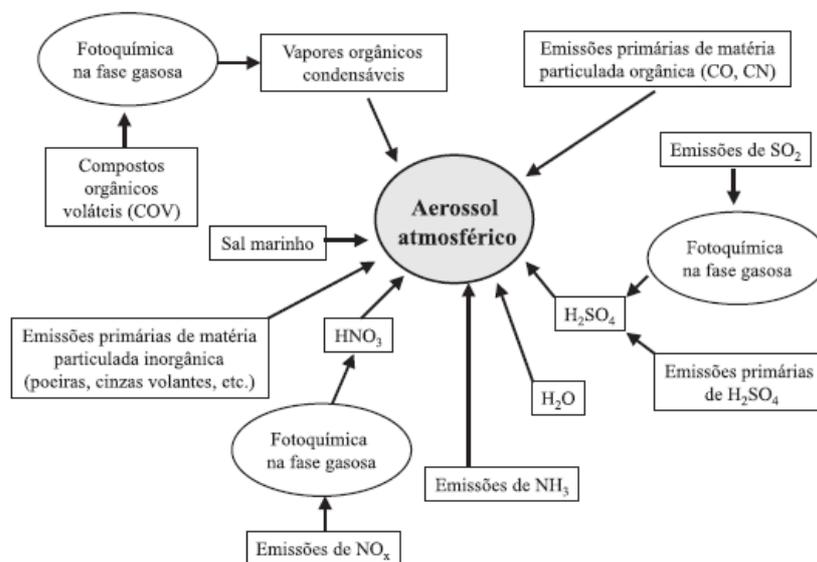


Figura 4 - Representação esquemática dos mecanismos de formação das partículas de aerossóis (Adaptado de Alves, 2005).

1.2.2 Origens dos Aerossóis Atmosféricos

As partículas de aerossóis atmosféricos são originadas a partir de uma grande variedade de fontes naturais ou antropogênicas. Até à segunda guerra mundial, as principais fontes eram naturais, o que se alterou devido à forte industrialização e ao aumento dos níveis de poluição causados pelo Homem.

✓ Fontes Naturais

As principais **fontes naturais** da matéria particulada são sais marinhos, poeiras minerais, cinzas vulcânicas, vegetação, incêndios florestais de origem natural e emissões biogênicas.

Seguidamente descrever-se-á cada uma delas em particular.

♣ Poeiras minerais

As poeiras minerais são uma das principais contribuições dos aerossóis atmosféricos. A fração destas partículas é gerada principalmente pela ação do vento na superfície da terra (Coz *et al.*, 2010).

As principais fontes que originam as poeiras minerais são os desertos, leitos de lagos secos e superfícies semi-áridas e qualquer tipo de solo é uma potencial fonte deste tipo de aerossol (Calvo *et al.*, 2013). Fatores como a superfície do solo (textura e rugosidade), humidade no solo e vegetação, assim

como mudanças nos parâmetros climáticos (velocidade do vento e precipitação), regulam a emissão das partículas de minerais (Klüser *et al.*, 2010).

O deserto do Sahara no norte de África é a principal fonte das poeiras minerais e apresenta uma forte influência na composição dos aerossóis na América e na Europa (Calvo *et al.*, 2013; Formenti *et al.*, 2011).

As partículas de poeiras são formadas geralmente por calcite, quartzo, dolomite, argilas (especialmente caolinite e ilite), feldspato e pequenas quantidades de sulfatos de cálcio e óxidos de ferro, entre outros (Calvo *et al.*, 2013). No entanto, a composição química e mineralógica varia de região para região, dependendo das características e composição do solo. A presença do elemento ferro nas poeiras minerais tem especial importância devido ao seu papel no ciclo biogeoquímico global. Estudos revelaram que este elemento influencia a produtividade dos ecossistemas (por exemplo, estimula a produção de fitoplâncton no ecossistema marinho) (Kandler *et al.*, 2011; Coz *et al.*, 2010).

Devido à velocidade do vento, as poeiras minerais sobem a partir da superfície da atmosfera e permanecem na atmosfera por vários períodos, consoante as suas dimensões. As partículas com dimensões mais pequenas (0.1-5µm) conseguem permanecer mais tempo na atmosfera, percorrendo até 500Km, ao contrário das partículas de maiores dimensões que, devido ao seu maior peso, apresentam uma rápida sedimentação (Calvo *et al.*, 2013).

♣ Sais marinhos

Os sais marinhos são uma das mais importantes frações de aerossóis à escala global. Os sais marinhos são formados principalmente por sódio e cloro e pequenas quantidades de outros componentes, tais como sulfatos, potássio, magnésio e cálcio. O oceano é, sem dúvida, a principal fonte do sódio e cloro da atmosfera em áreas costeiras, mas também podem ser encontrados a grande altitude em locais do interior, demonstrando o longo alcance deste tipo de partículas de aerossóis. As partículas finas de NaCl presentes na atmosfera podem sofrer reações com outros compostos que a constituem, como é o caso do ácido sulfúrico e do ácido nítrico (em fase gasosa). Deste modo, o sódio torna-se o principal marcador da matéria particulada de sais marinhos (Calvo *et al.*, 2013).

Os aerossóis primários marinhos são formados através do aumento de bolhas da microcamada da superfície do mar. Para além dos sais marinhos provenientes dos oceanos, o fitoplâncton presente na superfície dos mares emite vários compostos orgânicos, incluindo dimetil-sulfetos (DMS), que são considerados os principais precursores de sulfatos atmosféricos nas regiões próximas do mar (Yang *et al.*,

2011). As partículas de aerossóis marinhos pertencem maioritariamente à fração grossa, no entanto também foram encontradas partículas marinhas de pequenas dimensões (0.05 μm).

♣ Emissões Biogénicas

A biomassa é responsável pela emissão de grandes quantidades de gases e partículas. Os aerossóis biogénicos primários (PBA) são emitidos diretamente da biosfera para a atmosfera (como por exemplo componentes vegetais e matéria húmica). Estas partículas apresentam dimensões geralmente superiores a 100 μm . Com dimensões inferiores, encontram-se partículas microbianas (bactérias, fungos, vírus, algas e esporos) e emissões provenientes de plantas, tais como VOC's, terpenos, entre outros (Alves, 2005; Pöschl, 2005; Calvo *et al.*, 2013).

Este tipo de aerossóis é transportado a longas distâncias e a elevadas altitudes (acima de 80km) (Calvo *et al.*, 2013).

Alguns compostos encontrados na atmosfera têm sido propostos como marcadores de PBA: fosfolípidos, β -1,3-D-glucan, ergosterol, manitol e arabitól (Bauer *et al.*, 2008).

Os VOC's emitidos pela biosfera podem atuar como precursores de aerossóis orgânicos secundários (SOA): a principal emissão é o isopreno, sendo também libertado pequenas quantidades de álcoois, cetonas, monoterpenos e sesquiterpenos. A emissão de VOC's pela biosfera estima-se ser dez vezes superior à emissão de VOC antropogénicos globais (Alves *et al.*, 2001). Estes compostos apresentam também um importante impacto na química da atmosfera regional e global, produzindo aerossóis orgânicos secundários, como o ozono. As emissões destes compostos estão dependentes tanto de fatores bióticos como abióticos (Calvo *et al.*, 2013).

♣ Erupções vulcânicas

As erupções vulcânicas contribuem para o aumento da poluição na troposfera e estratosfera, pelo aumento de gases de estufa, partículas de aerossóis e enxofre, afetando deste modo o clima e também a saúde dos seres vivos.

A composição química das emissões vulcânicas é principalmente H_2O , seguida de CO_2 , SO_2 , HCl , entre outros componentes (Alves, 2005). O impacto das emissões vulcânicas é limitado mas significativo quando elas ocorrem. Durante estes eventos, grande número de partículas são libertadas para a atmosfera a diferentes latitudes, altitudes e tempos de residência. É o muito difícil prever as emissões a partir das erupções devido à variedade de tipos de erupções vulcânicas existentes (Calvo *et al.*, 2013).

Uma fração importante das partículas produzidas por estas fontes apresenta dimensões bastante reduzidas (aproximadamente $1\mu\text{m}$), permanecendo por longos períodos na atmosfera. As erupções vulcânicas têm ainda como consequência o lançamento a elevadas altitudes de enormes quantidades de compostos sulfurosos, principalmente SO_4^{2-} e H_2S . Em poucos dias, o último oxida-se a SO_2 , o qual é posteriormente recoberto com gotículas de ácido sulfúrico, num processo que se desenrola na estratosfera nas semanas e meses seguintes à erupção (Calvo *et al.*, 2013).

✓ Fontes Antropogénicas

As principais **fontes antropogénicas** de emissão de partículas de aerossóis atmosféricos são o tráfego, atividades industriais, queima de biomassa, queima de carvão, atividades domésticas, queima de lixo, fogos-de-artifício e o fumo de tabaco. Seguidamente descrever-se-á cada uma delas em particular.

♣ Tráfego

O tráfego rodoviário presente nas áreas urbanas constitui a principal fonte de emissão de matéria particulada a partir de fontes antropogénicas, de origem primária e secundária. Estas partículas variam relativamente ao seu diâmetro médio e composição química, dependendo dos mecanismos envolvidos na sua formação. Os veículos libertam através do escape, do desgaste dos pneus, da abrasão da superfície da estrada, entre outros, uma mistura de gases e partículas para a atmosfera. Por exemplo, a travagem e o desgaste dos pneus, liberta partículas com elementos-traço, tais como estrôncio, cobre, molibdénio, bário, cádmio, crómio, zinco, magnésio e ferro (Calvo *et al.*, 2013). Além disso, os catalisadores dos veículos emitem platina, paládio e ródio (Calvo *et al.*, 2013).

A principal fonte de emissão de tráfego nas áreas urbanas são, no entanto, os óxidos de azoto, atuando como precursores químicos de compostos de azoto. Após a proibição da gasolina com chumbo, registou-se uma queda significativa dos níveis de chumbo na atmosfera, como resultado de uma legislação ambiental eficaz (Napier *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008).

O tráfego automóvel apresenta, também, uma importante contribuição das emissões PM_{10} . As emissões a partir dos escapes e pneus dos automóveis de partículas ultrafinas apresentam valores compreendidos entre $2-70 \times 10^{13}$ partículas veículo⁻¹ km⁻¹ para veículos comerciais ligeiros e $20-730 \times 10^{13}$ partículas veículo⁻¹ km⁻¹ para veículos pesados (Schiavon *et al.*, 2004).

As emissões de veículos a diesel são 10-100 vezes mais elevadas do que os veículos movidos a gasolina. Especial atenção tem sido focada na matéria particulada a partir de motores de diesel, devido aos seus efeitos nefastos na saúde. Entre a matéria aqui existente que é expelida para a atmosfera, destacam-se um grupo de compostos químicos tóxicos, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH's) que são considerados carcinogénicos (Chirico *et al.*, 2010).

♣ **Atividades Industriais**

As atividades industriais são outra das fontes antropogénicas de emissão de matéria particulada para a atmosfera. As atividades humanas representam cerca de 60-80% das emissões de enxofre. Grandes quantidades de poluentes são libertados nos vários estágios dos processos industriais. O tipo de poluentes depende da matéria-prima utilizada, dos processos de produção e da tecnologia associada (Calvo *et al.*, 2013).

As atividades industriais que geram maior quantidade de partículas de aerossóis primários são as indústrias produtoras de cerâmica, tijolo, cimento, mineração e pedreiras (Sánchez de la Campa *et al.*, 2010; Calvo *et al.*, 2013).

Elementos como o vanádio e níquel são libertados na combustão de óleo combustível em grande número de processos industriais. Ahn e Lee (2006) verificaram que Fe_2O_3 (39.6-74.5%) e CaO (41.8-65.5%) são os principais constituintes de partículas produzidas nas fábricas de aço e fábricas de cimento, respetivamente. Por outro lado, SiO_2 (53.3-80.6%) foi o principal constituinte de cinzas de carvão e de partículas de fábricas de carvão (Calvo *et al.*, 2013). Outros dos elementos-traço frequentemente encontrados nas atividades industriais são o manganês, o cobre, o chumbo e o cádmio, ferro e zinco.

A produção de energia a partir de combustíveis fósseis é uma importante fonte de gases atuando como percursores de aerossóis secundários. As partículas produzidas a partir da queima de carvão são essencialmente argilas, enxofres, carbonatos, cloretos e metais (mercúrio). Nos últimos anos, tem ocorrido um esforço adicional para a redução das emissões das partículas finas decorrentes dos processos industriais.

♣ **Combustão de carvão**

A combustão do carvão, principalmente usada para produzir eletricidade e calor, constitui outra fonte importante de matéria particulada e gases poluentes na atmosfera (Calvo *et al.*, 2013).

A combustão de carvão para obtenção de energia produz efluentes altamente tóxicos, como PAH's e elementos - traço, tais como o mercúrio, o vanádio, o cádmio, o arsénio e o chumbo. Estes

elementos foram identificados na fração fina da matéria particulada - PM_{2.5}, tornando-os ainda mais perigosos para a saúde humana (Calvo *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2011). Os valores de emissão dos 16 PAH's prioritários variam entre 6.25-1.16 mg kg⁻¹ (antracite) para 253-170 mg kg⁻¹ (betuminoso) (Shen *et al.*, 2010). Além disso, a libertação de dióxido de carbono causa poluição na atmosfera, agravando o aquecimento global e contribuindo para a chuva ácida. Na década de 1950, a poluição atmosférica devido ao uso do carvão causou elevado número de mortes em Londres, durante "o grande nevoeiro de 1952".

♣ Combustão de Biomassa

A combustão de biomassa pode ser considerada uma fonte tanto natural, como antropogénica de partículas de aerossóis. As partículas geradas consistem principalmente em compostos carbonáceos, como o carbono orgânico (OC) e quantidades menores de carbono elementar (EC) e baixas concentrações de componentes inorgânicos. A fração inorgânica é principalmente formada por poeiras e cinzas insolúveis. Os constituintes principais dos sais solúveis são o potássio, amónio, sulfato e nitrato (Calvo *et al.*, 2013).

Uma fração importante da combustão de biomassa ocorre em fogões de uso doméstico, especialmente no inverno e em localidades rurais da Europa. Embora cada emissão seja mínima, a utilização em grande escala pode apresentar valores significativos. A combustão de madeira através das lareiras e fogões a lenha também emite partículas para a atmosfera. Enquanto as lareiras emitem mais partículas por quilograma de madeira queimada (com maior % de OC), equipamentos mais sofisticados, libertam menores concentrações em massa de partículas de aerossóis (no entanto, maior % de EC e de compostos inorgânicos) (Calvo *et al.*, 2013).

O tratamento de resíduos sólidos urbanos através de lixeiras e conseqüente queima de lixo, também é considerada uma fonte significativa de emissão de matéria poluente para a atmosfera. O lixo é um combustível heterogéneo, que contém não só grande quantidade de biomassa, mas também plástico, papel e outros materiais, como têxteis, borracha, vidro, metal, libertando compostos perigosos para o ambiente e a saúde, como por exemplo, dioxinas (Christian *et al.*, 2010). Felizmente, a queima de lixo é um método cada vez menos praticado e ilegal, devido aos perigos inerentes ao mesmo.

A queima de resíduos de produtos agrícolas representa uma atividade regular anual em todo o mundo, e é considerado o quarto tipo mais importante de queima de biomassa global. A queima de resíduos de culturas agrícolas tem um impacto significativo nas emissões de gases de efeito estufa e partículas de aerossóis, com conseqüências importantes a nível local e regional (Calvo *et al.*, 2013).

Estimou-se que cada quilograma de cereal seco queimado emite cerca de 1400 g de CO₂, 13 g de matéria particulada (PM) e 19 g de NO_x para a atmosfera (Calvo *et al.*, 2013).

♣ **Incêndios Florestais**

Os incêndios florestais de origem antropogénica são outras das fontes de emissão de material particulado na atmosfera. Todos os anos são destruídos milhares de hectares, com prejuízos ambientais, económicos e nas vidas humanas. Medições de aeronaves, satélites e medições terrestres são realizadas de forma a caracterizar as emissões de incêndios florestais (Calvo *et al.*, 2013; Urbanski *et al.*, 2011). Os vários parâmetros analisados têm como objetivo compreender de que forma os incêndios influenciam e interagem com o Sistema Terra. 80% a 90% das partículas geradas pela queima de biomassa apresentam um diâmetro menor do que 1 µm, embora as suas características variem, dependendo do tipo de combustível, da humidade, da fase de combustão (com ou sem chama), das condições de vento, entre outras (van der Werf *et al.*, 2010).

♣ **Cozinhar de alimentos**

O cozinhar de alimentos constitui uma importante fonte de emissão de partículas finas. A libertação do tipo e quantidade de compostos está dependente dos ingredientes alimentares, dos métodos utilizados na confeção dos alimentos, nos utensílios de cozinha e na temperatura de confeção (Calvo *et al.*, 2013).

Mais de 120 compostos foram quantificadas após um estudo que envolveu a confeção de alimentos de origem animal: colesterol, ácido palmítico, ácido esteárico e o ácido oleico foram os mais abundantes (Mohr *et al.*, 2009). Também foram encontrados componentes cancerígenos, como aldeídos e PAH's em gases recolhidos na zona de respiração do cozinheiro. O autor verificou a importância da escolha de cozinha com exaustores, uma vez que diminui a exposição do cozinheiro face a estes compostos (Sjaastad *et al.*, 2010).

Alguns estudos compararam a emissão de partículas de PM_{2.5} em diferentes métodos de confeção alimentar. Concluiu-se que foram emitidos maior número de compostos durante o processo de fritura (CO, PAH's, iões orgânicos e metais) comparado com o método de cozinha à base de água. Neste caso, foram registados mais iões solúveis em água e iões inorgânicos, tais como flúor, cloro e sulfato (Calvo *et al.*, 2013).

♣ Fumo do Cigarro

O cigarro constitui outra fonte de partículas de aerossóis. O fumo do cigarro é constituído por uma mistura complexa de gases e partículas. A nicotina, o monóxido de carbono e mais 7.000 produtos químicos foram até hoje identificados no fumo de tabaco. As autoridades de saúde pública classificaram cerca de 70 dos constituintes do fumo como causas prováveis de doenças associadas ao ato de fumar. Alguns destes constituintes são o arsénico, benzeno, benzo[a]pireno, metais pesados (chumbo, cádmio), cianeto de hidrogénio e nitrosaminas específicas do tabaco. Devido à presença de compostos cancerígenos, ligado a partículas submicrométricas, as partículas de aerossóis do fumo do tabaco representam um significativo risco na saúde humana. Numerosos estudos têm sido realizados sobre a distribuição de tamanho de aerossol proveniente do tabaco, contribuindo este para uma pequena fonte de material particulado fino orgânico na atmosfera urbana ao ar livre (Calvo *et al.*, 2013).

1.3. Principal Material Particulado: inorgânico e orgânico

A matéria particulada existente na atmosfera, como já foi referido, apresenta uma enorme variedade química, com fontes (naturais ou antropogénicas) e processos de formação muito diversificados. As partículas de aerossóis podem ser de natureza orgânica ou inorgânica.

A tabela 1 descreve as principais partículas de aerossóis de natureza inorgânica, relacionadas com as suas origens. Estas partículas originadas a partir de fontes naturais são principalmente partículas de sais marinhos e constituintes geológicos da crosta terrestre, enquanto as partículas inorgânicas de natureza antropogénica, são essencialmente devidas a indústrias e ao tráfego rodoviário.

Tabela 1 - Principais elementos inorgânicos associados a fontes e processos de emissão da matéria particulada.

Elementos/ Compostos Inorgânicos	Possíveis fontes e origens
SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+	Aerossóis secundários
NaCl , Na^+ , Cl^- , Br , I , Mg^{2+}	Sais marinhos
Si, Al, K, Na, Ca, Fe e/ ou associações com elementos-traço, tais como: Ba, Sr, Rb, e Li; Podem ser feldspatos, quartzo, micas, minerais de argila.	Constituintes geológicos
Cr, Ni, Mo, Cu, As Ce, Zr, Pb Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Sb Ni, V V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S, SO_4^{2-}	Indústria siderúrgica e metalúrgica Indústria de cerâmicas Refinarias, minas de carvão, produção de energia Indústria Petroquímica Combustão de óleo

Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Pb, Sb Mn, Cr, Fe, Zn, W, Rb, Cu, As, Sb, Pb, Al Ca K, Zn, Pb, Sb, Br K, Pb, Ba, Sb, Sr Ce, Mo, Zn Ce, La, Pt, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , S, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ Zn, Ba, Cu, Sb	Combustão de carvão Indústria de ferro e metais não ferrosos Indústria de cimento Queima de biomassa, incineração Combustão fogo-de-artifício Escape de veículos Combustíveis automóveis: gasolina, gásóleo Abrasão mecânica de pneus e travões automóveis
--	---

Apesar do conhecimento da composição da matéria orgânica particulada ter aumentado significativamente nos últimos anos, torna-se ainda difícil avaliar as suas fontes e origens, dada a complexidade da matéria e das misturas (Alves *et al.*, 2005). No entanto, esforços têm sido realizados neste sentido, conseguindo-se já relacionar alguns constituintes orgânicos com as suas fontes (Calvo *et al.*, 2013).

A tabela 2 descreve as principais partículas de aerossóis de natureza orgânica, relacionadas algumas delas com as suas origens.

Tabela 2 - Principais elementos orgânicos associados a fontes e processos de emissão da matéria particulada.

Elementos/ Compostos Orgânicos	Possíveis fontes e origens
Alcanos, Alcenos, Alcanos não lineares, Ácidos gordos	Fontes biogénicas, queima de biomassa e combustíveis fósseis (fontes naturais); indústria, atividades domésticas- cozinhados (fontes antropogénicas)
Hopanos, Esteróis, Esteranos, Diasteranos, Misturas Complexas	Queima de combustíveis fósseis
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH's)	Queima de biomassa e combustíveis fósseis (fontes naturais); indústria, atividades domésticas, tráfego rodoviário e fumo do cigarro (fontes antropogénicas); Aerossóis secundários
Ácidos carboxílicos, Organosulfatos, Compostos heterocíclicos com enxofre	Aerossóis secundários
Terpenos	Fontes biogénicas
Lactonas, Cetonas, Aldeídos, Quinonas, Compostos azotados	Fontes biogénicas?

1.3.1 Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH's) são compostos orgânicos caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Devido à sua grande resistência ambiental e à sua elevada toxicidade, são considerados poluentes orgânicos de grande persistência ambiental pela EPA, apresentando um elevado risco para a saúde humana e para o ambiente (EPA, 1999; Barrado *et al.*, 2012). Apresentam ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais: não se degradam facilmente em condições ambientais e apresentam propriedades tóxicas, mutagênicas e cancerígenas (Zereini *et al.*, 2010).

Em amostras de origem ambiental existem igualmente alguns compostos com estruturas químicas semelhantes aos PAH's, mas que apresentam heteroátomos associados na sua estrutura, como os derivados nitrados (nitro-PAH's) e os oxigenados (oxi-PAH's).

Na figura 5 estão indicadas as estruturas dos 16 PAH's considerados prioritários pela EPA.

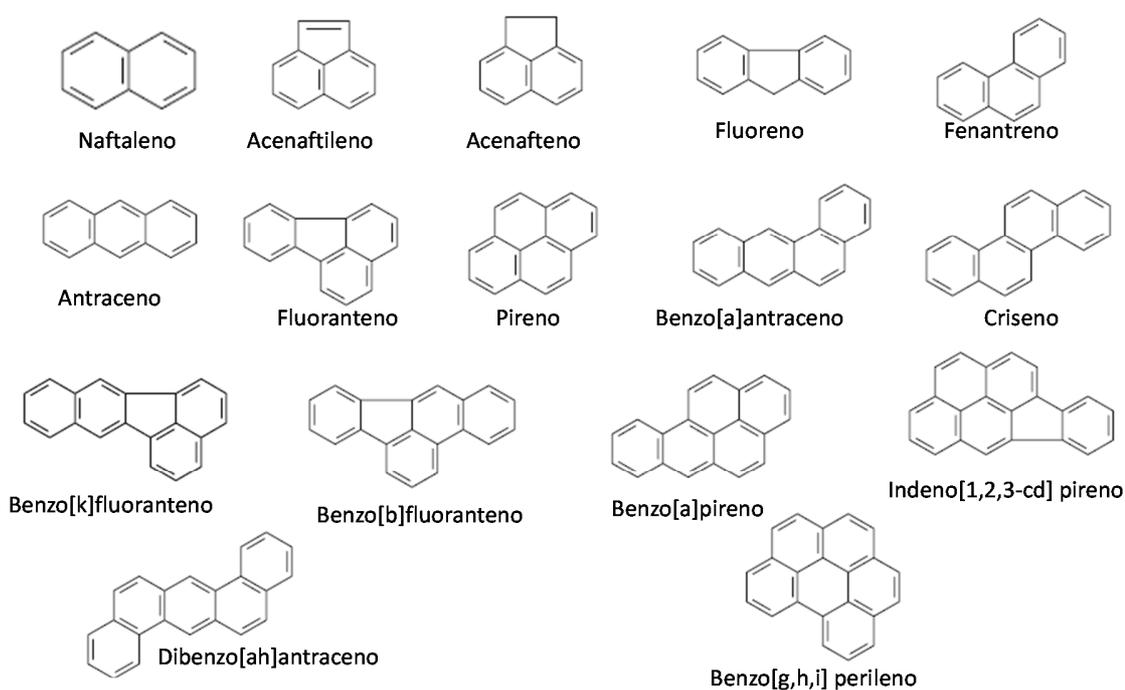


Figura 5 - Estrutura química dos 16 PAH's considerados prioritários pela EPA (*Adaptado de EPA, 1999*).

Relativamente às propriedades físico-químicas dos PAH's, é de salientar a solubilidade e o coeficiente de partição octanol: água (K_{ow}), muito importante no estudo de substâncias orgânicas em matrizes ambientais. O K_{ow} dos PAH's da figura 5 apresenta valores situados entre 3.37 – 8.9

(Tobiszewski, 2012). Quando o coeficiente de partição é maior que 1, os compostos são lipofílicos. Este facto é muito importante e está relacionado com a sua toxicidade, uma vez que quanto maior o seu coeficiente de adsorção, maior a capacidade de se ligar a matrizes orgânicas (acumulação em solos, sedimentos) e matrizes biológicas (bioacumulação). Quanto à solubilidade destes compostos, quanto maior o número de anéis benzénicos, menor a sua solubilidade, e vice-versa. Por exemplo, o naftaleno é o composto mais solúvel da figura 6 (31.3 mg/L) e o benzo [g, h, i] perileno é o composto menos solúvel (0.26 µg/L). A persistência ambiental e a toxicidade são tanto maiores quanto maior número de anéis benzénicos (Liu *et al.*, 2007a; Tobiszewski *et al.*, 2012).

1.3.1.1 Principais Fontes de emissão dos PAH's

As origens dos PAH's são maioritariamente antropogénicas, correspondendo a 90% das emissões totais destes compostos. As principais origens antropogénicas são a combustão incompleta de matéria orgânica, a emissão de gases (motores de veículos, fumo de tabaco e confeção de alimentos), a pirólise na produção de solventes orgânicos e a incineração de resíduos domésticos e industriais. Também existe uma pequena contribuição de fontes naturais, tais como: emissões vulcânicas, integrantes naturais do petróleo e carvão, biossíntese de bactérias e algas e queima espontânea de florestas. Estas emissões representam apenas 10% das emissões totais (Alves *et al.*, 2001; Tobiszewski, 2012).

Durante processos de formação que envolvam temperaturas mais baixas são normalmente formados PAH's de baixo peso molecular; processos que envolvam temperaturas mais altas são emitidos compostos de elevado peso molecular. De acordo com o tipo de PAH's presentes nas amostras de aerossóis, poderão ser relacionados com possíveis fontes de poluição (Ho *et al.*, 2011; Rodríguez *et al.*, 2012).

O transporte deste tipo de poluentes é feito principalmente por via atmosférica, associada ao material particulado fino. Dado às origens essencialmente antropogénicas destes compostos, a sua contribuição em áreas isoladas ou remotas deve-se, em grande parte, à síntese biogénica destes compostos por microrganismos. Estudos verificaram que o naftaleno, perileno e fenantreno são os principais indicadores de síntese natural de PAH's. Estes compostos foram encontrados em tecidos de plantas, pensando-se que desempenham um papel importante no metabolismo secundário de algumas delas, por exemplo, como agentes de defesa de parasitas (Tobiszewski, 2012).

Devido às propriedades tóxicas, carcinogénicas e mutagénicas dos PAH's e à sua ubiquidade no meio ambiente, têm sido realizados estudos com vista a diminuir os seus níveis e consequentemente, a exposição dos PAH's nos organismos vivos. A bioremediação é um desses processos, que tem como

objetivo diminuir um poluente ou um composto considerado perigoso para o meio envolvente através da sua degradação por ação de plantas, bactérias, algas ou fungos (Ortega- Calvoa *et al.*, 2013).

1.4 Efeitos das Partículas de Aerossóis

A matéria particulada é considerada um dos principais poluentes ambientais, determinando a qualidade do ar (Chin *et al.*, 2007). Quando a qualidade do ar é monitorizada, o índice mais utilizado na medição da concentração de partículas suspensas é o índice PM (“*Particulate matter*”), que designa a quantidade de matéria particulada que está presente num dado volume de ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Baird, 1998). Como a matéria envolvida não é homogénea, as concentrações são dadas em termos de massa, ao invés de número de moles das partículas.

A principal monitorização da qualidade do ar tem sido efetuada através da medição das partículas que apresentam diâmetros menores que $10\mu\text{m}$ (PM_{10}) e das partículas que apresentam diâmetros inferiores a $2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). Atualmente, tem sido aplicado um novo termo – partículas ultrafinas, que são o conjunto de partículas que apresentam diâmetros menores que $0.05\mu\text{m}$ (50nm).

O transporte da matéria particulada desde a fonte até ao potencial recetor causa efeitos nos seres vivos e no meio ambiente. Através dos critérios da qualidade do ar são observadas as relações causa-efeito, experimentais e epidemiológicas, quando seres humanos, plantas e animais são expostos a vários níveis de poluentes específicos (Jimoda, 2012).

1.4.1 Efeito da Matéria Particulada do Ar no Ambiente

A matéria particulada exerce vários efeitos no ambiente, nomeadamente no sistema climático (balanço radiativo direto e indireto), na qualidade do ar, na flora e na fauna.

O impacto dos aerossóis e o seu efeito global no planeta Terra, nomeadamente no clima ainda não está totalmente esclarecido (Madl, 2009). Implicações globais devido à distribuição de aerossóis atmosféricos é, no entanto, um facto que deve ser tido em conta. Estudos sugerem que emissões com transporte a longa distância (ao contrário das emissões produzidas localmente) equivalem a 75% das partículas de aerossóis, resultando apenas em 25% a emissão de fontes locais.

O balanço radiativo da Terra é fortemente influenciado por forças radiativas diretas e indiretas de partículas de aerossóis (Baird, 1998; Pereira *et al.*, 2008). O efeito radiativo direto baseia-se em processos de absorção-dispersão da radiação solar pelas partículas de aerossóis, que alteram os fluxos radiativos na atmosfera e à superfície da terra. Os efeitos radiativos indiretos alteram a eficiência de

formação e precipitação da água, gelo e nuvens, provocando alterações nas propriedades radiativas das nuvens (Jimoda, 2012; Proclira, 2007; IPCC, 2007).

A flora reage com a matéria particulada de acordo com o tipo de poluente, a gama de concentrações e as condições ambientais. Os poluentes podem entrar nos sistemas vegetais através de vias diretas ou indiretas. As superfícies exteriores das folhas são cobertas por uma camada das células epidérmicas, que ajudam na retenção de humidade. A folha tem um sistema vascular que transporta água, minerais e hidratos de carbono em toda a planta. As partículas podem entrar diretamente nas folhas através dos estomas por difusão ou por via indireta, através da raiz sistema.

A deposição de poluentes em solos e águas superficiais pode causar alteração do teor de nutrientes do solo na proximidade da planta. Isto altera as condições do solo e, portanto, leva a um efeito indireto dos poluentes do ar sobre a vegetação e plantas (Jimoda, 2012).

Sendo a vegetação muito importante para a qualidade do ar local e regional, a sua escassez, principalmente em locais urbanos, influencia o ambiente atmosférico urbano. As árvores têm um papel importante na regulação da temperatura do ar local, uma vez que podem reduzir a absorção de radiação e armazenamento de calor nos edifícios e nas estradas, quer através da “transpiração” que ocorre nas folhas, quer através do bloqueio da radiação solar (sombas). A redução da temperatura local pode melhorar a qualidade do ar porque a emissão de diversos poluentes e/ou dos seus precursores está dependente da temperatura. Por exemplo, a temperatura do ar mais baixa pode reduzir a concentração de ozono (O_3) (Jimoda, 2012). A emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's) de árvores pode contribuir para a formação de ozono (O_3) e de monóxido de carbono (CO) (Brosseur e Chatfield, 1991). Como as emissões de VOC's são dependentes da temperatura, o aumento da cobertura vegetal pode diminuir emissões de VOC's e, conseqüentemente, a camada de ozono nas áreas urbanas. Também a poluição atmosférica afeta a fauna. Os metais pesados e outras partículas perigosas dispersas na vegetação, nos corpos de água e no solo, transmitem toxicidade para os animais e peixes (Pio *et al.*, 2001; Jimoda, 2012).

Estudos demonstraram que forragem contendo 25-50 mg / kg de chumbo provocou vários efeitos adversos nos animais que com ela foram alimentados, como espasmos dos músculos excitáveis e paralisia dos músculos da laringe. Intoxicações em bovinos através da ingestão de vegetação contendo molibdénio (280mg/kg) levou ao emagrecimento, diarreia, anemia e rigidez. O mercúrio nas águas é outra contaminação ambiental perigosa. Ele é transformado em metil-mercúrio pela vegetação aquática, levando à intoxicação dos peixes (Jimoda, 2012).

O material particulado também pode reduzir a visibilidade na atmosfera. As partículas finas provenientes dos processos de combustão são as principais responsáveis por este problema, dado à sua capacidade em absorver e dispersar a luz. O dióxido de enxofre, o ozono, os hidrocarbonetos, os óxidos de azoto e os dióxidos de azoto, quando existentes em quantidades excessivas na atmosfera também podem resultar em diminuição da visibilidade:

- O dióxido de enxofre ao reagir com outras substâncias presentes no ar forma partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera;
- O ozono, utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera, forma a chamada névoa fotoquímica ou “smog fotoquímico” (figura 6).
- Os hidrocarbonetos, resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis, também participam ativamente nas reações de formação da “névoa fotoquímica”.
- Óxido de azoto e dióxido de azoto: o NO, sob a ação de luz solar transforma-se em NO₂, tendo um papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozono. Em grandes cidades, os veículos são os principais responsáveis pela emissão dos óxidos de azoto.



Figura 6 - Smog fotoquímico visualizado na cidade de Paris.

1.4.2 Efeito da Matéria Particulada do Ar na Saúde

A matéria particulada do ar torna-se cada vez mais importante nos estudos de poluição ambiental devido aos seus efeitos na saúde humana. As partículas finas ($PM_{2.5}$) apresentam sérios riscos na saúde, devido à sua capacidade de penetrar profundamente no sistema respiratório, podendo gerar principalmente problemas respiratórios, cardiovasculares e até mortes (Baird, 1998; Chin *et al.*, 2007; Jimoda, 2012). As partículas grossas ($2.5\mu m < dp < 10\mu m$) são removidas na parte superior do trato respiratório, enquanto as partículas finas ($dp < 2.5\mu m$) são depositadas nas paredes dos brônquios (Jimoda, 2012).

A figura 7 traduz um esquema do sistema respiratório do Homem e o local de penetração da matéria particulada, de acordo com o seu diâmetro médio. Estudos de movimentos *Brownianos* efetuados em partículas de diâmetros inferiores a $0.1\mu m$ verificaram que estas ficam instaladas nos brônquios. No entanto, as partículas de diâmetros compreendidos entre $0.1-1\mu m$ são demasiado grandes para os movimentos *brownianos* e demasiado pequenas para ficarem retidas na parte superior da traqueia. Portanto, as partículas vão ser depositadas nos pulmões, aumentando a resistência das vias aéreas. Já as partículas grandes ($d_p > 10\mu m$) ficam retidas nas fossas nasais, laringe e cordas vocais, impedindo a sua passagem para o trato respiratório inferior (Jimoda, 2012).

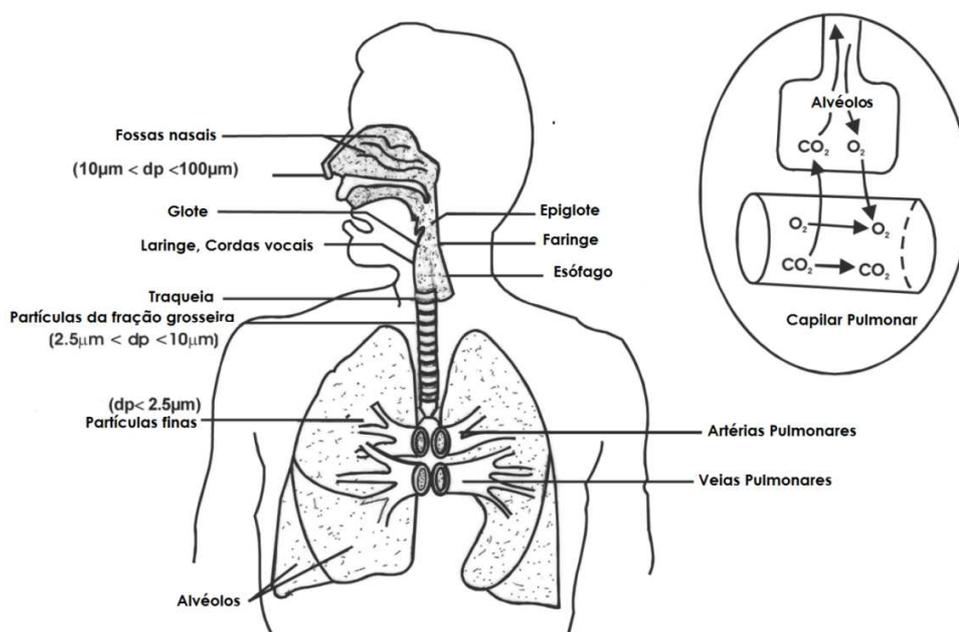


Figura 7 - Sistema respiratório e nível de penetração da matéria particulada (Adaptado de Jimoda, 2012).

O interesse e a necessidade em diminuir os valores de matéria particulada e de outros poluentes de elevado risco para a saúde é cada vez mais notório e têm sido realizados esforços neste sentido. A ação humana tem um contributo decisivo neste campo, uma vez que a maioria dos poluentes com elevado risco para a saúde são emitidos principalmente a partir de fontes antropogénicas. A título informativo, estão indicados na tabela 3 os principais poluentes ambientais e os seus efeitos diretos na saúde humana.

Tabela 3 - Principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos na saúde.

Poluentes	Efeitos na Saúde
CO	Diminuição da capacidade do sistema circulatório transportar O ₂ . Diminuição do desempenho em tarefas que requeiram vigilância.
NO₂	Aumento da suscetibilidade de doenças respiratórias.
O₃	Diminuição da função pulmonar. Tosse. Aumento de ataques de asma. Desconforto no peito
PAN*	(*Nitrato de peroxiacilo) Irritação ocular
SO₂ PM	Aumento na prevalência de doenças respiratórias crónicas. Doença respiratória aguda.
PAH	Aumento de doenças respiratórias crónicas: tosse crónica, bronquite. Doenças cardiovasculares. Vários tipos de cancro.
Metais Pesados	
Pb	Alterações neurológicas. Supressão do sistema hematológico (anemia). Imunossupressor. Insuficiência renal.
Hg	Irritação gastrointestinal e do trato respiratório. Insuficiência renal. Neurotóxico.
Cd	Irritação local do pulmão e trato gastrointestinal. Anormalidades nos rins. Anormalidades no sistema esquelético.
As	Inflamação do fígado. Neuropatia. Cancro do fígado, pele e pulmões. Doenças do sistema respiratório. Anemia. Doenças cardiovasculares.

1.4.3 Efeito da Matéria Particulada do Ar no Património

A matéria particulada e os parâmetros climáticos do ar apresentam uma influência significativa na degradação do património cultural. Neste sentido, estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o risco de degradação dos materiais, quando expostos a diferentes tipos e níveis de poluentes (Fuente *et al.*, 2012).

Os danos causados a objetos do património cultural põem em risco uma parte vital da identidade europeia (Schiavon, 2007; Schiavon *et al.*, 2004; Schiavon *et al.*, 1995; Schiavon, 1993; Pye & Schiavon, 1989). A degradação química dos materiais devido à deposição de partículas de ácidos atmosféricos é um aspeto importante, causando danos materiais e no património. A figura 8 exemplifica uma estátua que se apresenta visivelmente danificada, devido ao efeito das “chuvas ácidas”. Além disso, o pó, também provoca danos nas superfícies pintadas. O grau de sujidade e deterioração é influenciado pela composição ótica e química do material particulado no ar, pela distribuição do diâmetro das partículas e pelas próprias condições micro - meteorológicas (Jimoda, 2012). Da mesma forma, diferentes tipos de emissão de partículas apresentam diferentes características nas superfícies materiais: estudos demonstraram que as emissões de motores diesel são mais nocivas que as dos motores gasolina. Isto ocorre, principalmente, devido ao maior teor de carbono elementar em partículas, das emissões a diesel (Quarg, 1993).

Fuente *et al.*, (2012) e diversos projetos europeus de investigação (Multi-assess, Noah's Ark, Enviart) realizaram um inventário de herança cultural, testando a concentração de alguns poluentes selecionados (tais como SO₂, NO₂, O₃ e PM₁₀), na corrosão.

A metodologia desenvolvida pode ser aplicada a cidades, regiões ou países, a fim de avaliar a percentagem do Património Cultural em risco.



Figura 8 - Estátua danificada pela ação das chuvas ácidas.

1.4.4 A Legislação e Índices da Qualidade do Ar em Portugal

O decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, estabelece um conjunto de normas e diretivas para a qualidade do ar em Portugal, nomeadamente relativamente aos índices de matéria particulada PM_{10} e $PM_{2.5}$.

A Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio, estabelece o valor limite das suas concentrações no ar ambiente e define as regras de gestão da qualidade do ar que lhe são aplicáveis. As concentrações médias diárias de partículas inaláveis PM_{10} podem ser influenciadas, como visto anteriormente, por fenómenos naturais, tais como o transporte de longa distância de poeiras proveniente de regiões áridas, erupções vulcânicas, fogos florestais e sismos. A identificação e avaliação de fenómenos naturais com influência nos níveis de qualidade do ar assume particular importância para Portugal, tendo sido desenvolvida uma metodologia ibérica para averiguar o contributo do transporte de poeiras dos desertos africanos nas concentrações de partículas (Borrego *et al.*, 2009; Tende & Gomes, 2009; Gois *et al.*, 2006; Nogueira, 2004).

O valor limite estabelecido para o índice PM_{10} é o valor médio diário de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a não exceder em mais do que 35 dias num ano, e valor da média anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente ao valor estabelecido para o índice $PM_{2.5}$, a concentração média anual não deverá ultrapassar o valor limite $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a partir de janeiro de 2015, valor que foi considerado como valor alvo a atingir a partir de 1 de janeiro de 2010. Com os limites impostos para as $PM_{2.5}$, pretende-se também uma melhoria no índice PM_{10} , o que acaba por estar relacionado (APA).

Uma vez que não foi possível definir um limiar abaixo do qual as $PM_{2.5}$ não constituem problemas para a saúde humana, a legislação contemplou o objetivo de alcançar a redução contínua das concentrações urbanas, estabelecendo objetivos adicionais de exposição da população para as $PM_{2.5}$ baseados no cálculo de um indicador de exposição média (IEM).

O IEM corresponde à concentração média anual de três anos consecutivos, determinada em relação a todas as estações urbanas de fundo numa rede de amostragem estabelecida para esse efeito. Assim, a partir de janeiro de 2015 a concentração média anual de $PM_{2.5}$ dos três últimos anos consecutivos (IEM de 2013, 2014 e 2015) não deverá exceder o valor limite de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.5 Métodos de Amostragem e Análise dos Aerossóis Atmosféricos

Importantes inovações têm sido desenvolvidas na amostragem das partículas de aerossóis atmosféricos, bem como nos equipamentos utilizados para a sua análise (McMurry, 2000). Existe uma ampla variedade de técnicas utilizadas na amostragem e análise das partículas de aerossóis atmosféricos, de forma a caracterizar a componente orgânica e inorgânica das partículas de aerossóis atmosféricos (Coz *et al.*, 2010).

1.5.1 Métodos de Amostragem

A amostragem das partículas de aerossóis atmosféricos pode ser realizada através de dois métodos de amostragem: amostragem ativa e amostragem passiva.

✓ Amostragem ativa

A amostragem ativa das partículas de aerossóis atmosféricos consiste na recolha de matéria particulada do ar para um meio coletor através de um fluxo de ar de volume conhecido. As partículas do ar, arrastadas através de um fluxo de ar, ficarão retidas na superfície do meio coletor. Normalmente, este fluxo é gerado a partir de uma bomba de vácuo. Conhecendo a quantidade de partículas retidas por gravimetria e o volume de ar é possível determinar a concentração das partículas de aerossóis (Fauser, 1999).

As técnicas de amostragem ativa dos aerossóis atmosféricos encontram-se divididas em três tipos principais: amostragem por filtração, amostradores seletivos de tamanho e contadores de partículas:

Filtração: São vários os filtros usados para recolha de aerossóis atmosféricos, desde filtros de membrana, nucleopore, filtros de quartzo, fibra de vidro, teflon, policarboneto, entre outros. Esta técnica de amostragem é muito simples: os filtros são introduzidos em cassetes de plástico, que por sua vez estão ligadas a uma bomba de forma a induzir um fluxo de ar de velocidade conhecida. Os filtros variam entre si segundo o seu diâmetro, composição química e tamanho do poro. A utilização adequada de cada um deles está dependente do tipo de estudo e da análise que se pretende efetuar à matéria particulada (compatibilidade entre a análise e as características do filtro).

Amostradores Seletivos de Tamanho: Os amostradores seletivos de tamanho têm a vantagem de recolher partículas de aerossóis selecionadas de acordo com o seu diâmetro médio, separando e

identificando frações específicas de partículas de aerossóis (por exemplo, $PM_{2.5}$, PM_{10}). Como exemplo deste tipo de amostradores são o “*Impactor*”, “*Cascade Impactor*”, Ciclones, Amostradores de partículas de grande volume, entre outros.

Contadores de partículas: Os contadores de partículas são equipamentos mais sofisticados. O princípio de funcionamento é baseado na dispersão da luz, sendo esta proporcional à concentração das partículas. Permite obter a concentração das partículas ao longo do tempo. Alguns exemplos deste tipo de amostradores são o “*Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer*” (ATOMFS), o Contador de Partículas Aerodinâmico (APS), o Contador de Partículas de Mobilidade Diferencial (DMPS), entre outros.

1.5.1.1 Filtração com Bomba de Vácuo de Grande Volume

Os filtros de quartzo têm sido usados para vários tipos de amostragem, sendo aplicados maioritariamente no estudo de gases, partículas de diesel e partículas de aerossóis atmosféricos. A constituição destes filtros é semelhante aos filtros de fibra de vidro. Com dimensões de poro desde 1.2 μm , conseguem reter partículas grandes, apresentam baixo teor em metais e conseguem suportar elevadas temperaturas (300° C). Normalmente, os filtros são pesados antes e após utilização.

Dependendo da massa total de partículas que é necessário recolher, amostradores como bombas de vácuo de grande ou médio volume podem ser usadas. A figura 9 mostra uma bomba de vácuo de grande volume usada neste tipo de amostragem



Figura 9 - Bomba de vácuo de grande volume.

1.5.1.2 Cascade Impactor

Os amostradores *Cascade Impactor* são muito úteis quando se pretende recolher e separar as partículas de acordo com o seu diâmetro médio.

Este método de amostragem baseia-se no princípio da impactação inercial, ou seja, a separação é fornecida com base em diferenças de inércia - uma função de velocidade e tamanho de partículas. O equipamento consiste num conjunto de *impactors* ligados em série, cada um deles com um *nozzle* (*abertura*) específico e uma superfície de coleção. O fluxo de ar é arrastado para o *Impactor*, onde as partículas atravessam os estágios sequencialmente. O tamanho e a área total do *nozzle* decrescem com o número de estágio. O diâmetro dos *nozzles* afeta diretamente a velocidade da partícula (Konrad *et al.*, 2007).

Na figura 10 encontra-se esquematizado uma *Cascade Impactor* de cinco estágios.

Cada fase tem um diâmetro de corte de 50%, que indica o diâmetro aerodinâmico, com uma eficiência de recolha de 50%. Teoricamente, presume-se que todas as partículas maiores que o diâmetro do corte ficam retidas no 1º estágio e todas as partículas inferiores passam para a próxima fase. No entanto, na prática partículas podem saltar para o estágio seguinte.

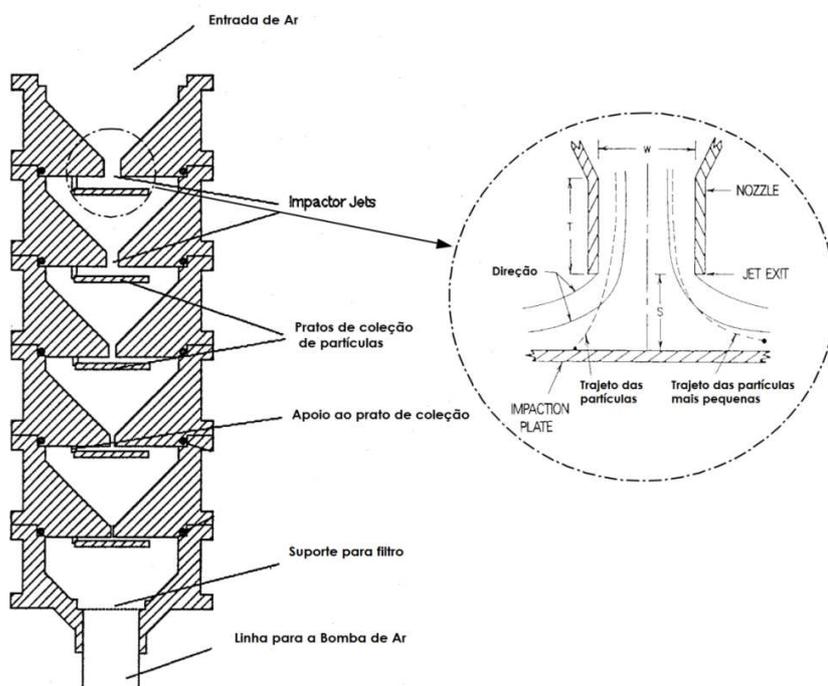


Figura 10 - Esquema representativo do *Cascade Impactor* de 5 estágios de coleção de partículas (Adaptado de Fauser, 1999).

A principal limitação do *Impactor* é que pode ocorrer saída de partículas da superfície de coleção, apesar de, por princípio, se assumir que todas as partículas aderem à superfície de recolha. O “salto” de partículas é mais comum em partículas secas ou muito compactas, ao invés de partículas húmidas, que aderem mais facilmente à superfície (Fauser, 1999, Konrad *et al.*, 2077).

✓ **Amostragem passiva**

A amostragem passiva de partículas de aerossóis consiste numa amostragem onde não é imposto um fluxo de ar, isto é, as partículas são depositadas naturalmente no meio coletor, sob ação da gravidade.

1.5.1.3 Passive Aerosol Sampler

O amostrador de aerossóis “*Passive Aerosol Sampler*” é um equipamento de amostragem de aerossóis atmosféricos que tem como princípio fundamental o depósito passivo (sob ação da gravidade) de partículas de aerossóis para posterior análise. Dependendo dos objetivos específicos do estudo, é possível estimar as distribuições e concentrações médias a longo prazo das partículas de aerossóis (Wagner & Leight., 2001).

É um método fácil e eficaz na recolha de partículas de aerossóis atmosféricos, no entanto sabe-se que a deposição das partículas é influenciada pelo seu diâmetro médio e pela velocidade do vento. Dadas as características intrínsecas ao equipamento, as partículas depositadas são principalmente partículas de maiores dimensões (fração grossa). As partículas mais finas são mais difíceis de depositar e portanto, menos frequentes.

Existem vários modelos de *Aerossol Passive Sampler* desenvolvidos. Na figura 11 está esquematizado o “*Aerossol Passive Sampler, Type A, Flat Plates*” (Ott *et al.*, 2008).

Este amostrador apresenta duas placas circulares, paralelas entre si e duas placas laterais de abrigo (não visualizadas na figura). A placa circular no topo foi dimensionada de forma a permitir que as partículas grossas entrem na zona de amostragem. A placa circular superior permite proteger as partículas da chuva e do vento (Ott *et al.*, 2008).

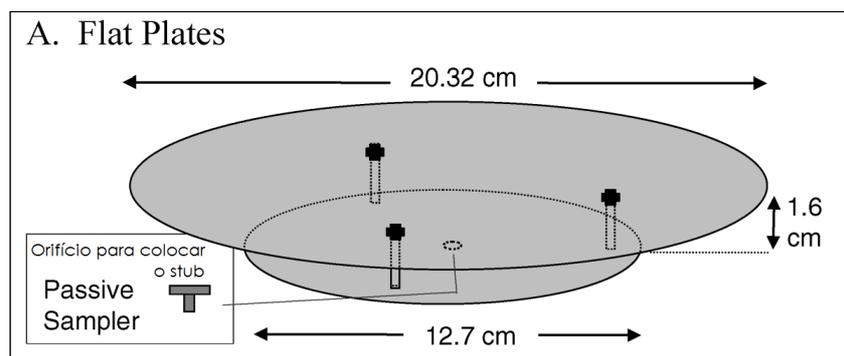


Figura 11 - Modelo do Aerossol Passive Sampler Type A, Flat Plates (Ott *et al.*, 2008).

A amostra é introduzida no orifício tal como está esquematizado na figura 11 e naturalmente, as partículas vão sendo depositadas. Normalmente, o tempo de exposição da amostra no equipamento pode variar entre dias a semanas. A variação da temperatura afeta a densidade e a viscosidade do ar, que por sua vez pode alterar a velocidade de deposição das partículas.

Esta técnica apresenta várias vantagens, tais como: fácil manipulação, custo reduzido, proteção da chuva e do vento e é ideal para partículas de grandes dimensões.

No entanto, apresenta como desvantagem o facto de ser inadequado só para análise de partículas finas. Devido à redução do efeito do vento neste modelo, a quantidade de deposição de partículas é menor quando comparado com modelos que não diminuem o efeito do vento (Ott *et al.*, 2008; Konrad *et al.*, 2011).

1.5.2 Métodos de Análise

Dada a enorme variabilidade de partículas de aerossóis atmosféricas e a sua importância para o clima, o ambiente e a saúde, têm sido desenvolvidas novas técnicas para a sua análise e/ou a adaptação de técnicas já existentes na análise do material particulado atmosférico. Os diferentes equipamentos existentes baseiam-se quer na análise da composição química do aerossol, quer na composição em massa, nas propriedades óticas e/ ou distribuições de diâmetros médios. (Bzdeck *et al.*, 2012; Rodríguez *et al.*, 2012; Pratt *et al.*, 2012).

Artigos recentemente publicados descrevem dois métodos de caracterização das “single aerosol particles”: métodos *online* e métodos *offline* (Bzdek *et al.*, 2012; Rodríguez *et al.*, 2012).

Nos métodos de análise *offline* ocorre uma amostragem prévia, isto é, as partículas são recolhidas num meio coletor (filtros, “TEM grids”), sendo posteriormente analisadas. A análise através destes métodos beneficia de grande informação estrutural, tal como agregação e heterogeneidade das

partículas. A principal desvantagem dos métodos *offline* é o elevado tempo de análise que é necessário dispende (Bzdek *et al.*, 2012). O método *offline* mais comum é o SEM-EDS, que fornece informação química e morfológica acerca das partículas (Posfai & Buseck, 2010; Bzdek *et al.*, 2012). No entanto, existem inúmeras outras técnicas para além do SEM-EDS aplicadas à análise dos aerossóis atmosféricos, tais como: Difração de Raios-X (XRD), Refletância, PIXE, GC-MS, LC-MS, cromatografia iónica (IC), Espectrometria de Absorção atómica (AAS), FTIR, entre outras (Rodríguez *et al.*, 2012).

Em relação aos métodos *online*, as partículas são analisadas em tempo real. Os equipamentos utilizados para este tipo de análises são espectrómetros de massa, cujas principais vantagens residem no facto de apresentarem elevada sensibilidade e um rápido tempo de análise, mesmo nas partículas de maior complexidade química, para além de que se obtém um grande conjunto de dados estatisticamente significativos (Bzdek *et al.* 2012; Pratt *et al.*, 2012). No entanto, também apresentam desvantagens: a caracterização química de nanopartículas é mais problemática em métodos *online*, pois a quantidade de material é muito limitado, gerando uma intensidade de sinal muito baixo. Para além disso, também não se obtém informação acerca das características morfológicas das partículas (Bzdek *et al.*, 2012; Pratt *et al.* 2012). Os principais métodos online são: *Rapid Single Particle Mass Spectrometer* (RSMS), *Ultrafine Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer* (UF-ATOFMS), *Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer* (SPLAT) e *Nano Aerosol Mass Spectrometer* (NAMS).

1.5.2.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada a um Espetrómetro de Dispersão de Energias

- Fração Inorgânica de Aerossóis Atmosféricos

O Microscópio Eletrónico de Varrimento acoplado a um Espetrómetro de Dispersão de Energias (SEM-EDS) é uma técnica de análise poderosa que permite fazer uma caracterização microestrutural de uma ampla gama de materiais (incluindo metais, cerâmicas, compósitos, biomateriais, entre outros) e com aplicações em várias áreas do conhecimento, tais como na geologia, biologia, engenharia dos materiais, química, medicina, conservação e restauro, entre outras. Esta técnica tem sido também usada na análise química inorgânica dos aerossóis atmosféricos e está incluída nas técnicas de caracterização *offline* dos aerossóis atmosféricos (Kandler *et al.*, 2007, 2011; Vester *et al.* 2007).

O princípio de funcionamento do SEM baseia-se na incidência de um feixe de eletrões dirigidos à amostra e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material – alvo. A fonte de eletrões é normalmente um filamento de tungsténio, onde os eletrões são acelerados a uma energia entre 1kV-

30kV. A formação da imagem depende da recolha com detetores adequados de diferentes sinais que são dispersos como consequência da elevada energia que interage com a amostra. A focagem é feita através de um sistema de lentes eletromagnéticas (Garratt-Reed & Bell, 2003). Na figura 12 está representado um esquema dos principais componentes do SEM-EDS.

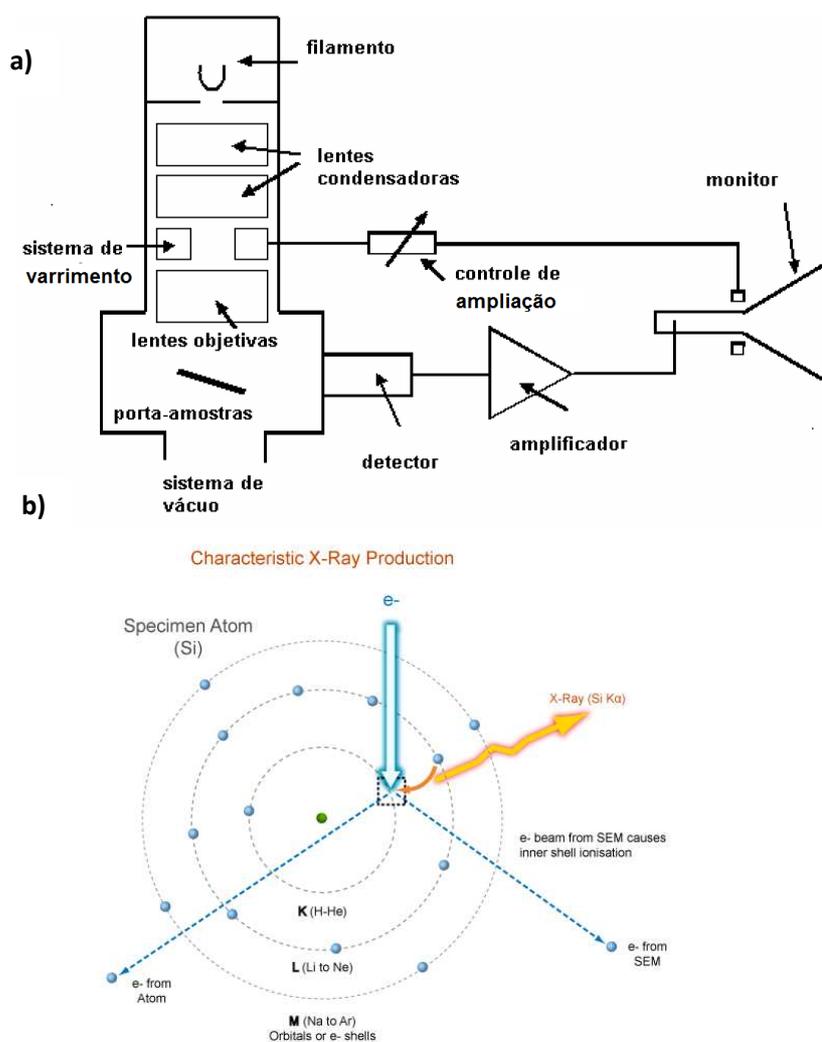


Figura 12 – a) Esquema representativo dos principais componentes do SEM-EDS (*Adaptado de Dedavid, 2007*)

b) Vários tipos de radiação resultantes da interação do feixe eletrónico com a amostra (*Adaptado de <http://www.ammr.org.au/myscope/analysis/eds/xraygeneration/characteristic/>*).

A interação do feixe eletrónico com a amostra resulta na emissão de diversos tipos de radiação e elétrons, tais como os elétrons secundários (SE) e os elétrons retro-difundidos (BSE).

Os eletrões retro-difundidos (BSE) compreendem os fenómenos elásticos dos eletrões, cuja trajetória é desviada mais de 90°C em relação à direção do feixe incidente. As imagens obtidas por BSE permitem a distinção de regiões de átomos leves e pesados, o que permite a individualização de fases através do contraste de imagem, em função do número atómico.

Os eletrões secundários (SE) são eletrões da amostra que sofrem excitação e são emitidos da superfície. Por convenção, englobam os eletrões de energia inferior a 50 eV. Compreendem essencialmente os eletrões da camada de valência perdidos, isto é, são ejetados de um átomo na amostra. As imagens obtidas por SE são bastante sensíveis à topografia e apresentam elevada resolução espacial (Garratt-Reed & Bell, 2003).

O EDS baseia-se num detetor de cristal semiconductor de Si (Li), que permite fazer uma análise de todo o espectro de raios X emitido pela amostra, determinando a energia de cada fotão detetado. A emissão de raios X ocorre quando um eletrão primário atinge a superfície da amostra, provocando a ejeção de um eletrão da orbital atómica, onde caberá a um eletrão com uma órbita de maior energia preencher a lacuna resultante (figura 12 **b**). Deste modo, a energia com comprimento de onda característico da emissão é convertida num sinal, obtendo-se informação sobre os elementos químicos presentes na superfície da amostra (Garratt-Reed *et al.*, 2003).

O SEM-EDS funciona geralmente em alto vácuo. O sistema de imagem do SEM está dependente do material de análise ser eletricamente bom condutor. Quando assim acontece, é possível analisar a amostra sem qualquer tipo de preparação prévia. No entanto, a maioria das amostras destinadas ao estudo do SEM são más condutoras. Neste caso, é necessário submeter a amostra a uma metalização prévia (aplicação de um revestimento de carbono ou ouro) tornando a amostra boa condutora e propícia à análise (Clarke & Eberhardt, 2002). No Laboratório HERCULES de Évora também é possível analisar amostras com VP-SEM+EDS. Neste caso, não é necessário metalizar amostras não condutoras.

O SEM consegue produzir imagens de alta resolução, com ampliações que podem chegar às 300.000 vezes e acoplado ao EDS, obter informações químicas *in situ* através da análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

1.5.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa

- Fração Orgânica dos Aerossóis Atmosféricos

De entre os compostos orgânicos que fazem parte do material particulado atmosférico, tem havido especial interesse na identificação de poluentes orgânicos de grande persistência ambiental, tais como PAH's, PCB's, naftalenos bifenílicos, dioxinas, furanos, entre outros (Baird, 1998).

Os PAH's existentes na atmosfera são considerados poluentes orgânicos de grande persistência ambiental e são tóxicos para os organismos. Estes compostos podem ser identificados através de técnicas cromatográficas, tais como LC-MS e GC-MS (Orecchio *et al.*, 2009).

A Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa (GC-MS) é uma técnica separativa usada na identificação de compostos orgânicos voláteis e termicamente estáveis. O princípio de separação baseia-se na partição dos componentes da amostra com uma fase estacionária (coluna). A fase móvel não interage com a amostra, apenas a transporta/arrasta ao longo da coluna. O gás de arraste deve portanto ser inerte, puro e compatível com o detetor (Dunnivant & Ginsbach, 2008).

Na figura 13 estão apresentados de forma esquemática os principais componentes do GC-MS.

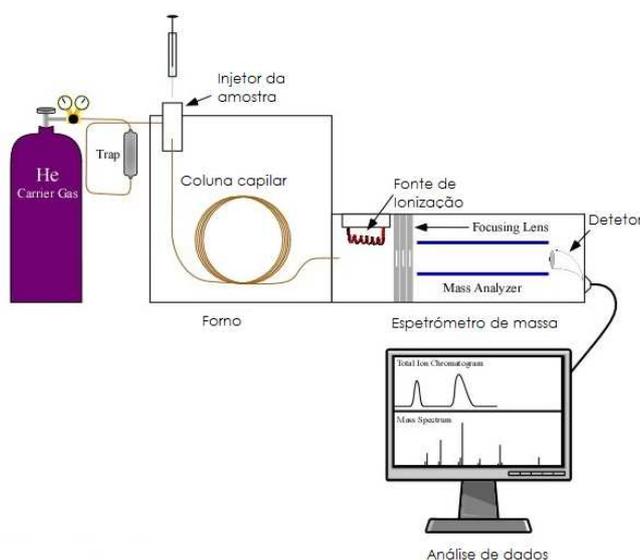


Figura 13 - Esquema ilustrativo dos principais componentes do GC-MS (Adaptado de Dunnivant & Ginsbach, 2008).

A diferença nas propriedades químicas entre as diferentes moléculas de uma mistura e a sua afinidade relativa para a fase estacionária da coluna vai promover a separação das moléculas. As moléculas são retidas pela coluna e, em seguida, eluídas em tempos específicos.

Relativamente ao espectrómetro de massa existem diferentes detetores, sendo comum a utilização de quadropolos e armadilha de iões (*ion trap*), que diferem entre si pela forma como é feito o varrimento dos iões. A popularidade do acoplamento de MS aos sistemas cromatográficos resulta da capacidade de obter informação *online* sobre a massa molecular e, muitas vezes, da estrutura química dos analitos separados pela análise cromatográfica. No entanto, a ionização inicial que ocorre na interface nem sempre é suficiente para obter uma informação completa sobre a estrutura do composto, sobretudo se no espectro de massa é apenas visível o fragmento do ião molecular m/z . Neste caso, é possível recorrer a um fragmentador (GC-MS/MS) com uma energia suficiente para produzir nova fragmentação nos iões e, assim, originar informação adicional para a identificação dos compostos (McMaster, 2005).

Para além da importância da preparação da amostra no sucesso da identificação pretendida, o desenvolvimento e otimização do método analítico é um passo crucial na eficiência da separação e identificação dos compostos. Parâmetros como o tempo de corrida, temperatura do injetor, gradiente de temperatura do forno, são parâmetros a otimizar para o sucesso da análise.

Os PAH's presentes nas amostras de aerossóis atmosféricos foram analisados por GC-MS. Como tal, foi necessário extrair o material particulado recolhido em filtros de quartzo, sendo otimizadas duas técnicas de extração: extração por ultrassons e extração por PLE (LeBlanc, 2001). Após a seleção da melhor técnica de extração, foram identificados os PAH's presentes nas amostras por GC-MS.

2. METODOLOGIA

Com o objetivo de caracterizar química e morfologicamente as partículas de aerossóis e estabelecer uma correspondência com as suas origens e fontes de poluição, este trabalho englobou várias fases, tais como: amostragem do material particulado, que foi recolhido na plataforma observatória do Centro de Geofísica da Universidade de Évora, através de diferentes suportes de amostragem; após a fase de amostragem, procedeu-se ao tratamento prévio das amostras (quando aplicável) e, seguidamente, à caracterização química e morfológica das partículas de aerossóis. A caracterização das partículas de aerossóis foi realizada através da utilização da Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada a um Espectrómetro de Dispersão de Energias (SEM-EDS) e da Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrómetro de Massa (GC-MS). O SEM-EDS foi usado para a caracterização química e morfológica das espécies de natureza inorgânica, enquanto o GC-MS permitiu a determinação de um tipo específico de compostos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes na fração orgânica dos aerossóis.

Na Tabela 4 encontram-se indicados os reagentes e solventes utilizados ao longo do trabalho e as suas principais características.

Tabela 4 – Características dos reagentes e solventes utilizados.

Reagente/Solvente	Fórmula química	Massa molar (g mol ⁻¹)	Marca	Grau de pureza (%)
PAHs mix	Mistura de PAHs*	142-278	Sigma- Aldrich	99.1-99.9
Ácido nítrico	HNO ₃	63.01	Panreac	65
Metanol	CH ₃ OH	32.04	Panreac	99 (para HPLC)
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	Sigma- Aldrich	99.9 (para HPLC)
Azoto líquido	N ₂	28.01	Air liquid	-

*Mistura de PAHs constituída pelos compostos indicados na tabela do Anexo I.

2.1. Métodos de Amostragem dos Aerossóis Atmosféricos

A amostragem das partículas de aerossóis atmosféricos foi realizada na plataforma observatória do Centro de Geofísica da Universidade de Évora, localizado no centro histórico da cidade (CGE, 38.57°N, 7.91°W, 290 m a.s.l, a 15m de altitude). Évora é uma cidade pouco industrializada, a uma distância do mar de cerca 80km.

A amostragem foi realizada através de diferentes equipamentos. Na tabela 5 estão indicados os vários amostradores utilizados, bem como os suportes utilizados na coleção das amostras.

Tabela 5 – Amostradores e os respetivos tipos de suporte usados na coleção das amostras.

Equipamento de amostragem	Tipos de suporte
<i>“Passive Aerosol Sampler Type A, Flat plates”</i>	<i>Sedimentation stubs</i>
<i>“Cascade Impactor”</i> + Bomba de vácuo	<i>TEM grids</i>
Bomba de vácuo de Grande Volume	Filtros de quartzo

A amostragem realizada através de um *“Passive Aerosol Sampler Type A, Flat plates”* é uma amostragem do tipo passiva, na qual as partículas são depositadas naturalmente por ação da gravidade nos *sedimentation stubs* (Ott & Peters, 2008). Esta amostragem foi realizada de forma contínua durante aproximadamente um ano. O tempo de exposição de cada amostra foi de uma semana (figura 14).



Figura 14 – Imagem do *“Passive Aerosol Sampler Type A, Flat plates”*.

Na tabela 6 encontram-se indicados as datas e o período da amostragem realizada no *“Passive Aerosol Sampler Type A, Flat plates”*.

Tabela 6 – Amostras de *Sedimentation Stubs* e respectivas data/hora de amostragem.

Amostra	Data/Hora Início (UTC)	Data/Hora Fim (UTC)	Amostra	Data/Hora Início (UTC)	Data/Hora Fim (UTC)
EVS_01	10-08-2011 18:47	16-08-2011 13:05	EVS_17	04-01-2012 12:00	11-01-2012 14:33
EVS_02	16-08-2011 13:13	18-08-2011 09:40	EVS_18	11-01-2012 14:33	17-01-2011 17:50
EVS_03	18-08-2011 09:41	21-08-2011 16:37	EVS_19	17-01-2012 17:50	25-01-2012 17:45
EVS_04	21-08-2011 16:38	28-08-2011 14:49	EVS_20	25-01-2012 17:45	31-01-2012 12:00
EVS_05	11-10-2011 10:03	18-10-2011 10:05	EVS_21	31-01-2012 12:00	07-02-2012 14:29
EVS_06	18-10-2011 10:05	25-10-2011 10:00	EVS_22	07-02-2012 14:29	14-02-2012 12:33
EVS_07	25-10-2011 10:00	01-11-2011 12:00	EVS_23	14-02-2012 12:33	21-02-2012 14:11
EVS_08	01-11-2011 12:00	08-11-2011 11:00	EVS_24	21-02-2012 14:11	28-02-2012 13:35
EVS_09	08-11-2011 11:00	15-11-2011 11:58	EVS_25	28-02-2012 13:35	06-03-2012 15:12
EVS_10	15-11-2011 11:58	22-11-2011 14:12	EVS_26	06-03-2012 15:14	13-03-2012 16:03
EVS_11	22-11-2011 14:12	29-11-2011 12:00	EVS_27	13-03-2012 16:03	20-03-2012 13:27
EVS_12	29-11-2011 12:00	06-12-2011 13:01	EVS_28	20-03-2012 13:27	27-03-2012 09:58
EVS_13	06-12-2011 13:00	13-12-2011 12:55	EVS_29	27-03-2012 09:58	03-04-2012 11:50
EVS_14	13-12-2011 12:55	20-12-2011 12:00	EVS_30	03-04-2012 11:50	10-04-2012 13:51
EVS_15	20-12-2011 12:00	27-12-2011 12:00	EVS_31	10-04-2012 13:51	17-04-2012 13:40
EVS_16	27-12-2011 12:00	04-01-2012 12:00			

As restantes amostragens realizadas em filtros de quartzo e em *TEM grids* são amostragens do tipo ativa, nas quais as partículas de aerossóis ficam retidas nos respetivos suportes através de um fluxo de ar que se faz passar com o auxílio de uma bomba de vácuo. As *TEM grids* apresentam um diâmetro de 3mm (figura 15). Esta amostragem realizou-se durante dois períodos intensivos, correspondendo a duas épocas sazonais: o mês de agosto de 2011 e o mês de fevereiro de 2012. As amostragens foram realizadas diariamente. O tempo de amostragem para filtros de quartzo foi aproximadamente 24h.



Figura 15 – a) e b) filtros de quartzo; c) TEM grids.

A análise das partículas em *TEM grids* foi realizada com o *Cascade Impactor*, como é apresentado na figura 16. O tamanho do *Impactor* é de 2x 6 cm. O ângulo do cone do *nozzle* é de 90°. A distância entre o *nozzle* e a placa de compactação é 1.5 vezes o diâmetro do *nozzle*. Estes tamanhos de *nozzle* representam 50% de eficiência dos *cut offs* (Kandler *et al.*, 2007).

Os *nozzles* usados para a amostragem foram de diâmetros de 1, 0.61, 0.45 e 0.25mm, que correspondem a *cutt-offs* de aproximadamente 1.0, 0.5, 0.25 e 0.1 μm , respectivamente. O tempo de amostragem foi de 20-30s para o *nozzle* de 0.25mm e de 15-30min para os *nozzles* de 1, 0.61 e 0.45mm.



Figura 16 – *Cascade Impactor* usado na amostragem das duas campanhas intensivas: mês de agosto e mês de fevereiro (Adaptado de Fauser, 1999).

As pequenas dimensões do *Impactor* permitem a montagem em três dimensões, o que fornece uma coleção isoaxial de partículas. O perfil desenhado de acordo com NACA com uma aresta interior arredondada foi utilizado para minimizar a perda de partículas devido às condições isoaxiais não perfeitas. Um difusor com um ângulo de cone de 7° foi utilizado para adaptar a velocidade média do fluxo de amostragem. Foi usada uma fita adesiva de carbono condutora como superfície de compactação (Kandler *et al.*, 2007).

Após a recolha das partículas, as amostras foram armazenadas no exsiccador e em condições de temperatura controladas, a fim de evitar alterações nas partículas após a recolha.

Na tabela 7 e na tabela 8 estão indicados os períodos de amostragem nas amostras de *TEM grids* e nas amostras de filtros de quartzo, respetivamente.

Tabela 7 – Amostras de *Impactor* com diferentes *nozzles*, colecionadas em diferentes dias de amostragem.

Amostra	Nozzle (mm)	Data de amostragem	Amostra	Nozzle (mm)	Data de Amostragem
EVT_01	1.31 0.45 0.29	09-08-2011	EVT_23	1	31-01-2012
EVT_02			EVT_24	0.61	
EVT_03			EVT_25	0.45	
	EVT_26		0.25		
EVT_04	1.00	11-08-2011	EVT_27	1	01-02-2012
EVT_05	0.45		EVT_28	0.45	
EVT_06	0.25		EVT_29	0.25	
EVT_07	1.00	12-08-2011	EVT_30	1	09-02-2012
EVT_08	0.45		EVT_31	0.45	
EVT_09	0.25		EVT_32	0.25	
EVT_10	1.00	13-08-2011	EVT_33	1	18-02-2012
EVT_11	0.45		EVT_34	0.45	
EVT_12	0.25		EVT_35	0.25	
EVT_13	1.00	14-08-2011	EVT_36	1	27-02-2012
EVT_14	0.45		EVT_37	0.45	
EVT_15	0.25		EVT_38	0.25	
EVT_16	1.00	19-08-2011			
EVT_17	0.61				
EVT_18	0.45				
EVT_19	0.25				
EVT_20	1.00	20-08-2011			
EVT_21	0.61				
EVT_22	0.25				

Tabela 8 – Amostras recolhidas em filtros de quartzo durante o mês de agosto e o mês de fevereiro.

Amostra	Data/Hora Início (UTC)	Data/Hora Fim (UTC)	Amostra	Data/Hora Início (UTC)	Data/Hora Fim (UTC)
EVQ_1	09-08-2011 12:13	10-08-2011 10:44	EVQ_24	04-02-2012 13:20	05-02-2012 14:24
EVQ_2	10-08-2011 10:58	11-08-2011 11:13	EVQ_25	05-02-2012 14:40	06-02-2012 12:51
EVQ_3	11-08-2011 11:28	12-08-2011 12:10	EVQ_26	06-02-2012 12:01	07-02-2012 14:17
EVQ_4	12-08-2011 12:21	13-08-2011 12:00	EVQ_27	07-02-2012 14:26	08-02-2012 12:38
EVQ_5	13-08-2011 12:17	14-08-2011 11:50	EVQ_28	08-02-2012 12:49	09-02-2012 12:18
EVQ_6	14-08-2011 11:59	15-08-2011 11:28	EVQ_29	09-02-2012 12:54	10-02-2012 15:08
EVQ_7	15-08-2011 11:36	16-08-2011 11:26	EVQ_30	10-02-2012 15:19	11-02-2012 14:17
EVQ_8	16-08-2011 11:39	17-08-2011 11:33	EVQ_31	11-02-2012 14:29	12-02-2012 12:51
EVQ_9	17-08-2011 11:41	18-08-2011 11:21	EVQ_32	12-02-2012 13:01	13-02-2012 14:55
EVQ_10	18-08-2011 11:28	19-08-2011 11:24	EVQ_33	13-02-2012 15:06	14-02-2012 12:21
EVQ_11	19-08-2011 12:13	20-08-2011 12:07	EVQ_34	14-02-2012 12:31	15-02-2012 12:43
EVQ_12	20-08-2011 12:39	21-08-2011 12:42	EVQ_35	15-02-2012 13:00	16-02-2012 14:55
EVQ_13	21-08-2011 12:59	22-08-2011 11:13	EVQ_36	16-02-2012 15:09	17-02-2012 13:33
EVQ_14	22-08-2011 11:49	23-08-2011 11:44	EVQ_37	17-02-2012 13:41	18-02-2012 12:51
EVQ_15	23-08-2011 12:27	24-08-2011 11:08	EVQ_38	18-02-2012 13:02	19-02-2012 13:44
EVQ_16	24-08-2011 12:00	25-08-2011 11:27	EVQ_39	19-02-2012 14:02	20-02-2012 12:12
EVQ_17	25-08-2011 12:01	26-08-2011 11:27	EVQ_40	20-02-2012 12:25	21-02-2012 12:15
EVQ_18	26-08-2011 12:14	27-08-2011 11:31	EVQ_41	21-02-2012 12:30	22-02-2012 12:29
EVQ_19	27-08-2011 12:06	28-08-2011 11:13	EVQ_42	22-02-2012 12:40	23-02-2012 12:20
EVQ_20	28-08-2011 11:45	29-08-2011 11:23	EVQ_43	23-02-2012 12:31	27-02-2012 12:00
EVQ_21	01-02-2012 12:49	02-02-2012 12:00	EVQ_44	27-02-2012 14:26	28-02-2012 12:35
EVQ_22	02-02-2012 12:20	03-02-2012 12:33	EVQ_45	28-02-2012 12:45	29-02-2012 12:25
EVQ_23	03-02-2012 12:43	04-02-2012 13:11	EVQ_46	29-02-2012 12:35	02-03-2012 13:19

2.2. Técnicas de Caracterização e Análise dos Aerossóis Atmosféricos

2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada a um Espectrómetro de Dispersão de Energias (SEM-EDS)

As partículas coletadas em “TEM grids” e “Sedimentation stubs” foram analisadas através do Microscópio Eletrônico de Varrimento HITACHI S-3700N acoplado a um Espectrómetro de Dispersão de Energias Bruker Xflash 5010 (SEM-EDS) e através de um Microscópio Eletrônico de Varrimento FEI Quanta 200 ESEM FEG (“Field Emission Gun”). Foram realizadas análises em dois tipos de *software* distintos:

a. Bruker QUANTAX EDS ESPRIT software:

Através deste *software* realizaram-se análises às amostras selecionadas e coletadas em TEM grids, e em cada amostra é feita uma análise química elementar de 100 partículas. Através da análise de cada ‘single particle’ obteve-se informação química elementar de cada partícula, que por sua vez foi associada com a sua morfologia, graças às imagens de SEM com elevado poder resolutivo. Foram analisadas 34 amostras, correspondendo a um total de 3400 partículas.

A análise das partículas foi realizada em modo de elétrons secundários (SE).

Na tabela 9 encontram-se descritas as condições para a análise química e para a obtenção de imagens usando o SEM-EDS.

Tabela 9 – Condições de análise usadas no SEM-EDS na caracterização das amostras de *Impactor*.

Condições de Análise		
	Análise química das partículas	Imagens
Aceleração de voltagem	20kV	10kV; 20kV
Distância do detetor	10mm	10mm
Emissão de corrente	120 mA	120 mA
Probe current	70mA	56 mA
Vácuo	10 ⁻⁵ hPa	10 ⁻⁵ hPa
Tempo de análise	30 seg	-

b. Bruker QUANTAX EDS automatic ESPRIT software:

Através deste *software* realizaram-se análises às amostras selecionadas e recolhidas em *sedimentation stubs*. O sistema de classificação automático permitiu analisar a composição química de uma grande quantidade de partículas num espaço de tempo curto, quando comparado com o *software* anterior. Foram analisadas 1000 partículas por amostra em 15 amostras selecionadas correspondendo a um total de 15000 partículas.

Este programa automático permitiu fornecer, para além da caracterização química das partículas, um conjunto de dados morfológicos, obtidos através da seleção das características que se pretendiam estudar *a priori* da análise automática das partículas. Foram avaliados quantitativamente os seguintes parâmetros: comprimento, largura, diâmetro, *aspect ratio*, área. O parâmetro *aspect ratio* foi utilizado para construir diagramas classificativos.

O *Aspect Ratio* (AR) é um parâmetro morfológico que expressa o alongamento das partículas, isto é, segundo a definição de alongamento, um círculo tem um AR = 1, um retângulo terá um AR de 1.96 e dois círculos que aderem, o AR é igual a 2. Existem várias descrições possíveis da sua forma. O *Aspect Ratio* bi-dimensional foi selecionado neste estudo porque é menos sensível a artefactos de imagem e menos dependente da resolução da imagem (Kandler *et al.*, 2011).

O *aspect ratio* é calculado a partir da seguinte fórmula:

$$AR = \frac{\pi L^2}{4B}$$

Em que *L* representa a projeção do contorno da partícula e *B* representa a área coberta pela partícula.

A análise das partículas foi realizada em modo de eletrões retrodifundidos (BSE). Na tabela 10 encontram-se descritas as condições para a análise química usando o *software* descrito. As condições analíticas de análise estão indicadas na tabela 10.

Tabela 10 – Condições de análise usadas no SEM-EDS na caracterização das amostras de *Passive Aerosol Sampler*.

Condições de Análise	
Aceleração de voltagem	20KV
Distância do detetor	10mm
Emissão de corrente	120 mA
Probe current	70mA
Vácuo	10 ⁻⁵ hPa
Ampliação	950x

Através da caracterização química e morfológica das partículas estabelecer-se-á um sistema de classificação em classes químicas, baseado no sistema desenvolvido por Kandler *et al.*, 2007.

2.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada a um Espetrómetro de Massa (GC-MS)

A identificação de um grupo específico de compostos orgânicos, os PAH's, foi realizada através da técnica de GC-MS.

✓ Extração do material particulado

Nas amostras recolhidas em filtros de quartzo foi analisada a componente orgânica das partículas de aerossóis, especificamente os PAH's. Antes da análise cromatográfica, foi necessário efetuar um tratamento prévio às amostras, nomeadamente a extração da componente orgânica do material particulado retido nos filtros de quartzo.

Foram testadas duas técnicas de extração: *Pressurized Liquid Extraction* (PLE) e extração por ultrassons.

- a. Extração por PLE: os filtros foram triturados com auxílio de azoto líquido, misturados com terra de diatomáceas e empacotados numa célula de PLE de 10mL.

Condições do método: efetuaram-se dois ciclos de extração à temperatura de 150 °C durante 10 minutos. O solvente de extração usado foi o diclorometano:metanol (2:1, v/v). O volume de descarga foi de 60% e o tempo de purga de 100s (*Landstedt, 2000*).

- b. Extração por ultrassons: os filtros triturados com azoto líquido foram colocados no ultrassons com 10.0 ml de solvente de extração diclorometano:metanol (2:1), durante 15 minutos. Seguidamente, as amostras foram centrifugadas e recolhido o sobrenadante. O resíduo obtido resultante da centrifugação foi submetido a nova extração. O resíduo das duas extrações foi combinado (*Liu et al.*, 2007b).

Todas as amostras foram concentradas no rotavapor para evaporação do solvente. O extrato obtido foi redissolvido em 1.0 ml de diclorometano:metanol (2:1) e analisado por Cromatografia Gasosa acoplada a um Espetrómetro de Massa (GC-MS).

✓ Identificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por Cromatografia Gasosa acoplada a um Espetrómetro de Massa (GC-MS)

A mistura de padrões de PAH's (*ver anexo A1*) e as amostras extraídas foram injetadas no GC-MS modelo QP2010 Plus (Shimadzu). A coluna usada foi uma ZB-5HT: 15m de comprimento, 0.25 mm I.D e 0.10µm.

As condições do método cromatográfico são as seguintes:

- Condições do método: A temperatura da corrida cromatográfica iniciou-se a 80°C mantendo-se durante 1 minuto. Após esse tempo foi elevada até 290°C a uma taxa de 10°C/min. Quando atingiu 290°C subiu a uma taxa de 15°C/min até à temperatura final de 300°C, onde permaneceu durante 15 minutos (Cristale *et al.*, 2008).

- Outros parâmetros: A temperatura do injetor foi de 250°C e utilizou-se o modo split: splitless 1:100. O fluxo de injeção foi de 1.5mL/min.

2.3. Cálculo de HYSPLIT/GDAS trajetórias

As retrotrajetórias foram calculadas com base no modelo Hysplit (Draxler *et al.*, 2013). Em seguida estão descritas as características do método:

- ✚ Trajetórias calculadas hora a hora durante uma semana
- ✚ 1 Trajetória a cada 100m entre 500m e 10000m *asl*
- ✚ Foram desenhados os mapas apenas para as trajetórias que estão dentro da camada limite planetária.
- ✚ Erro / incerteza das trajetórias: erro horizontal: 15-30% de distância de viagem
- ✚ Conjunto de dados meteorológicos: dados GDAS (Sistema Global de Assimilação de Dados)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Sistema de Classificação Química das Partículas de Aerossóis- *Impactor*

De forma a caracterizar quimicamente as partículas de aerossóis, estabeleceu-se um sistema de classificação das partículas em classes a partir da sua análise química elementar, baseado no modelo de classificação de Kandler *et al.*, 2011.

A análise individual das partículas colecionadas em *TEM grids* durante as duas campanhas intensivas (mês de agosto de 2011 e mês de fevereiro de 2012) gerou a classificação indicada na tabela 8. Com base nos critérios definidos na tabela, as partículas foram classificadas em 9 classes: “*Quartz*”, “*Aluminosilicates*”, “*Sea Salts*”, “*Sulphates*”, “*Mixtures*”, “*Ca-Rich*”, “*Fe-Rich*”, “*Na-Rich*”, “*Others*” e em 3 intervalos de diâmetro médio de partículas: $d_p < 0.7 \mu\text{m}$; $0.7 < d_p < 1 \mu\text{m}$; $d_p > 1 \mu\text{m}$.

Tabela 11 – Definição das classes de partículas e critérios de classificação adotados para as partículas de *Impactor* analisadas em *TEM grids*.

Nome da Classe	Critério de Classificação*
<i>Quartz</i>	$(\text{Si}+\text{Al})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $(\text{Na}+\text{Mg}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Si}=0 \dots 0.1$ $\text{Al}/\text{Si}=0 \dots 0.2$
<i>Aluminosilicates</i>	$\text{ISi} > 0.2$ e $\text{Na}/\text{Si} < 0.7$ e $\text{Al}/\text{Si} < 1.33$ e $\text{K}/\text{Si} < 0.5$ e $\text{Ca}/\text{Si} < 0.5$
<i>Sea Salts</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $\text{Cl}/(\text{Na}+\text{Mg}+(0.5*\text{Ca}))=0.5 \dots 2$ $\text{S}/(\text{Na}+\text{Mg}+(0.5*\text{Ca}))=0 \dots 0.3$ $\text{K}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $\text{Ca}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $\text{Mg}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Na}+\text{Cl}+(2*\text{S}))=0 \dots 0.25$
<i>Sulphates</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{K}+\text{Ca}+\text{S}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $\text{Na}/\text{S}=0.1 \dots 0.7$ $\text{Ca}/\text{S}=0.1 \dots 0.7$ $\text{K}/\text{S}=0 \dots 0.7$ $\text{Mg}/\text{S}=0 \dots 0.7$ $\text{Cl}/\text{S}=0 \dots 0.25$ $(\text{Al}+\text{Si})/\text{S}=0 \dots 0.5$ $\text{Si}/\text{S} < 0.5$
<i>Mixtures</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Fe})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $(\text{Na}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $\text{S}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $(\text{Ca}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Fe})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$
<i>Ca-Rich</i>	$\text{ICa} > 0.25$ e $\text{Si}/\text{Ca} < 0.5$
<i>Fe-Rich</i>	$\text{Fe}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.5 \dots 1.01$ $\text{Cr}/\text{Fe}=0 \dots 0.1$
<i>Na-Rich</i>	$\text{Na}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.7 \dots 1.01$
<i>Others</i>	$(\text{C}+\text{O})/(\text{C}+\text{O}+\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.9978 \dots 1.01$ Ou não incluído nas outras classes

Os cálculos foram baseados no conteúdo atômico elementar (%); $|X|$ = Conteúdo total atômico do elemento (%) relativo a todos os outros elementos analisados (exceto carbono, oxigénio e níquel).

Para o cálculo dos critérios de classificação das partículas, é de referir que os elementos de carbono, oxigénio e níquel não foram incluídos nos critérios estabelecidos, à exceção da classe “Others” onde foram incluídos os elementos de carbono e oxigénio: as concentrações atómicas de carbono e oxigénio não podem ser determinadas com precisão, devido a contaminações externas à amostragem, em particular devido ao substrato do suporte que contém carbono; relativamente ao níquel, é de salientar que este elemento aparece frequentemente na análise química, não como fonte de poluição, mas sim devido à própria natureza química da *TEM-grid*, que sendo constituída essencialmente por níquel, impossibilita a inclusão deste elemento na determinação das classes de partículas.

A classe de partículas designada por “Others” inclui todas as partículas carbonáceas, incluindo partículas orgânicas de natureza biológica e outras que não estejam presentes nas restantes classes.

A composição variável dos elementos químicos pode ser visualizada nas tabelas que se seguem, que indicam os elementos presentes e a sua percentagem atómica normalizada. Devido ao elevado número de partículas investigadas, não foi possível aplicar os procedimentos de correção dos efeitos geométricos (Armstrong, 1991). Portanto, a composição química resultante deve ser considerada como uma estimativa aproximada da composição química das partículas. De acordo com Armstrong, negligenciar os efeitos geométricos pode levar a grandes erros na composição química, superiores a 30% (Armstrong, 1991).

Abaixo seguem-se alguns exemplos de partículas representativas de cada classe química, associadas ao seu espectro e composição química respetiva.

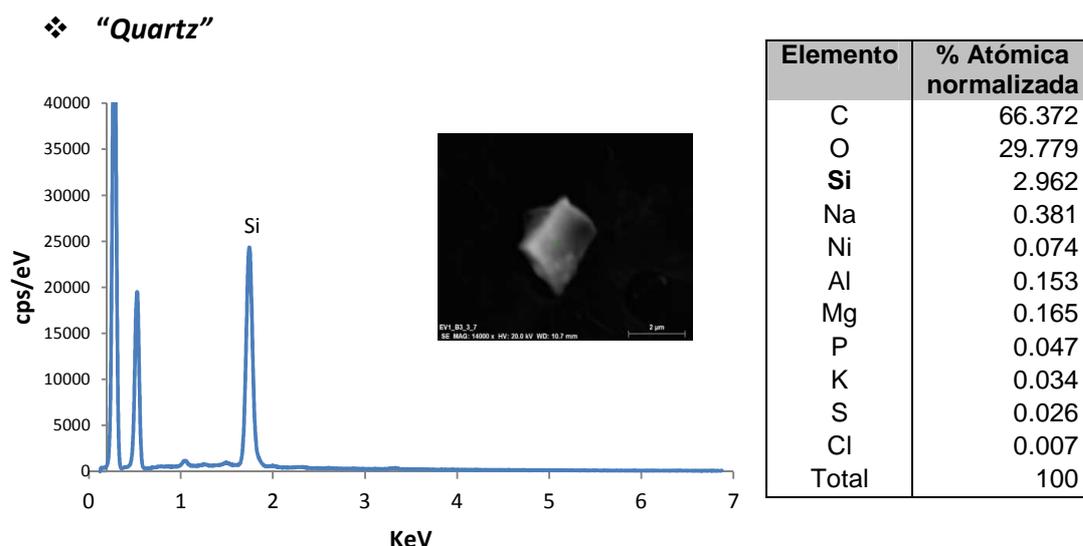


Figura 17 - Imagem de uma partícula de quartzo com o respetivo espectro químico e tabela com conteúdo atómico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Com base no critério definido para a classe “Quartz”, e pela análise da tabela do conteúdo atômico de cada elemento da figura 17, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se conforme os três critérios de classificação para a classe de partículas de quartzo (tabela 12).

Todos os cálculos das partículas foram arredondados às três casas decimais.

Tabela 12 – Critério de classificação para a classe de quartzo aplicado à partícula da figura 17.

Critério de classificação:	Valor
1. $(\text{Si}+\text{Al})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$	0.825
2. $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si}=0 \dots 0.15$	0.140
3. $\text{Al}/\text{Si}=0 \dots 0.2$	0.052

Uma vez que todos os critérios são respeitados, a partícula pertence à classe de quartzo.

❖ “Aluminosilicates”

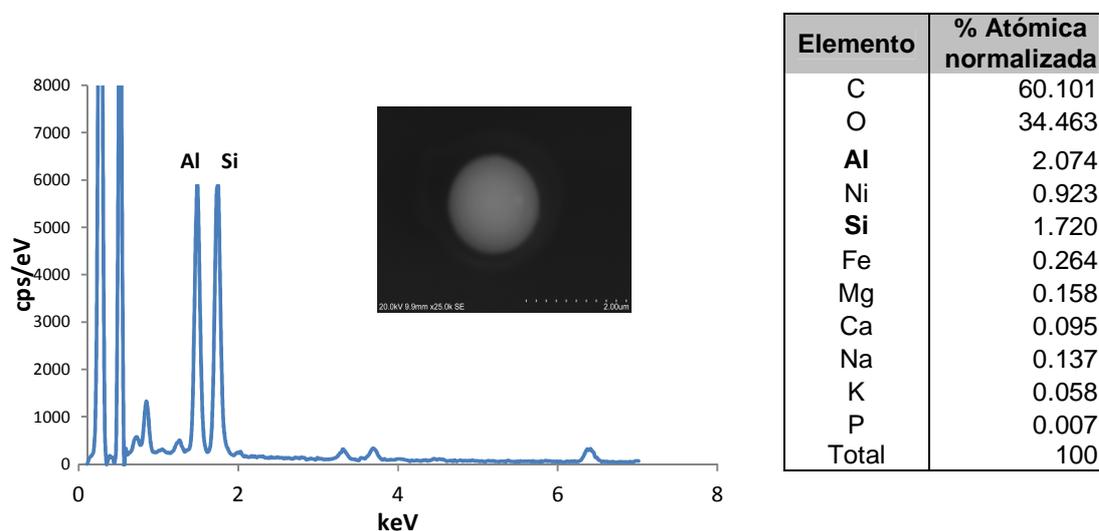


Figura 18 - Imagem de uma partícula *fly-ash* esférica derivada à queima de combustíveis fósseis (conteúdo Al+Si) com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrônica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Com base no critério definido para a classe de “Aluminosilicates”, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definido para os cinco critérios de classificação relativos a esta classe (tabela 13).

Tabela 13 – Critério de classificação para a classe de “Aluminosilicates” aplicado à partícula da figura 18.

Critério de Classificação:	Valor
1. ISi > 0.2	0.381
2. Na/Si < 0.7	0.080
3. Al/Si < 1.33	1.206
4. K/Si < 0.5	0.034
5. Ca/Si < 0.5	0.055

❖ “Sea Salts”

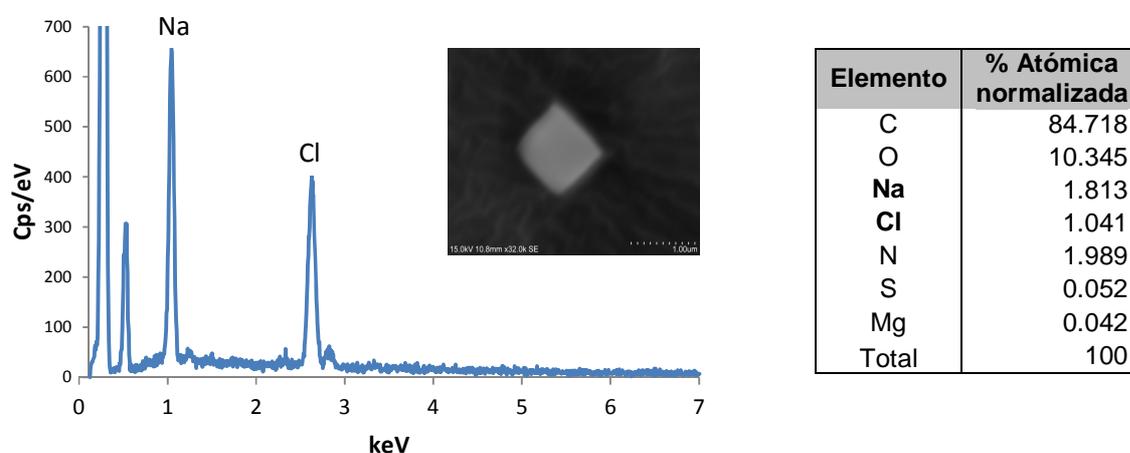


Figura 19 - Imagem de uma partícula cúbica de cloreto de sódio com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Com base no critério definido para a classe “Sea Salts” apresentado na tabela 14, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação desta classe.

Tabela 14 – Critério de classificação para a classe de “Sea salts” aplicado à partícula da figura 19.

Critério de Classificação:	Valor
1. $(Na+Mg+Cl)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.7 \dots 1.01$	0.982
2. $Cl/(Na+Mg+(0.5*Ca))=0.5 \dots 2$	0.561
3. $S/(Na+Mg+(0.5*Ca))=0 \dots 0.3$	0.028
4. $K/Na=0 \dots 0.5$	0
5. $Ca/Na=0 \dots 0.5$	0
6. $Mg/Na=0 \dots 0.5$	0.023
7. $(Al+Si)/(Na+Cl+(2*S))=0 \dots 0.25$	0

❖ “Sulphates”

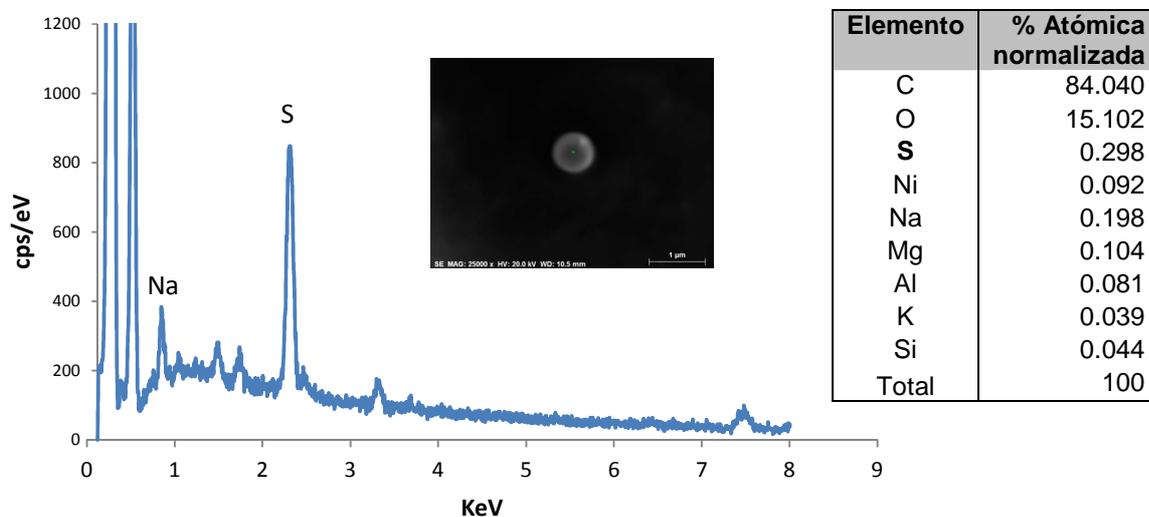


Figura 20 – Partícula de sulfato derivada da combustão, provavelmente de biomassa (devido à composição Na-K-S) com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Com base no critério definido para a classe “Sulphates” apresentado na tabela 15, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação desta classe.

Tabela 15 – Critério de classificação para a classe de sulfatos aplicado à partícula da figura 20.

Critério de Classificação:	Valor
1. $(Na+Mg+K+Ca+S+Cl)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.7 \dots 1.01$	0.836
2. $Na/S=0.1 \dots 0.7$	0.663
3. $Ca/S=0.1 \dots 0.7$	0
4. $K/S=0 \dots 0.7$	0.131
5. $Mg/S=0 \dots 0.7$	0.350
6. $Cl/S=0 \dots 0.25$	0
7. $(Al+Si)/S=0 \dots 0.5$	0.421
8. $Si/S < 0.5$	0.148

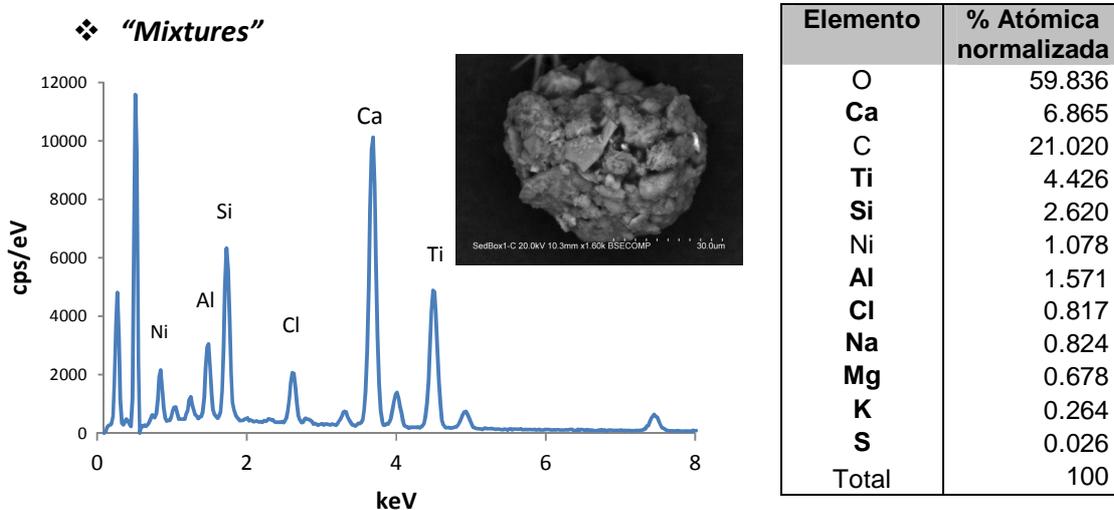


Figura 21 - Imagem de uma partícula classificada como mistura com o espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Tabela 16 – Critério de classificação para a classe de misturas aplicado à partícula da figura 21.

Critério de Classificação:	Valor
1. $(Na+Mg+Al+Si+S+Cl+K+Ca+Fe)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.7 \dots 1.01$	0.755
2. $(Na+Cl)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.01 \dots 0.99$	0.091
3. $S/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.001 \dots 0.99$	0.001
4. $(Ca+K+Mg+Fe)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.01 \dots 0.99$	0.545
5. $(Al+Si)/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.01 \dots 0.99$	0.235

Com base no critério definido para a classe *“Mixtures”* apresentado na tabela 16, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos para este critério.

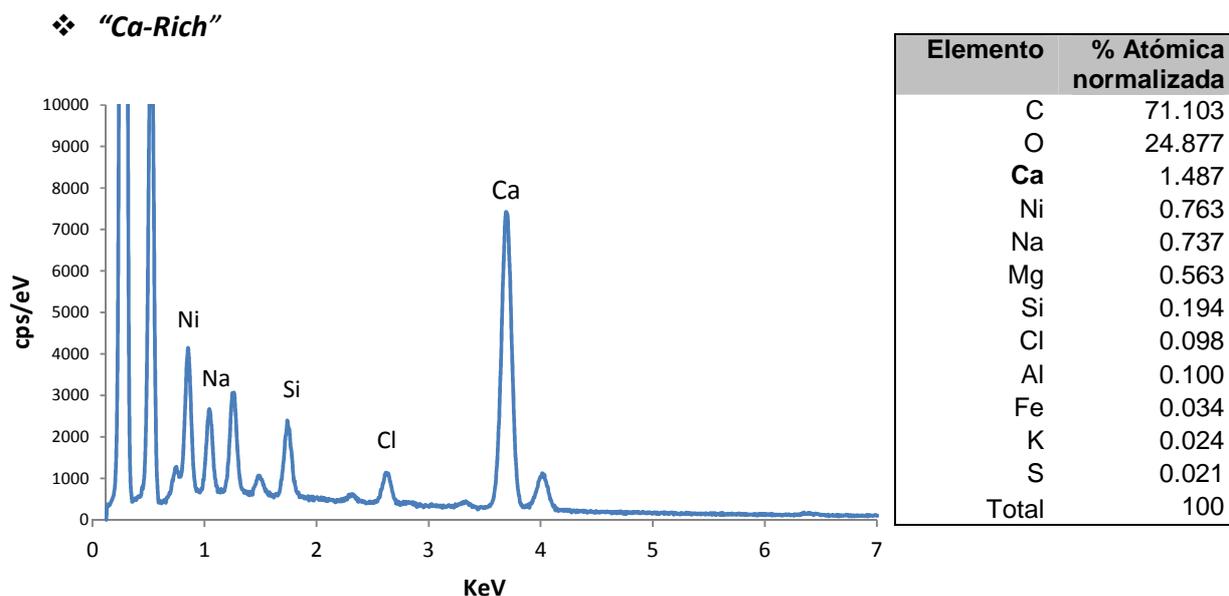


Figura 22 - Imagem de uma partícula rica em cálcio, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrônica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Com base no critério definido para a classe “Ca-Rich” apresentado na tabela 17, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação.

Tabela 17 – Critério de classificação para a classe de partículas ricas em cálcio aplicado à partícula da figura 22.

Critério de Classificação:	Valor
1. $I_{Ca} > 0.25$	0.456
2. $Si/Ca < 0.5$	0.131

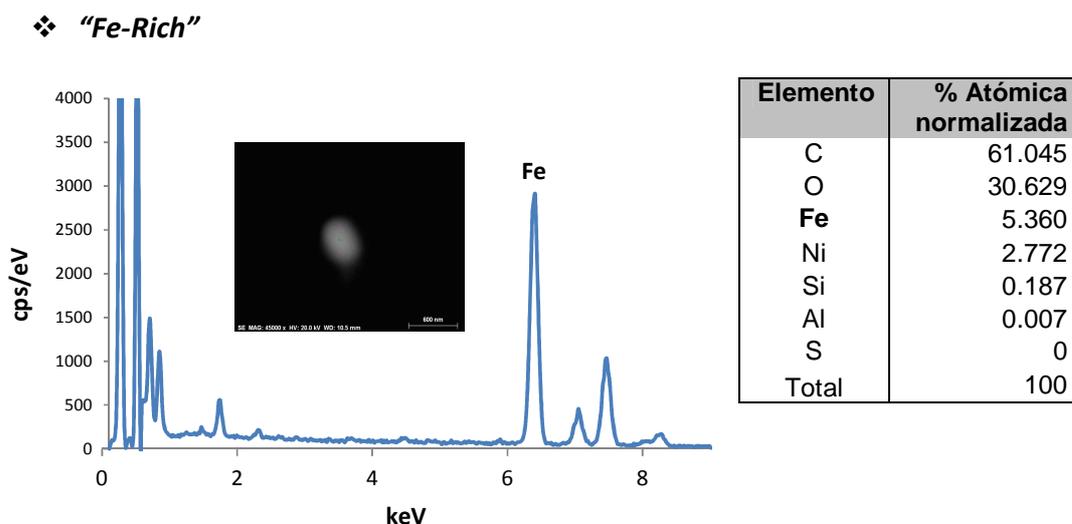


Figura 23 - Imagem de uma partícula rica em ferro, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrônica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Tabela 18 – Critério de classificação para a classe de partículas ricas em ferro aplicado à partícula da figura 23.

Critério de Classificação:	Valor
1. $Fe/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.5 \dots 1.01$	0.965
2. $Cr/Fe=0 \dots 0.1$	0.000

Com base no critério definido para a classe de “*Fe-Rich*” apresentado na tabela 18, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação.

❖ **Na-Rich**

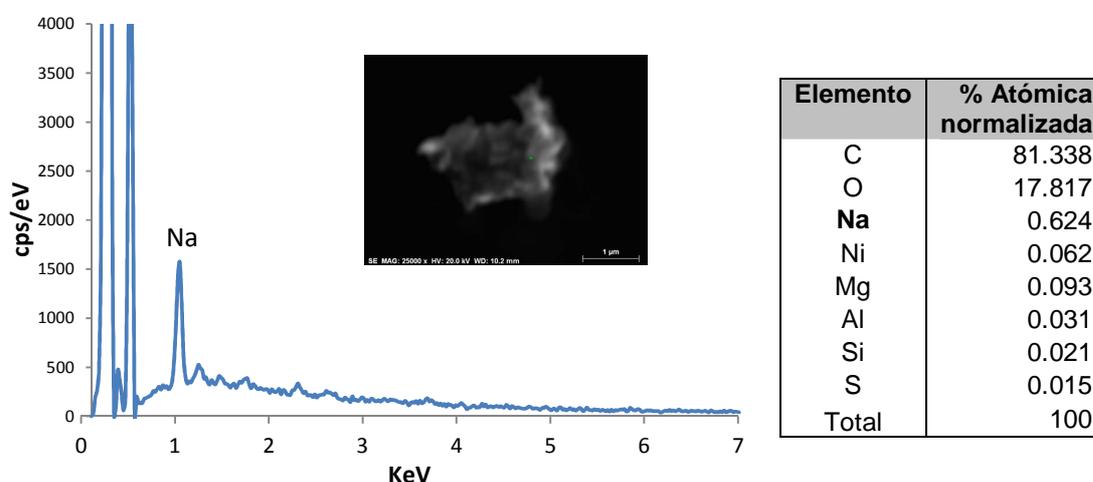


Figura 24 - Imagem de uma partícula rica em sódio (sem Cl), espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Tabela 19 – Critério de classificação para a classe de partículas ricas em sódio aplicado à partícula da figura 24.

Critério de Classificação:	Valor
1. $Na/(Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe) = 0.7 \dots 1.01$	0.796

Com base no critério definido para a classe “*Na-Rich*” apresentado na tabela 19, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação.

❖ "Others"

→ *Partícula rica em cobre*

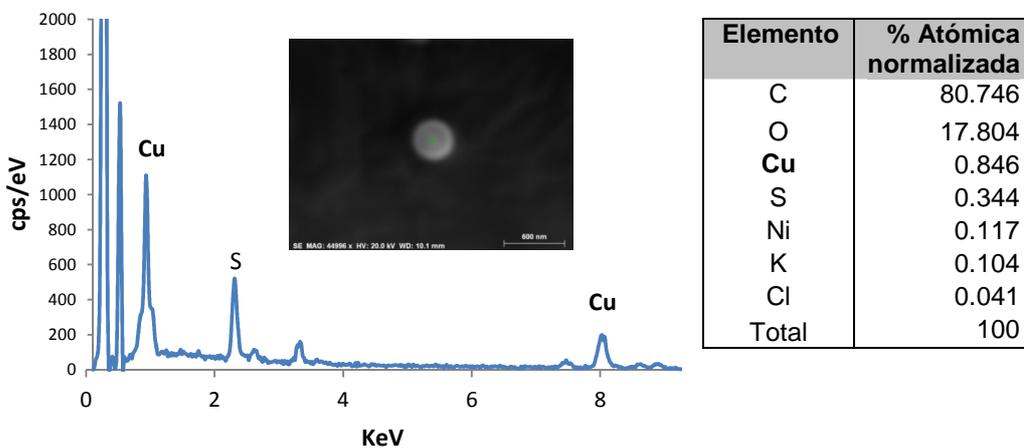


Figura 25 - Imagem de uma partícula rica de cobre, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

→ *Partícula orgânica de natureza biológica*

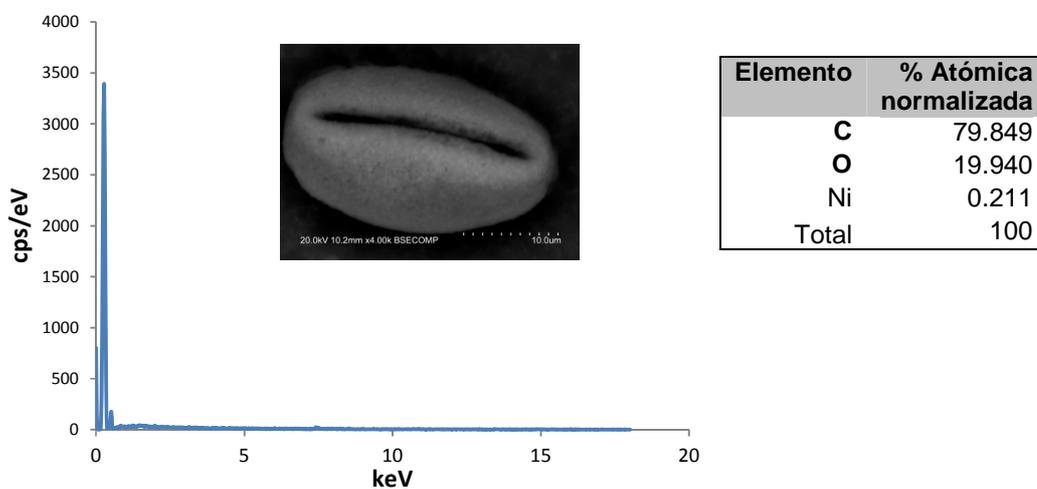


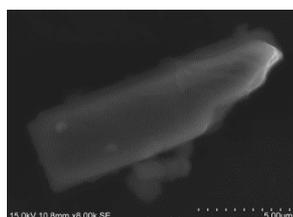
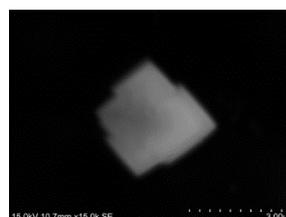
Figura 26 - Imagem de uma partícula de natureza biológica, espectro químico e respetiva tabela com o conteúdo atômico em %, obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (SEM-EDS).

Tabela 20 – Critério de classificação para a classe “Others” aplicado às partículas das figuras 25 e 26.

Critério:	Valor
1. $(C+O)/(C+O+Na+Mg+Al+Si+P+S+Cl+K+Ca+Ti+Cr+Mn+Fe)=0.9975 \dots 1.01$	1.000
2. Ou não incluído nas outras classes	

Com base no critério definido para a classe “Others” apresentado na tabela 20, verifica-se que a partícula analisada apresenta-se dentro do intervalo de valores definidos pelo critério de classificação.

As análises químicas realizadas por SEM-EDS às diferentes amostras, correspondentes às duas campanhas intensivas, permitiram identificar quartzo e aluminossilicatos em grande abundância, principalmente no período do verão. A grande maioria de minerais como aluminossilicatos (figura 27), quartzo, micas e minerais de argila, são provenientes de processos de erosão e originam uma fração global importante de partículas de aerossóis (Calvo *et al.*, 2013). Outra fonte deste tipo de aerossóis são os eventos de *Desert Dust*. As poeiras minerais são produzidas nos desertos por processos naturais e não de origem antropogénica (Kandler *et al.*, 2007). Estas partículas viajam a grandes distâncias pela atmosfera, principalmente aquelas que apresentam tamanhos compreendidos entre 0.1µm-5µm. Normalmente, são partículas formadas por calcite, quartzo, dolomite, argilas (especialmente caolinite e ilite), feldspato e pequenas quantidades de sulfato de cálcio e óxidos de ferro, entre outros (Klaver *et al.*, 2011; Calvo *et al.*, 2013).

**Figura 27** – Imagem de SEM- Aluminossilicato.**Figura 28** – Imagem de SEM- Sal marinho (NaCl).

É de referir que os eventos naturais de transporte de partículas a longas distâncias são mais frequentes nas estações da primavera e do verão, em Portugal e nos países mediterrâneos. A composição química e mineralógica é variável, pois depende das características e da constituição do solo, das condições de transporte e transformações físico-químicas, entre outras (Pölish, 2005; Calvo *et al.* 2013). O ferro é um elemento químico muitas vezes encontrado nas poeiras do deserto, frequentemente como pátina de oxidação de partículas de quartzo, apresentando especial relevância devido à sua participação no ciclo global biogeoquímico (Pye, 1992).

Os sais marinhos foram outro tipo de partículas encontradas em grande quantidade através da análise química pontual realizada por SEM-EDS. A figura 28 mostra uma imagem de um sal marinho de morfologia típica (NaCl). Os oceanos constituem uma fonte de aerossóis primários, sob a forma de partículas de sais marinhos e espécies de gás-fase que podem contribuir para a produção de aerossóis secundários. Os sais marinhos encontrados são formados principalmente por sódio e cloro e pequenas quantidades de outros componentes, tais como sulfatos, potássio, magnésio e cálcio. Estas partículas apresentam geralmente diâmetros médios correspondentes à fração grosseira das partículas de aerossóis. No entanto, também existem partículas marinhas de dimensões mais pequenas, pertencentes à fração das partículas finas ($\sim 0.05\mu\text{m}$). Esta fração de partículas finas apresenta um interesse acrescido no âmbito do aquecimento global devido aos seus efeitos de dispersão da radiação solar e aos impactos diretos e indiretos na transferência radiativa (Calvo *et al.*, 2013).

Para além das partículas de NaCl, existem outras partículas associadas ao ambiente marinho e que foram encontradas neste estudo, como é o caso das partículas ricas em sódio. Estas partículas são formadas devido à reação dos sais marinhos com azoto e óxidos de enxofre presentes na atmosfera, originando NaNO_3 e Na_2SO_4 (Geng *et al.*, 2009). As suas origens são essencialmente marinhas. O fitoplâncton encontrado nos mares e oceanos também emite vários compostos orgânicos, incluindo dimetilsulfitos ($\text{DMS}/\text{CH}_3\text{SCH}_3$). Estes compostos orgânicos são os principais precursores das partículas de sulfato provenientes das regiões oceânicas (Seguin *et al.*, 2011). As partículas de sais marinhos são emitidas principalmente pelo quebrar das ondas marítimas, sendo emitidos sais de cloreto de sódio (baixo teor em S) ou agregados de sais marinhos, como por exemplo $\text{Na}+\text{Cl}+\text{S}$; $\text{Na}+\text{S}$ (Choël *et al.*, 2007).

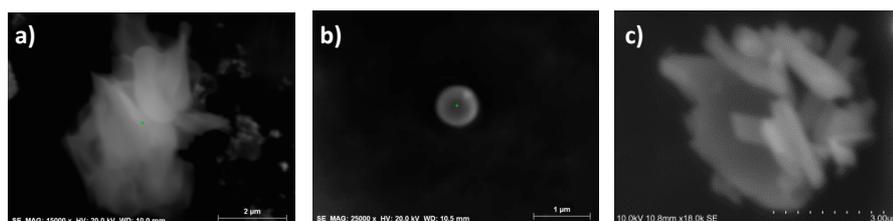


Figura 29 – a) Sulfato de sódio, b) sulfato de morfologia esférica e c) Sulfato de cálcio, imagens obtidas por SEM-EDS.

As partículas de sulfato encontradas neste estudo foram sobretudo sulfatos de sódio, sulfatos de cálcio e partículas de enxofre esféricas (figura 29). Estas partículas também podem ser originadas a partir de fontes naturais ou antropogénicas. Partículas de sulfato de cálcio, identificadas como gesso - $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podem ser originadas como resultado da reação do carbonato de cálcio marinho com o enxofre atmosférico proveniente de emissões antropogénicas ou então de DMS provenientes de emissões naturais (o que corresponde a uma pequena fração). As suas origens são maioritariamente

antropogénicas, nomeadamente a reação do carbonato de cálcio com SO_2 atmosférico (Chöel *et al.*, 2007). Técnicas têm sido desenvolvidas com vista a distinguir a proveniência destas partículas, quer através de marcadores (DMS para origens naturais, Sb e NO_3 para fontes antropogénicas), quer através de razões de isótopos estáveis (por exemplo $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), podendo determinar-se deste modo o impacto destas partículas no meio ambiente. (Seguin *et al.*, 2011).

As partículas ricas em ferro também apresentam grande relevância, tanto no ciclo biogeoquímico, como também no ecossistema marinho e nos efeitos radiativos (Calvo *et al.*, 2013). Dependendo das dimensões e morfologia das partículas, assim se pode inferir acerca das suas origens: partículas de ferro de pequenas dimensões e de morfologias esféricas estão associadas a fontes antropogénicas, resultantes de processos industriais que envolvem elevadas temperaturas, figura 30 a). Foram encontradas partículas com esta morfologia, identificando assim uma provável contaminação regional das massas de ar por fontes industriais (ex: empresa *Tyco Electronics* situada em Évora); por outro lado, partículas ricas em ferro não esféricas e de maiores dimensões também podem ter origens naturais, como sendo constituintes da crosta terrestre, figura 30 b). (Chöel *et al.*, 2007).

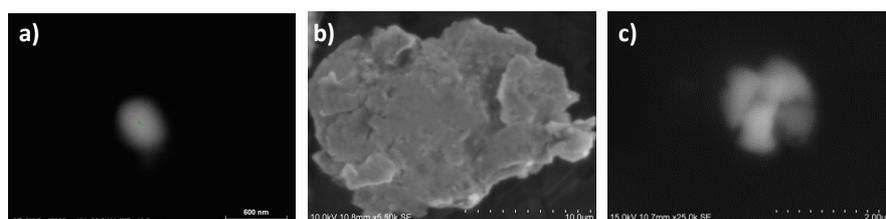


Figura 30 – a) Partícula rica em ferro de origem antropogénica; b) partícula rica em ferro de origem natural e c) partícula rica em cálcio. Imagens e análise química obtida por SEM-EDS.

As partículas ricas em cálcio também foram encontradas com frequência (figura 30 c)). Estas partículas podem estar relacionadas com a própria composição do solo, nomeadamente na presença de minerais como a calcite, ilite, dolomite e albite (Kandler *et al.*, 2007). No entanto, as partículas ricas em cálcio também poderão resultar da reação entre o CaCO_3 marinhos com compostos atmosféricos, tais como o S antropogénico ou DMS (Chöel *et al.*, 2007).

Foram encontrados também aglomerados de partículas de composição heterogénea (figura 31). É difícil prever a origem destes aglomerados, devido à sua heterogeneidade composicional e também às várias transformações que podem ocorrer nas partículas de aerossóis, desde a sua emissão até à sua chegada no local de análise. No entanto, esta tipologia é bastante comum.

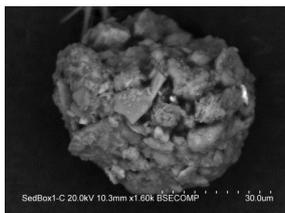


Figura 31 - Aglomerado de partículas obtidas por SEM-EDS.

Um exemplo de partículas de misturas são aquelas que resultam do transporte de poluentes emitidos nas áreas industriais da Europa do Norte e que são transportados para o deserto do Sahara, misturando-se com as poeiras lá existentes (Seguin *et al.*, 2011).

As partículas carbonáceas foram incluídas na classe “Others”, como referido anteriormente. Estas partículas representam um grupo que merece grande atenção devido à sua ubiquidade na atmosfera e aos seus efeitos radiativos. No entanto, a análise química por SEM-EDS não permite, por exemplo, diferenciar o carbono elementar (EC) e o carbono orgânico (OC), sendo as partículas muito diversas nas suas características físico-químicas (Geng *et al.*, 2009). Mais à frente, identificar-se-á a presença de um tipo de compostos orgânicos de origem antropogénica nas amostras de aerossóis atmosféricos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) – compostos de grande persistência ambiental e que constituem uma ameaça para o ambiente e a saúde humana.

A figura 32 mostra algumas imagens de partículas de natureza orgânica encontradas nas amostras atmosféricas. Pela sua morfologia, consegue-se facilmente identificar a natureza biológica destas espécies. Outro facto que permite distinguir a sua natureza biológica é a destruição destas partículas após a incidência do feixe eletrónico na análise por SEM-EDS.

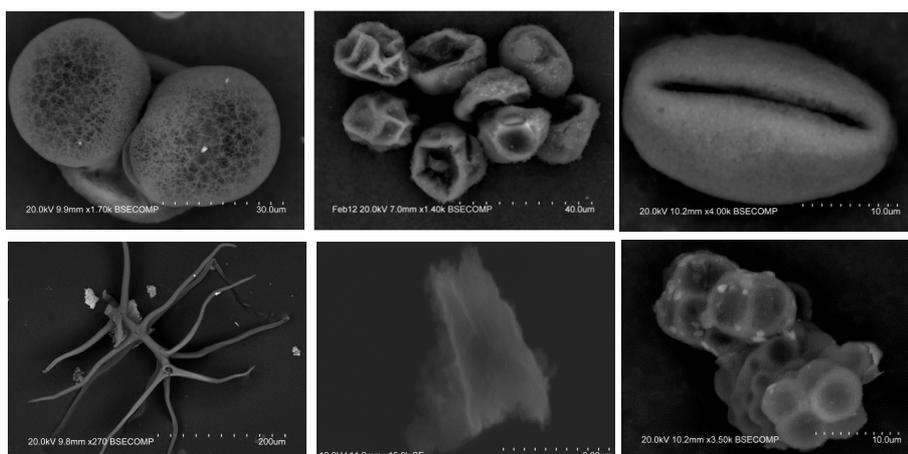


Figura 32 - Imagens de SEM-EDS de partículas de aerossóis de natureza orgânica.

O SEM-EDS não permite identificar especificamente o tipo de partículas encontradas, mas muitas vezes é possível, através da morfologia das partículas de natureza orgânica inferir sobre a natureza das espécies. A contribuição de partículas de natureza biológica normalmente é maior em zonas mais rurais ou semi-rurais e especialmente nos meses da primavera. Partículas como esporos, pólen, ácidos húmicos, fúlvicos, fungos e microrganismos podem fazer parte da constituição das partículas de aerossóis (Alves *et al.*, 2005).

Algumas partículas inorgânicas indicadoras de possíveis fontes de poluição foram encontradas nas amostras, tais como partículas de cobre, partículas de titânio, ligas metálicas, sulfatos de bário e algumas partículas com elementos raros (por exemplo, Sm, Sc e Ce), embora estes tenham sido encontrados raramente (partículas incluídas na classe “*Others*” para fins de classificação).

3.2 Caracterização Química das partículas de Aerossóis – *Impactor*

Para caracterizar as partículas de aerossóis, procedeu-se à classificação individual por SEM-EDS das partículas amostradas nas duas campanhas intensivas (campanha de verão e campanha de inverno).

De acordo com o sistema de classificação descrito anteriormente, as partículas classificaram-se em 9 classes químicas: “Quartz”, “Aluminosilicates”, “Sea Salts”, “Sulphates”, “Mixtures”, “Ca-Rich”, “Fe-Rich”, “Na-Rich”, “Others” e em 3 intervalos de diâmetro médio de partícula: $d_p < 0.7 \mu\text{m}$; $0.7 \mu\text{m} < d_p < 1 \mu\text{m}$; $d_p > 1 \mu\text{m}$.

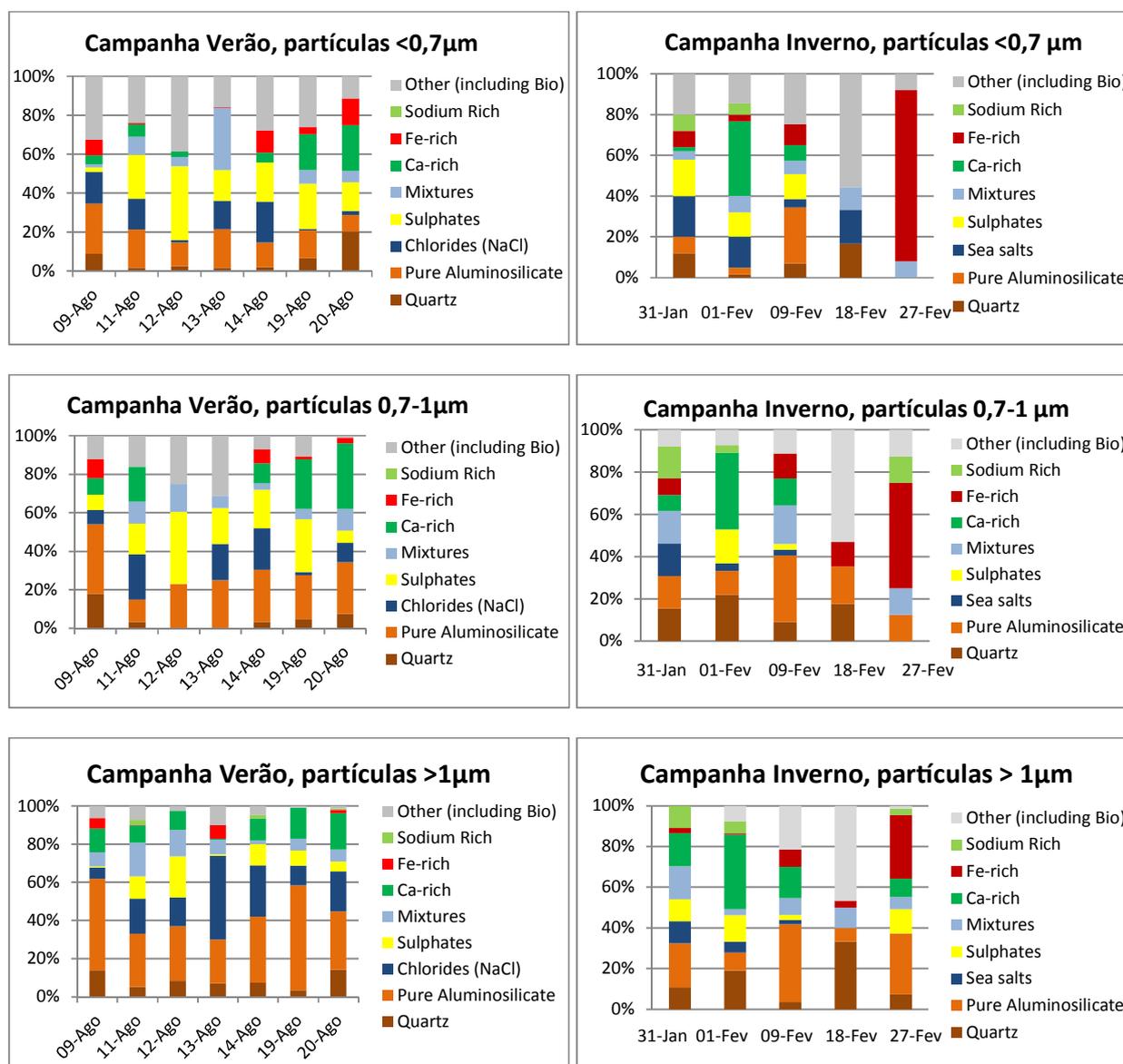


Figura 33 – Gráficos temporais correspondentes às duas campanhas intensivas de amostragem: campanha de verão e campanha de inverno, com a classificação química das partículas de aerossóis em classes e para os três intervalos de diâmetro de partículas.

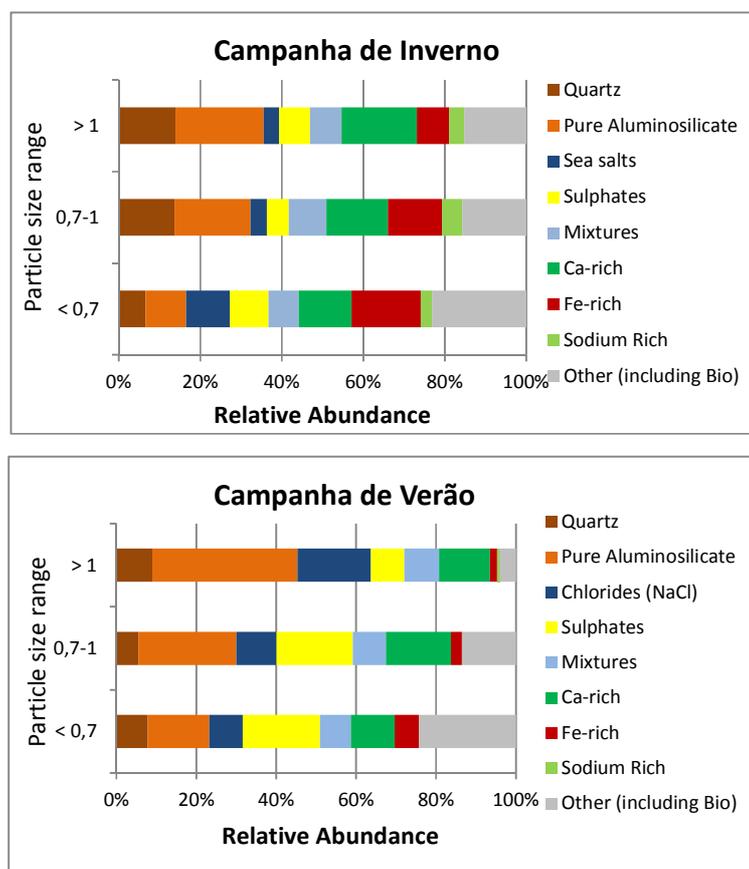


Figura 34 – Gráficos globais correspondentes às duas campanhas intensivas de amostragem: campanha de verão e campanha de inverno, com a classificação química de todas as partículas analisadas em classes e nos três intervalos de diâmetro das partículas.
 Total de partículas analisadas: 3400 partículas.

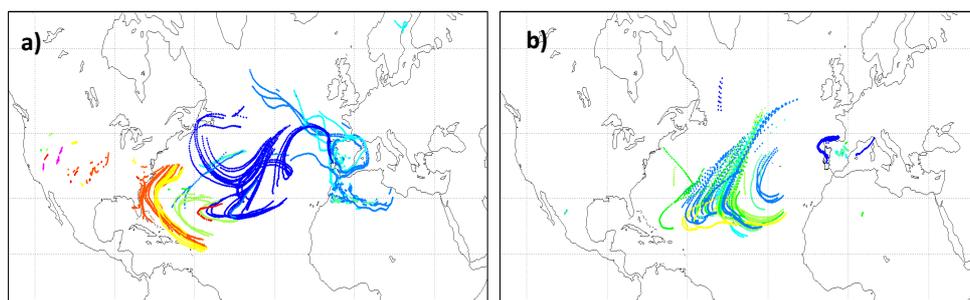


Figura 35 - Mapas de retrotrajetórias. **a)** trajetória relativa ao período 08/2011; **b)** trajetória relativa ao período 02/2012. Trajetórias a azul – chegadas a níveis baixos da atmosfera, sendo o azul escuro mais baixo que o azul claro; Trajetórias a amarelo e vermelho – chegadas a 4-8Km de altitude.

3.2.1 Variabilidade da Composição Química e Origem das Partículas

Os gráficos da figura 33 mostram a quantidade relativa em percentagem das diferentes classes químicas de aerossóis, nos períodos de agosto de 2011 e fevereiro de 2012. Para a elaboração dos gráficos foram selecionadas apenas amostras correspondentes a alguns dias representativos de cada mês, onde cada dia corresponde à análise de quatro amostras com diferentes *nozzles*: 1mm, 0.61mm, 0.45mm e 0.25mm. Foram analisadas por SEM-EDS 100 partículas por amostra. Após a análise da composição química e o estabelecimento dos critérios de classificação das partículas, originou a distribuição em classes visualizada nas figuras 33 e 34.

A análise dos gráficos globais e temporais das duas campanhas conduziu às seguintes observações:

- Durante a campanha de verão, as partículas de maiores dimensões ($d_p > 1\mu\text{m}$) encontradas são maioritariamente sais marinhos e silicatos; as classes “*Sulfates*” e “*Others*” predominam nas partículas mais pequenas ($d_p < 1\mu\text{m}$). No mapa de retrotrajetórias da figura 35 a) verifica-se a chegada de correntes de massa de ar provenientes do oceânico atlântico, o que comprova a presença de sais marinhos, e também a trajetórias provenientes do norte de África.
- A quantidade relativa de poeiras de aerossóis (quartzo + silicatos) aumenta geralmente com o diâmetro médio das partículas. No período do verão as partículas de poeiras de aerossóis são mais abundantes, provavelmente devido à incidência de episódios de poeiras do deserto, tendo ocorrido dois episódios importantes nos períodos 08-12 e 19-22 agosto, com proveniência do deserto do Sahara (figura 35 a)). As amostras individuais relativas aos dias 19 e 20 de agosto apresentam um aumento considerável na abundância relativa de quartzo e aluminossilicatos (ver anexo II). As partículas de poeiras do deserto apresentam normalmente tamanhos compreendidos entre 0.1 μm -5 μm : são estas que viajam a grandes distâncias na atmosfera (até 1000 Km).
- Uma pequena fração de poeiras de aerossóis atmosféricos é emitida a partir de fontes antropogénicas, através de fábricas, agricultura, indústria pecuária e atividades mineiras (Calvo *et al.*, 2013).
- As concentrações de sulfatos são maiores no verão, sugerindo uma forte contribuição de sais marinhos. Por outro lado, durante a campanha de inverno, os sais marinhos são menos abundantes, ocorrendo maior percentagem relativa nas partículas de menores dimensões. Devido aos ventos do inverno serem predominantemente do norte, talvez as partículas marinhas de maiores dimensões podem ter sido depositadas antes da sua chegada a Évora (figura 35 b)).

- As partículas provenientes do ambiente marinho são principalmente de cloreto de sódio, ricas em sódio e partículas de enxofre. Estas duas últimas partículas também fazem parte da constituição dos aerossóis marinhos, devido à perda de cloro nas partículas finas de NaCl. De facto, partículas cuja análise elementar é o sódio constituem excelentes marcadores de aerossóis marítimos (Calvo *et al.*, 2013).
- Partículas ricas em ferro neste estudo são particularmente abundantes no inverno, (especialmente no dia 27 fevereiro onde se encontraram em percentagem relativa superior a 50%). Isto pode ser explicado pela forte contribuição de processos de combustão, especialmente no caso das partículas com morfologias esféricas dendríticas, cuja origem pode estar associada a processos industriais (ex: fábrica de processamento e transformação de carvão localizada em Sines - *IberCoal*; fabrico de produtos eletromecânicos - *Tyco Electronics*, Évora, localizada apenas a 2km a sul do sítio de amostragem (Schiavon & Zhou, 1996).
- A classe “*Others*” mantém-se semelhante no período do verão e do inverno nos diferentes intervalos de tempo, à exceção das partículas de maiores dimensões ($> 1\mu\text{m}$), cuja quantidade é superior no período do inverno. As principais partículas desta classe não apresentam sinais EDS na análise, incluindo partículas orgânicas e biológicas. Nesta classe também são encontradas partículas de cobre, titânio, ligas metálicas, entre outras. A presença de partículas orgânicas e biológicas é espetável se se considerar o amplo uso de madeira como combustível em Évora durante o inverno. O tráfego rodoviário também contribui para a libertação de partículas orgânicas (Calvo *et al.*, 2013).

3.3 Sistema de Classificação Química das Partículas de Aerossóis – *Sedimentation*

A análise química através do SEM-EDS ESPRIT QUANTAX *software* das partículas recolhidas semanalmente em *Sedimentation stubs* durante aproximadamente 8 meses, permitiu a classificação indicada na tabela 21. Os critérios de classificação das amostras de sedimentação são ligeiramente diferentes dos critérios anteriormente estabelecidos para o *Impactor*. A classificação da *Sedimentação* foi realizada através de um programa automático com a colaboração do Dr. *Konrad Kandler* do Instituto de Geociências Aplicadas (Inst. Für Angewandte Geowissenschaften, *Technische Universität Darmstadt, Germany*), uma vez que a elevada quantidade de partículas impossibilitou a elaboração de uma classificação manual (Kandler *et al.*, 2007; Kandler *et al.*, 2011).

Com base nos critérios definidos na tabela 21, as partículas foram classificadas em 9 classes químicas: “*Quartz*”, “*Silicates*”, “*Sea Salts*”, “*Phosphates*”, “*Sulphates*”, “*Mixtures*”, “*Oxides*”, “*Carbonates*” e “*Others*”; e em 4 intervalos de diâmetro médio de partículas: $d_p < 1\mu\text{m}$, $1\mu\text{m} < d_p < 2.5\mu\text{m}$, $2.5\mu\text{m} < d_p < 10\mu\text{m}$ e por fim, partículas $> 10\mu\text{m}$.

Tabela 21 – Definição das classes de partículas e critérios de classificação adotados para as partículas de sedimentação analisadas em *Sedimentation Stubs*.

Nome da Classe	Critério de Classificação*
<i>Quartz</i>	$(\text{Si}+\text{Al})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $(\text{Na}+\text{Mg}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Si}=0 \dots 0.1$ $\text{Al}/\text{Si}=0 \dots 0.2$
<i>Silicates</i>	$\text{ISil} > 0.2$ e $\text{Na}/\text{Si} < 0.7$ e $\text{Al}/\text{Si} < 1.33$ e $\text{K}/\text{Si} < 0.5$ e $\text{Ca}/\text{Si} < 0.5$
<i>Sea Salts</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $\text{Cl}/(\text{Na}+\text{Mg}+(0.5*\text{Ca}))=0.5 \dots 2$ $\text{S}/(\text{Na}+\text{Mg}+(0.5*\text{Ca}))=0 \dots 0.3$ $\text{K}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $\text{Ca}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $\text{Mg}/\text{Na}=0 \dots 0.5$ $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Na}+\text{Cl}+(2*\text{S}))=0 \dots 0.25$
<i>Phosphates</i> (apatite)	$\text{P}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Fe})=0.05 \dots 1.1$ $\text{Al}/(\text{Ca}+\text{P})=0 \dots 0.2$ $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{P})=0 \dots 0.1$
<i>Sulphates</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{K}+\text{Ca}+\text{S}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $\text{Na}/\text{S}=0.1 \dots 0.7$ $\text{Ca}/\text{S}=0.1 \dots 0.7$ $\text{K}/\text{S}=0 \dots 0.7$ $\text{Mg}/\text{S}=0 \dots 0.7$ $\text{Cl}/\text{S}=0 \dots 0.25$ $(\text{Al}+\text{Si})/\text{S}=0 \dots 0.25$

<i>Mixtures</i>	$(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Fe})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.7 \dots 1.01$ $(\text{Na}+\text{Cl})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $\text{S}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $(\text{Ca}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Fe})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$ $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.01 \dots 0.99$
<i>Oxides</i>	<p><i>Óxidos de ferro:</i> $\text{Na}/\text{Fe}=0 \dots 0.1$; $\text{Mg}/\text{Fe}=0 \dots 0.25$; $\text{Al}/\text{Fe}=0 \dots 0.2$; $\text{Si}/\text{Fe}=0 \dots 0.25$; $\text{P}/\text{Fe}=0 \dots 0.2$; $\text{S}/\text{Fe}=0 \dots 0.2$; $\text{Cl}/\text{Fe}=0 \dots 0.1$; $\text{K}/\text{Fe}=0 \dots 0.1$; $\text{Ca}/\text{Fe}=0 \dots 0.1$; $\text{Ti}/\text{Fe}=0 \dots 0.25$</p> <p><i>Óxidos de titânio:</i> $\text{Ti}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Fe})=0.25 \dots 1.1$ $\text{Na}/\text{Ti}=0 \dots 0.18$; $\text{Mg}/\text{Ti}=0 \dots 0.1$; $\text{Al}/\text{Ti}=0 \dots 0.2$; $\text{Si}/\text{Ti}=0 \dots 0.25$; $\text{P}/\text{Ti}=0 \dots 0.2$; $\text{S}/\text{Ti}=0 \dots 0.2$; $\text{Cl}/\text{Ti}=0 \dots 0.1$; $\text{K}/\text{Ti}=0 \dots 0.1$; $\text{Ca}/\text{Ti}=0 \dots 0.1$; $\text{Fe}/\text{Ti}=0 \dots 0.25$</p> <p><i>Óxidos de ferro-titânio:</i> $\text{Ti}/\text{Fe}=0.2501 \dots 4$ $(\text{Fe}+\text{Ti})/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Fe})=0.25 \dots 1.1$ $\text{Na}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.2$; $\text{Mg}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.1$; $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.2$; $\text{Si}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.25$; $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.2$ $\text{S}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.2$; $\text{Cl}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.1$; $\text{K}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.1$; $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Fe})=0 \dots 0.1$</p> <p><i>Óxidos de Alumínio:</i> $\text{Al}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Fe})=0.2 \dots 1.1$ $\text{Na}/\text{Al}=0 \dots 0.2$; $\text{Mg}/\text{Al}=0 \dots 0.1$; $\text{Si}/\text{Al}=0 \dots 0.2499$; $\text{P}/\text{Al}=0 \dots 0.2$; $\text{S}/\text{Al}=0 \dots 0.2$; $\text{Cl}/\text{Al}=0 \dots 0.1$ $\text{K}/\text{Al}=0 \dots 0.1$; $\text{Ca}/\text{Al}=0 \dots 0.1$; $\text{Ti}/\text{Al}=0 \dots 0.1$; $\text{Fe}/\text{Al}=0 \dots 1$</p>
<i>Carbonates</i>	$(\text{C}+\text{O})/(\text{C}+\text{O}+\text{Na}+\text{Mg}+\text{Al}+\text{Si}+\text{P}+\text{S}+\text{Cl}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ti}+\text{Cr}+\text{Mn}+\text{Fe})=0.9975 \dots 1.01$
<i>Others</i>	Não incluído nas outras classes

*Cálculos foram baseados no conteúdo atômico elementar (%); |X| = Conteúdo total atômico do elemento x (%) relativo a todos os outros elementos analisados (exceto carbono, oxigênio para todas as classes, com exceção das classes de "Oxides" e "Others").

3.4 Caracterização Química das Partículas de Aerossóis – *Sedimentation*

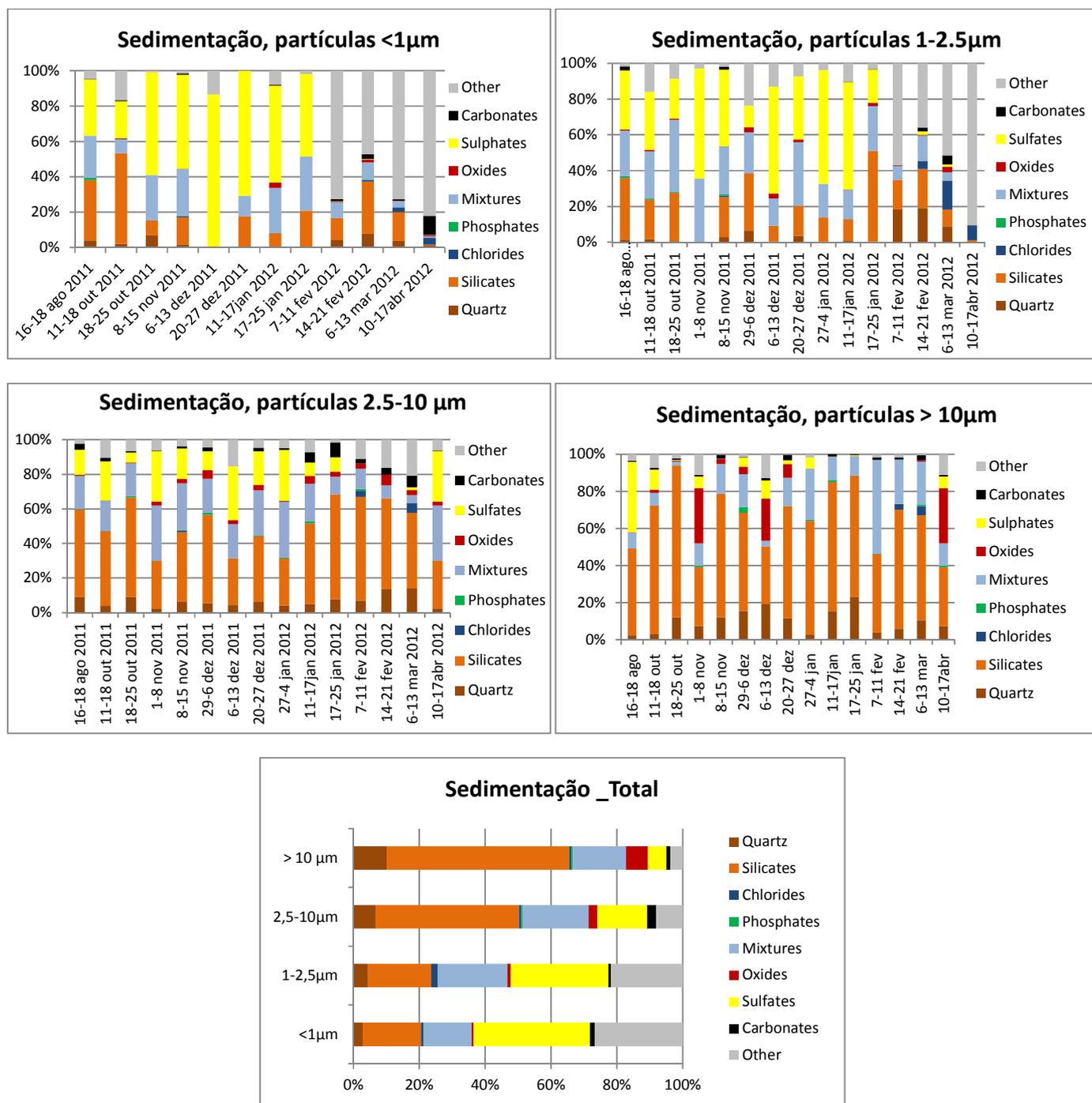


Figura 36 - Classificação das partículas de sedimentação em 9 classes químicas e em quatro intervalos de diâmetro médio de partícula, amostradas durante 16 de agosto de 2011-17 de abril de 2012, correspondente a 15 amostras semanais. Total de partículas analisadas: 15.252.

3.4.1 Variabilidade da Composição Química e Origem das Partículas

A análise realizada às partículas de aerossóis por SEM-EDS, amostradas no período de 16 agosto 2011 a 17 de abril de 2012 (8 meses) permitiu realizar uma caracterização média temporal (*Time-Series*) dos vários tipos de aerossóis presentes na cidade de Évora.

Pela análise e comparação dos quatro gráficos da figura 36, diferenciados entre si segundo o diâmetro médio das partículas, verifica-se que a composição química é influenciada pela sua dimensão:

- Para as partículas de menores dimensões, predomina a % relativa da classe “*Sulphates*” diminuindo esta à medida que o d_p das partículas aumenta. Estas partículas compreendem dimensões mais pequenas, podendo ser originadas a partir de fontes antropogénicas (poluição) ou fontes naturais (atividades vulcânicas, incêndios florestais, partículas secundárias formadas a partir de DMS presente nos mares, entre outras). Na figura 37 verifica-se a presença de retrotrajetórias oriundas da Europa e norte da Europa (zonas de grande industrialização) e provenientes do oceânico atlântico (fontes naturais).

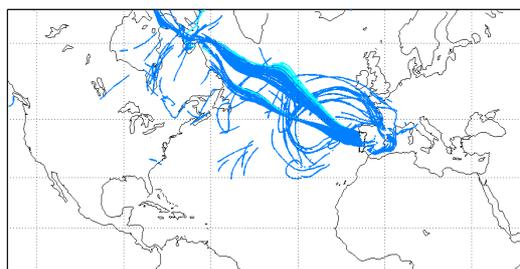


Figura 37 – Mapa de retrotrajetórias obtidas no período de 11-01-12 a 17-01-12.

- A contribuição das partículas de quartzo e aluminossilicatos é abundante nas partículas de maiores dimensões ($d_p > 2.5 \mu\text{m}$), representando em média mais de 50% da composição química total. Grande parte da constituição destas partículas pode fazer parte do solo local, uma vez que as partículas oriundas de poeiras do deserto apresentam normalmente tamanhos mais pequenos ($0.1\text{-}5\mu\text{m}$), sugerindo deste modo, a sua presença nos gráficos relativos às partículas de tamanhos inferiores (Kandler *et al.*, 2011). Como se verifica no mapa da figura 38, existe uma contribuição de correntes de ar provenientes do Norte de África, justificando a contribuição de partículas oriundas do deserto do Sahara na fração de tamanhos até $5 \mu\text{m}$.

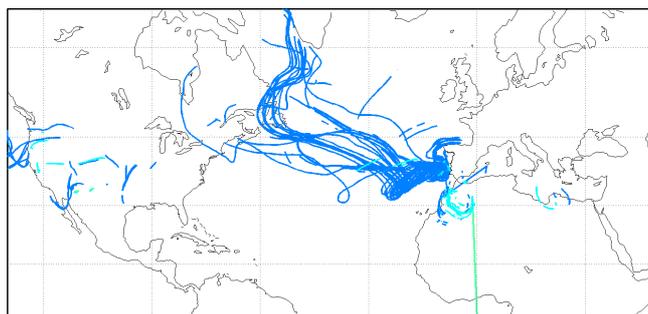


Figura 38 – Mapa de retrotrajetórias correspondente ao período de 28-02-2012 a 06-03-2012.

- A percentagem relativa da classe “*Oxides*” também aumenta com o aumento do d_p de partículas, sugerindo uma origem natural com menor contribuição antropogénica (devido a processos industriais de combustão), uma vez que estas partículas provenientes de fontes de poluição apresentam em geral tamanhos mais reduzidos (Schiavon & Zhou, 1996). Óxidos de ferro de maiores dimensões poderão ser originados como constituição natural das poeiras do solo, tendo como provável origem o parque de estacionamento adjacente ao local de amostragem.
- A percentagem relativa da classe “*Mixtures*” não apresenta uma variação significativa de acordo com o seu d_p , apresentando maior quantidade no intervalo de diâmetro 1-10 μm .
- A classe de partículas “*Others*” apresenta maior percentagem relativa nas partículas de menores dimensões, tal como se constatou anteriormente, nas partículas amostradas por *Impactor*.

Analisando as séries temporais correspondentes aos diferentes meses das partículas de aerossóis, verificou-se uma variação relativa nas diversas classes químicas:

- As partículas de sulfato apresentam maior percentagem relativa no período do inverno (especialmente nas semanas do mês de dezembro) e nas partículas de menores dimensões, em particular $d_p > 1\mu\text{m}$ e entre 1-2.5 μm (figura 36). Nas partículas de d_p inferior a 1 μm há sempre uma fração significativa de sulfatos e muitas partículas no intervalo 1-2.5 μm de diâmetro têm origem marinha (Kandler *et al.* 2011).
- Relativamente às classes “*Quartz*” e “*Silicates*”, verificam-se oscilações nas séries temporais, existindo uma certa tendência para o seu aumento apenas no período do verão das partículas de maiores dimensões ($d_p > 2.5 \mu\text{m}$). Este dado pode estar talvez relacionado com o transporte de partículas causadas por eventos de poeiras do deserto,

tendo efetivamente ocorrido dois episódios particularmente significativos de partículas oriundas do deserto do Sahara, no mês de agosto de 2011. O mapa de retrotrajetórias apresentado na figura 39 comprova a existência de massas de ar do norte de África para a Península Ibérica neste mês.

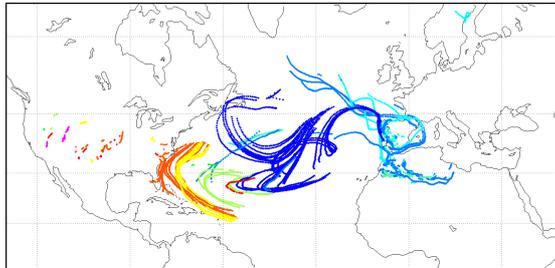


Figura 39 - Mapa de retrotrajetórias correspondente ao período do mês de agosto de 2011.

- Curiosamente, nos meses de fevereiro, março e abril a percentagem relativa da classe “Others” é bastante elevada para as partículas de aerossóis de d_p não superior a $2.5\mu\text{m}$. Nesta altura do ano (início da primavera) é espetável ocorrer uma grande atividade biológica, encontrando-se no ar maiores quantidades de pólenes, esporos, microrganismos e fungos.

3.4.2 Caracterização Morfológica das Partículas de Aerossóis

As partículas de aerossóis de *Sedimentation* foram caracterizadas morfológicamente em termos de diâmetro médio de partículas e *aspect ratio*, através do *software* automático de análise Bruker EDS ESPRIT.

Na figura 40 é apresentado um gráfico relativo ao diâmetro e quantidade de partículas analisadas ao longo do tempo.

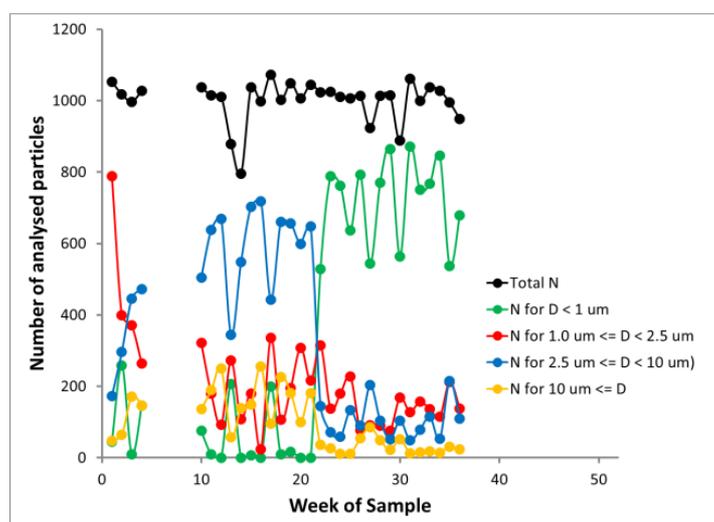


Figura 40 – Número de partículas analisadas, agrupadas de acordo com o seu diâmetro médio: $d_p < 1\mu\text{m}$; $1\mu\text{m} < d_p < 2.5\mu\text{m}$; $2.5\mu\text{m} < d_p < 10\mu\text{m}$; $d_p > 10\mu\text{m}$

Através da análise do gráfico, verifica-se que foram analisadas cerca de 1000 partículas por amostra ao longo do tempo. Agrupando as partículas de acordo com o seu d_p , tal como é apresentado na figura 40, verifica-se que até à semana 21, as partículas mais frequentes são aquelas que apresentam tamanhos compreendidos entre 2.5 – 10 μm . A partir da semana 21 a ampliação do campo de análise das partículas através do *software* automático ESPRIT por SEM foi alterado, ajustado a uma ampliação de 950x. Por isso, quantidades maiores de partículas pequenas ($d_p < 1\mu\text{m}$) foram detetados automaticamente. Como consequência, as partículas de menores dimensões foram analisadas em maior quantidade porque limitou o número de partículas analisadas em cada área de análise selecionada.

O *Aspect Ratio* (AR) é um parâmetro morfológico que expressa o alongamento das partículas, isto é, segundo a definição de alongamento, um círculo tem um $AR = 1$. Existem várias descrições possíveis da forma. O *Aspect Ratio* bi-dimensional foi selecionado neste estudo porque é menos sensível a artefactos de imagem e menos dependente da resolução da imagem (Kandler *et al.*, 2011).

O *aspect ratio* é calculado a partir da seguinte fórmula:

$$AR = \frac{\pi L^2}{4B}$$

Em que L , representa a projeção do contorno da partícula e B representa a área coberta pela partícula.

O *aspect ratio* foi determinado para cada partícula, através do *software* automático Bruker QUANTAX EDS ESPRIT. A partir do conjunto de dados foi elaborado o gráfico de distribuição frequência (%) vs *aspect ratio*. Esta distribuição foi parametrizada por uma distribuição log-normal modificada, que produz funções que descrevem as distribuições discretas originais com alta precisão (Kandler *et al.*, 2007; Kandler *et al.*, 2011).

A figura 41 apresenta a frequência de distribuição do *aspect ratio*, a partir da função log-normal modificada.

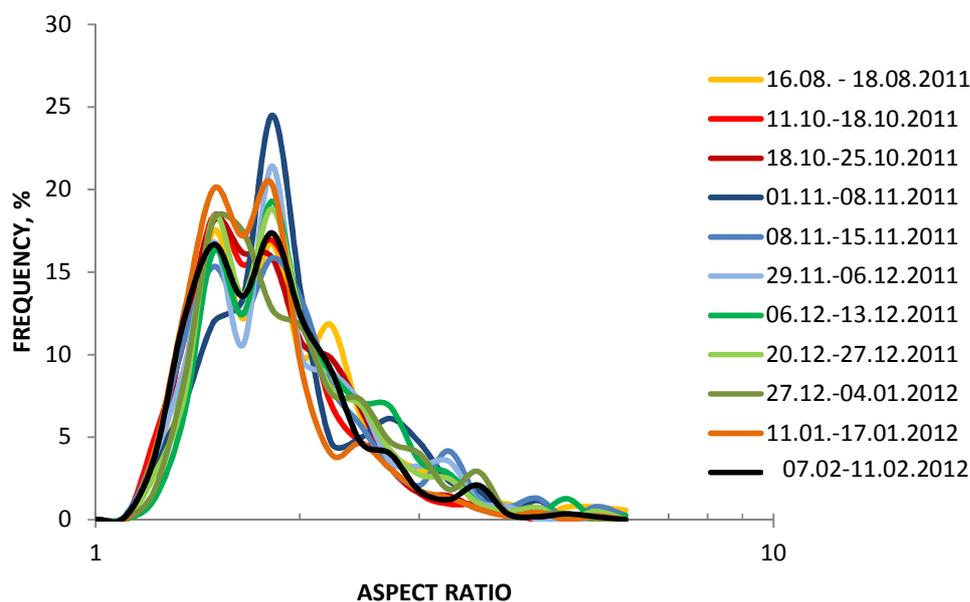


Figura 41 – *Aspect ratio* das partículas de sedimentação analisadas no *software* automático Bruker EDS QUANTAX ESPRIT.

Pela análise do gráfico, verifica-se que a distribuição de partículas é estável ao longo do tempo. A frequência é máxima para os valores de *aspect ratio* de 1.49 (20% de partículas) e 1.82 (24.5% de partículas). Isto significa que as partículas não são esféricas, uma vez que o valor de *aspect ratio* é diferente de 1.

No entanto, o *aspect ratio* é influenciado pela humidade relativa das partículas. Por isso, deve-se ter em conta que na presença de sais solúveis, a humidade relativa deve ser conhecida para se poder determinar com maior precisão a distribuição do parâmetro morfológico das partículas (*aspect ratio*), que seja representativo do sítio investigado, num período específico de tempo (Kandler *et al.*, 2011).

3.5 Análise da Componente Orgânica das Partículas de Aerossóis

Tendo em conta que o SEM-EDS permitiu avaliar sobretudo a natureza química inorgânica das partículas presentes nas amostras de aerossóis atmosféricos procedeu-se, seguidamente, à caracterização de componentes de natureza orgânica, também com grande importância para o estudo das partículas de aerossóis e o seu impacto. A quantidade de partículas orgânicas de aerossóis também é apreciável, sendo segundo alguns autores e em alguns casos, a fração dominante (Calvo *et al.*, 2013).

Para contribuir para a caracterização das partículas de natureza orgânica presentes nas amostras de aerossóis atmosféricos, procedeu-se à análise da fração orgânica por GC-MS, com o objetivo de identificar especificamente um tipo de compostos de grande persistência ambiental e com negativo impacto para o meio ambiente, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH's), sendo estes fortes indicadores de fontes de poluição ambiental.

3.5.1 Otimização do Método de Extração e Identificação dos PAH's por GC-MS

Para identificar PAH's presentes nas amostras de aerossóis atmosféricas, recolhidas em filtros de quartzo, procedeu-se, inicialmente, à separação de uma mistura de padrões destes compostos, a fim de otimizar as condições de análise.

A mistura de padrões foi separada cromatograficamente como é apresentado no cromatograma da figura 42. A identificação de cada PAH foi realizada, tendo em conta as massas moleculares, a ordem de eluição e o tempo de retenção de cada um dos compostos.

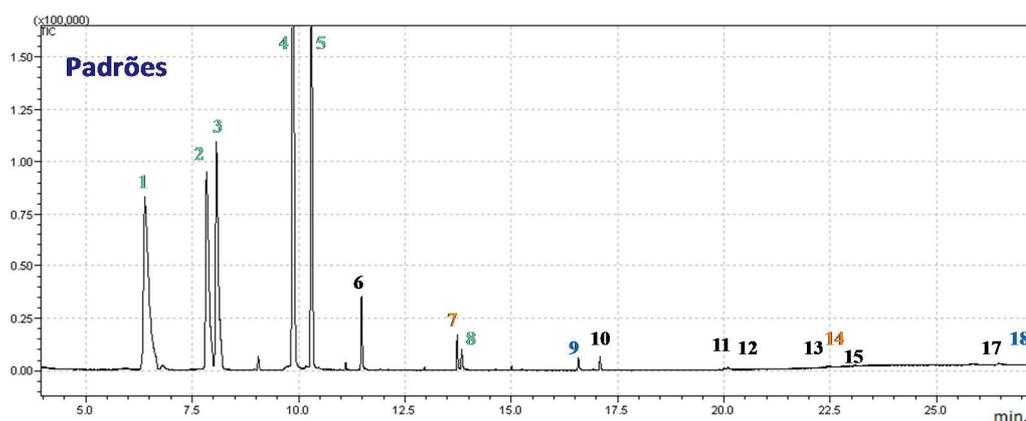


Figura 42 - Separação cromatográfica dos PAH's presentes na mistura de padrões.

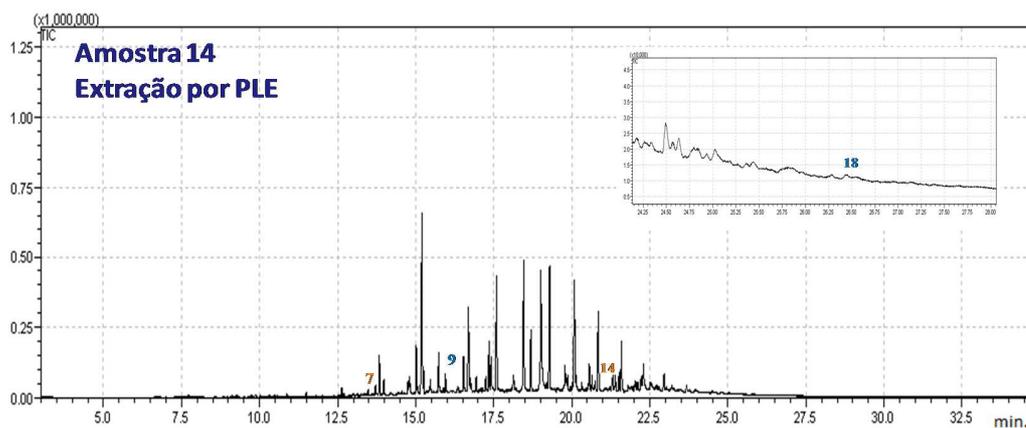
Tabela 22 - Identificação dos diferentes compostos, com a respetiva massa molecular e o tempo de retenção obtido, subsequente da separação cromatográfica.

Pico	m/z	Tempo de Retenção (min)	Composto
1	128	6.388	Naftaleno
2	142	7.843	2-metil Naftaleno
3	142	8.072	1-metil naftaleno
4	152	9.861	Acenaftileno
5	154	10.298	Acenafteno
6	166	11.481	Fluoreno
7	178	13.728	Fenantreno
8	178	13.855	Antraceno
9	202	16.575	Fluoranteno
10	202	17.085	Pireno
11	228	20.008	Benzo (a) antraceno
12	228	20.100	Criseno
13	252	22.417	Benzo (k) fluoranteno
14	252	22.464	Benzo (b) fluoranteno
15	252	23.040	Benzo (a) pireno
16	278	25.72	Benzo (g, h, i) perileno
17	276	25.817	Dibenzo(a, h) antraceno
18	276	26.45	Indeno (1, 2, 3-cd) pireno

As amostras selecionadas dos filtros de quartzo foram inicialmente submetidas a dois métodos de extração: extração por PLE e extração por ultrassons, com o objetivo de verificar qual o método mais eficaz e rentável para a identificação dos PAH's.

Por comparação dos tempos de retenção dos padrões e as respetivas massas moleculares, foi possível identificar alguns PAH's, presentes nas amostras analisadas. Na figura 43 são apresentados os dois cromatogramas referentes à extração de uma amostra por PLE - **a)** e por ultrassons - **b)** em dois modos: full scan e SIM.

a)



b)

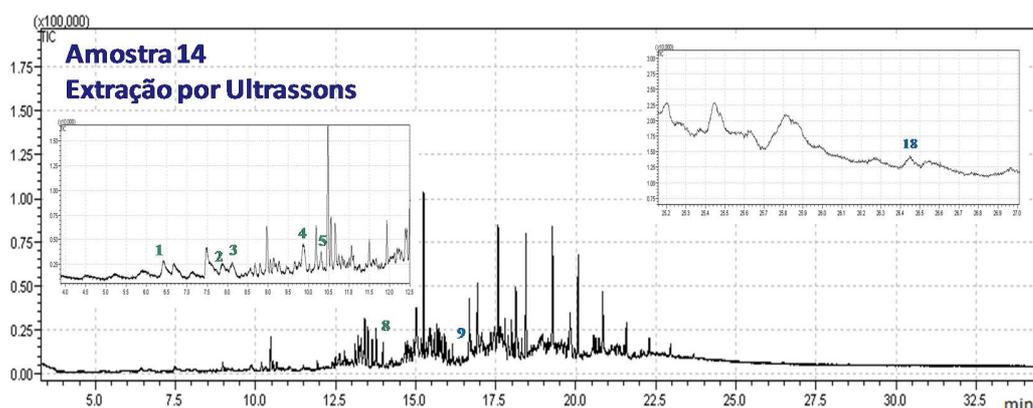


Figura 43 - Cromatogramas referentes à extração da amostra 14: a) por PLE e b) por ultrassons.

Comparando a técnica de extração por PLE e a técnica de extração por ultrassons, verificou-se que a técnica de PLE permitiu a extração de maior número de compostos orgânicos quando comparada com a técnica de ultrassons. Para identificar especificamente os PAH's, as amostras foram injetadas em modo SIM e por comparação com os tempos de retenção de cada um dos padrões e a respetiva m/z foram identificados os compostos indicados na figura 43.

- Pela comparação das duas técnicas, a identificação de PAH's nas amostras foi melhor conseguida pela técnica de ultrassons, identificando-se quatro compostos no cromatograma b) (picos 7, 9, 14 e 18) e oito compostos no cromatograma c) (picos 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 e 18).

- Uma das possíveis razões que explica o melhor resultado da técnica de ultrassons pode estar relacionado com a temperatura mais elevada utilizada na técnica de PLE, que levará à perda dos compostos mais voláteis, razão pela qual o naftaleno, 2-metil naftaleno, 1-metil naftaleno, acenaftileno, aparecem só no cromatograma referente à técnica de ultrassons.

Foi realizado um estudo preliminar, extraindo pela técnica de ultrassons seis amostras correspondentes à época de verão e à época de inverno: EVQ_3, EVQ_14, EVQ_21, EVQ_103, EVQ_117 e EVQ_128 (ver tabela 8 de amostragem da *Metodologia*). Estas amostras foram analisadas por GC-MS e foram identificados os compostos indicados na figura 44. Os gráficos da figura 44 mostram a relação entre as áreas de pico dos vários PAH's encontrados, no período do inverno e no período de verão, respetivamente (ver áreas de pico – *Anexo III*).

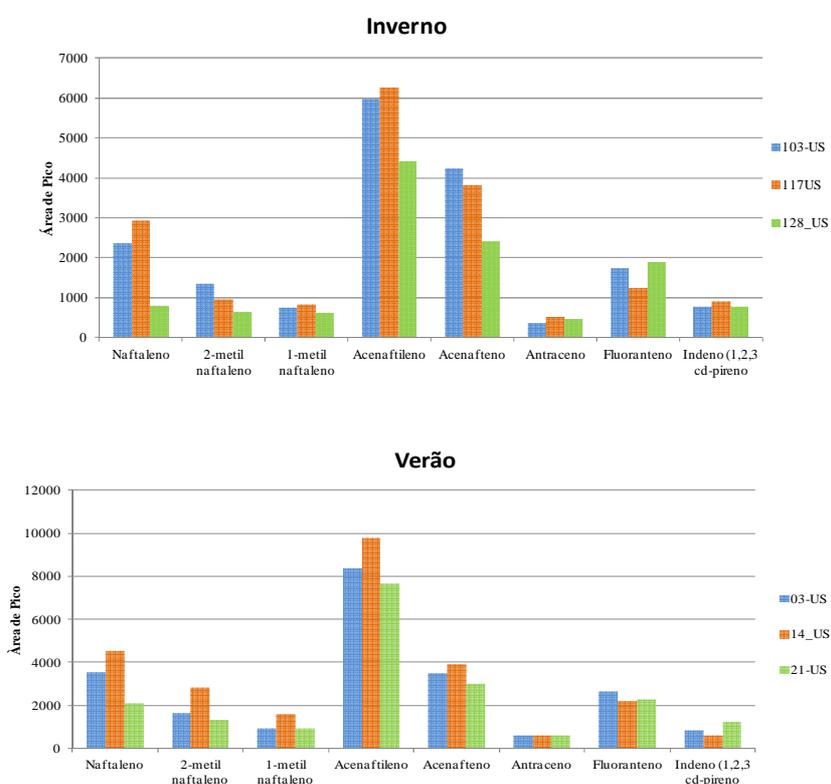


Figura 44 – Áreas de pico de oito PAH's encontrados em amostras relativas à época de inverno e verão.

A análise dos gráficos levou às seguintes observações:

- Tanto na época do verão como na época do inverno, foram identificados os mesmos PAH's. Na altura do verão foram detetados compostos em maior quantidade relativa (maior área de pico), ao contrário de outros estudos já realizados em Moitinhos, Portugal, onde ocorre maior quantidade destes compostos no inverno, como consequência do tráfego veicular (Oliveira *et al.*, 2007).
- A análise dos gráficos sugere que os compostos com maior área do pico cromatográfico (maior concentração) são o acenaftileno, seguido do acenafteno e do naftaleno.
- Estes PAH's são considerados os menos problemáticos em termos de persistência ambiental, possuindo menos anéis na sua estrutura e menor relação direta com fontes antropogénicas de poluição.
- O naftaleno é indicador de síntese natural destes compostos, podendo ser encontrado no metabolismo secundário de algumas plantas.
- O indeno (1, 2, 3 cd-pireno) é o composto identificado que constitui maior alerta para a saúde devido à sua estrutura de seis anéis benzénicos. No entanto, este composto é um dos que é detetado em menor quantidade. (Barrado *et al.*, 2012; Li-Bin *et al.*, 2007; Tobiszewski, 2012).

***4. CONSIDERAÇÕES FINAIS &
PERSPETIVAS FUTURAS***

4.1 Considerações Finais

A classificação e caracterização química das partículas de aerossóis é um processo complexo e não estático, devido à enorme variabilidade de partículas existentes e à sua dependência relativamente a vários fatores, tais como o meio (fatores naturais e antropogénicos), condições climáticas, geográficas, meteorológicas e processos de transformação das partículas, entre outros (Ruiz-Jimenez *et al.*, 2012).

A análise conjunta dos resultados fornecidos pelas várias amostras (recolhidas em *TEM-grids*, filtros de quartzo e *Sedimentation Stubs*), a sua posterior análise por SEM-EDS e GC-MS e a sua relação com retrotrajetórias atmosféricas, permitiu concluir o seguinte:

- ❖ Partículas de “*Desert Dust*” e “*Sea Salts*” foram encontradas em grande quantidade, tanto nas amostras de *Impactor*, como nas amostras de *Sedimentation Stubs*.
- ❖ Através dos mapas de retrotrajetórias, concluiu-se que grande parte das partículas de quartzo e aluminossilicatos foram originadas a partir de eventos de poeiras do deserto (tamanhos até 5 µm) – fontes naturais, sendo que as partículas de maiores dimensões foram originadas provavelmente devido à contribuição do parque de estacionamento localizado junto ao centro de amostragem. As partículas de sais marinhos encontradas são originadas principalmente pelas correntes marítimas da costa oceânica – fontes naturais.
- ❖ As partículas classificadas de “*Mixtures*” encontradas nas várias análises representam uma dificuldade na interpretação e inter-relação entre a composição química das partículas e as suas origens, dadas as enormes transformações e processos que possam ter sofrido.
- ❖ As partículas de sulfato de pequenas dimensões apresentam uma origem essencialmente antropogénica, devido a processos de combustão, podendo uma pequena fração representar partículas secundárias formadas a partir de DMS dos oceanos.
- ❖ Relacionando a composição química das partículas de natureza inorgânica, juntamente com as retrotrajetórias e as suas características morfológicas, conclui-se que as fontes antropogénicas não correspondem a uma fração significativa das emissões, ao contrário do que acontece em algumas cidades de forte industrialização (Vester *et al.*, 2007; Chöel *et al.*, 2007).

- ❖ A caracterização morfológica das partículas de “*Sedimentation*” através do *aspect ratio* permitiu verificar a não esfericidade das partículas, cujo valor de *aspect ratio* quando a frequência é máxima é de 1.82.
- ❖ Relativamente às partículas de natureza orgânica, a composição química particularmente complexa destas espécies e a sua facilidade de degradação tornam difícil a caracterização destas espécies.
- ❖ A extração de um tipo particular de compostos orgânicos (PAH's) nas amostras de aerossóis atmosféricos através de duas técnicas de extração: PLE e Ultrassons, apresentou maior sucesso de extração pela técnica de ultrassons, conseguindo-se identificar maior número de PAH's, quando comparada com a técnica de PLE.
- ❖ Os principais PAH's que estão presentes nas amostras de aerossóis estudadas são os que constituem menor alerta para o ambiente e para a saúde, estando alguns deles relacionados com emissões por fontes naturais.

4.2 Perspetivas Futuras

O contributo deste trabalho e a possibilidade de continuidade na amostragem e análise das partículas de aerossóis e a aplicação da metodologia desenvolvida tornar-se-á útil no sentido de completar e aplicar a informação já existente a outros contextos. Neste sentido, pretende-se ainda:

- Aplicar o procedimento experimental desenvolvido em diferentes lugares e contextos, tais como noutros locais de amostragem da cidade de Évora (junto a fábricas, por exemplo), e também noutros sítios do país, a fim de comparar e averiguar a diferença da composição química das partículas em diferentes locais caracterizados por diferentes níveis e/ou tipos de partículas poluentes.
- Relativamente à técnica de *Sedimentation*, fazer uma amostragem completa de um ano (*Time Series*).
- Aplicar a metodologia desenvolvida neste trabalho em contexto urbano com maior índice de poluição antropogénica, causada por tráfego veicular.
- Completar a caracterização química das partículas através de outras técnicas, tais como Micro Difração de Raios-X, o que permite fornecer informação acerca dos principais minerais presentes nas amostras de aerossóis.
- Completar a caracterização das partículas de aerossóis através da técnica de PIXE "*Particle Induced X-Ray Emission Spectroscopy*", que permite a análise de elementos traço e através da técnica de FTIR "*Fourier transform infrared spectroscopy*".
- Relativamente à fração orgânica, dar continuidade à análise e identificação dos PAH's existentes, através da análise de uma campanha intensiva de amostragem de um mês completo e caracterizá-los quantitativamente.
- Identificar por GC-MS outros compostos orgânicos e tentar relacioná-los com eventuais fontes (atividades agrícolas e industriais, entre outros).
- Relacionar o parâmetro *aspect ratio* com o tamanho de partículas, obtendo uma *Size-resolved Aspect Ratio Distribution* e com a composição química – informação acerca da esfericidade das partículas nas diferentes classes químicas.
- Relacionar o parâmetro "*Aspect ratio* com a concentração de enxofre (através do parâmetro |S|), a fim de confrontar os dados de Évora com outros lugares em Portugal.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ✓ Ahn, Y.C.; Lee, J. (2006). *Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants*, Journal of Aerosol Science, 37, 187–202.
 - ✓ Alves, C. (2005). *Aerossóis Atmosféricos: Perspetiva Histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica*, Quimica Nova, 28 (5) 859-870.
 - ✓ Alves, C., Pio, C., Duarte, A. (2001). *Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas*, Atmospheric Environment, 35.
 - ✓ APA – Agência Portuguesa do Ambiente (Acesso: <http://www.apambiente.pt/index.php>; <http://www.qualar.org>).
 - ✓ Armstrong, J. (1991). *Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments*, Electron Probe Quantitation, Plenum Press, New York, 261-315.
 - ✓ Baird, C. (1998). *Environmental Chemistry, University of Western Ontario*, Second Edition, W.H. Freeman and Company, New York.
 - ✓ Barrado A.; García, S.; Barrado, E.; Pérez, R. (2012). *PM2.5-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmosphere aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors*, Atmospheric Environment 49, 224-232.
 - ✓ Bauer, H.; Claeys, M.; Vermeylen, R.; Schueller, E.; Weinke, G.; Berger, A.; Puxbaum, H. (2008). *Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores*, Atmospheric Environmental, 42, 588–593.
 - ✓ Borrego, C.; Sá, E.; Monteiro, A.; Ferreira, J.; Miranda, A. (2009). *Forecasting human exposure to atmospheric pollutants in Portugal*, Atmospheric Environmental, 43, 5796-5806.
 - ✓ Boulon, (2011). *Multi-scale approach of the atmospheric new secondary particle formation*, Graduate School of Fundamental Sciences, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, Ph Thesis.
 - ✓ Brasseur, G. & Chartfield, R. (1991). *The Fate of Biogenic Trace Gases in the Atmosphere*, in: *Trace Gas Emissions by Plants*, Sharkey, T. D; Holland, E. A; Mooney, H. A; Academic Press, New York.
 - ✓ Breyse, P.; Lees, P. (2006). *Air sampling for particulate matter*, John Hopkins Bloomberg, School of Public Health.
 - ✓ Bzdek, B.; Pennington, M.; Johnston, M. (2012). *Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: A review*, Journal of Aerosol Science, 52, 109-120.
 - ✓ Calvo, A.; Alves, C.; Castro, A.; Pont, V.; Vicente, A.; Fraile, R. (2013). *Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues*, Atmospheric Research 120-121, 1-28.
 - ✓ Chin, M.; Diehl, T.; Ginoux, P.; Malm, W. (2007). *Intercontinental transport of pollution and dust aerosols: implications for regional air quality*, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 5501-5517.
 - ✓ Chirico, R.; Decarlo, P.; Heringa, M.; Tritscher, T.; Richter, R.; Prevot, A.; Dommen, J.; Weingartner, E.; Wehrle, G.; Gysel, M.; Laborde, M.; Baltensperger, U. (2010). *Impact of after*

treatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 11545–11563.

- ✓ Chöel, M.; Deboudt, K.; Flament, P.; Aimoz, L.; Mériaux, X. (2007). *Single Particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment*, Atmospheric Environment 41, 2820-2830.
- ✓ Christian, T.; Yokelson, R.; Cárdenas, B.; Molina, L.; Engling, G.; Hsu, S. (2010). *Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico*, Atmospheric Chemistry Physics, 10, 565–584.
- ✓ Clarke, A. & Eberhardt, C. (2002). *Microscopy Techniques for Materials Science*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.
- ✓ Coz, E.; Gómez-Moreno, F.; Casuccio, G.; Artíñano, B. (2010). *Variations on morphology and elemental composition of mineral dust particles from local, regional, and long-range transport meteorological scenarios*, Journal of Geophysical Research, 115.
- ✓ Cristale, J.; Silva, F.; Marchi, M. (2008). *Desenvolvimento e aplicação do método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico*, Eclética Química, 33 (4), 69-78.
- ✓ CULT-STRAT – *Assessment of Air Pollution Effects on Cultural Heritage – Management Strategies 2004-2007*. (Acesso: <http://www.corrinstitute.se/cultstrat/web/page.aspx?sid=3276>)
- ✓ Dedavid, B.; Gomes, C.; Machado, G. (2007). *Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras*, Universidade Católica de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- ✓ Draxler, R.; Rolph, D. (2013). HYSPLIT (*HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) Model access via NOAA ARL READY NOAA Air Resources Laboratory, College Park. (Acesso: <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)
- ✓ Dunnivant & Ginsbach (2008). Chemistry Department, Whitman College. (Acesso: http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html)
- ✓ EPA, *Air Quality Sampling Manual*, Environmental Protection Agency, Queensland Government, 1997.
- ✓ EPA, *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*, Compendium Method TO-13A, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, Second Edition, 1999.
- ✓ Fauser, R. (1999). *Particulate Air Pollution with Emphasis on Traffic Generated Aerosols*, National Laboratory, Roskilde, Denmark.
- ✓ Formenti, P.; Schuetz, L.; Balkanski, Y.; Desboeufs, K.; Ebert, M.; Kandler, K.; Petzold, A.; Scheuven, D.; Weinbruch, S.; Zhang, D. (2011). *Recent progress in understanding physical and chemical properties of mineral dust*. Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 8231–8256.

- ✓ Fuente, D.; Veja, J.; Viejo, J., Díaz, I.; Morcillo, M. (2012). *Mapping air pollution effects on atmospheric degradation of cultural heritage* *Journal of Cultural Heritage* xxx, xxx–xxx.
- ✓ Garrat-Reed, A. & Bell, D. (2003). *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, Microscopy Handbooks 49, Bios Scientific Publishers Limited, UK.
- ✓ Geng, H.; Jung, H.; Park, Y.; Hwang, H.; Kim, H. (2009). *Morphological and chemical composition characteristics of summertime atmospheric particles collected at Tokchok Island, Korea*, *Atmospheric Environment* 43, 3364-3373.
- ✓ Gois, V.; Torres, P.; Nogueira, L.; Maciel, H.; Almeida, C. (2006). *Inventário de Emissões Atmosféricas da Região de Lisboa e Vale do Tejo 2000-2001*, Estudos e Projetos Unip. Lda. e CCDR-LVT, Lisboa.
- ✓ Ho, S., Chow, J.C., Watson, J.G., Ng, L.P., Kwok, Y., Ho, K.F. (2011). *Precautions for in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) as applied to aerosol filter samples*, *Atmospheric Environment*, 45, 1491-1496.
- ✓ IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* (2007). Fourth Assessment Report: Climate Change (Acesso: www.ipcc.ch)
- ✓ Jimoda, L. (2012). *Effects of particulate matter on human health, the ecosystem, climate and materials: A review*, *Working and Living Environmental Protection*, 9 (1), 27-44.
- ✓ Kandler, K.; Benker, N.; Bundke, U.; Cuevas, E.; Ebert, M.; Knippertz, P.; Rodríguez, S.; Schütz, L.; Weinbruch, S. (2007). *Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy*, *Atmospheric Environment* 41, 8085-8074.
- ✓ Kandler, K.; Lieke, N.; Benker, C.; Emmel, M.; Küpper, D.; Müller-Ebert, M.; Ebert, D.; Scheuvs, A.; Schladitz, L.; Schütz, L.; Weinbruch, S. (2011). *Electron microscopy of particles collected at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: particle chemistry, shape, mixing state and complex refractive index*, *Tellus B*, 63(4), 459-474.
- ✓ Klüser, L.; Holzer-Pop, T. (2010). *Mineral dust effects on clouds and rainfall in the West African Sahel*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6901–6915.
- ✓ LeBlanc, G. (2001). *A Review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compound Analysis of Liquid and Solid Samples*, *LCGC* 19, 11.
- ✓ Liu, L.; Hashi, Y.; Liu, M.; Wei, Y.; Lin, J. (2007a). *Determination of Particle-associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Beijing by GC/MS*, *Analytical Sciences*, 23, 667-671.
- ✓ Liu, L.; Liu, Y.; Lin, J.; Tang, N.; Hayakawa, K.; Maeda, T. (2007b). *Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review*, *Journal of Environmental Sciences* 19, 1-11.

- ✓ Lundstedt, S.; Bavel, B.; Haglund, P.; Tysklind, M.; Öberg, L. (2000). *Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils*, Journal of Chromatography A, 883, 151-162.
- ✓ Madl, P. (2009). *Anthropogenic Environmental Aerosols: Measurements and Biological Implications*, Department of Material Sciences and Physics, University of Salzburg, Austria.
- ✓ Madl, P. (2003). *Instrumental Development and application of a Thermodenuder*, Master of Applied Science, Salzburg University, Austria.
- ✓ McMaster, M. (2005). *LC-MS: A Practical User's Guide*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- ✓ McMurry, P. (2000). *A review of atmospheric aerosol measurements*, Atmospheric Environmental, 34, 1959–1999.
- ✓ Mohr, C.; Huffman, J.; Cubison, M.; Aiken, A.; Docherty, K.; Kimmel, J.; Ulbrich, I.; Hannigan, M.; Jimenez, J. (2009). *Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations*, Environmental Science and Technology 43, 2443–2449.
- ✓ Napier, F.; D'arcy, B.; Jefferies, C. (2008). *A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment*, Desalination, 226, 143–150.
- ✓ Nogueira, L. (2004). *Workshop "Medidas de Gestão da Qualidade do Ar na AML"*, Avaliação da Qualidade do Ar na Região de Lisboa e Vale do Tejo, Direcção de Serviços de Monitorização Ambiental, DCEA – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- ✓ Oliveira, T.; Pio, C.; Alves, C.; Silvestr, A.; Evtugina, M.; Afonso, J.; Caseiro, A.; Legrand, M. (2007). *Air quality and organic compounds in aerosol from a coastal rural area in the Western Iberian Peninsula over a year long period: Characterization, loads and seasonal trends*, Atmospheric Environmental 41, 3631-3643.
- ✓ Orecchio, S.; Ciotti, V.; Culotta, L. (2009). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources*, Food and Chemical Toxicology, 47, 819-826.
- ✓ Ortega-Calvoa, J., Tejada-Agredanoa, C., Jimenez-Sancheza, Congiua, E., Sungthonga, R., Niqui-Arroyob, J.; Cantosa, M. (2013). *Is it possible to increase bioavailability but not environmental risk of PAHs in bioremediation?* Journal of Hazardous Materials xxx (2013) xxx– xxx .
- ✓ Ott, D.; Peters, T. (2008). *A Shelter to Protect a Passive Sampler for Coarse Particulate Matter*, PM_{10-2.5}, Aerosol Science and Technology, 42, 299–309.
- ✓ Pereira, S.; Wagner, F.; Silva, A. (2008). *Scattering properties and mass concentration of local and long-range transported aerosol over the South Western Iberia Peninsula*, Atmospheric Environment, 42, 7623-7631.

- ✓ Pio, C.; Alves, C.; Duarte, C. (2001). *Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area*, Atmospheric Environment 35, 1365-1375.
- ✓ Pöschl, U. (2005). *Atmospheric Aerosols: composition, transformation, climate and health effects*, Angewandte Chemie International Edition, 44, 7520-7540.
- ✓ Posfai, M., Buseck, P.R. (2010). *Nature and climate effects of individual tropospheric aerosol particles*, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 38, 17-43.
- ✓ Pye K. (1992). *Aeolian dust transport and deposition over create and adjacent parts of the Mediterranean Sea*, Earth Surface Processes and Landforms, 17 (3), 271-288.
- ✓ Pye, K. & Schiavon, N. (1989). *Cause of sulphate attack on concrete, render and stone as indicated by sulphur isotope ratios*, Nature, 342, 663-664.
- ✓ Pratt, K. & Prather, K. (2012). *Mass spectrometry of atmospheric aerosols - recent developments and applications. Part II: on-line mass spectrometry techniques*, Mass Spectrometry Reviews, 31, 17-48.
- ✓ Proclira. (2007). *Clima e Ambiente, Radiação Solar e Terrestre, Capítulo 3, Agência Nacional para a cultura científica e Tecnológica* (Acesso:<http://www.proclira.uevora.pt/modulos/modulo3.pdf>)
- ✓ QUARG (1993). *Diesel Vehicle Emissions and Urban Air Quality*, Second Report of the Quality of Urban Air Review Group, QUARG, Birmingham.
- ✓ Rodríguez, S.; Alastuey, A.; Querol, X. (2012). *A review of methods for long term in situ characterization of aerossol dust*, Aeolian Research, 6, 55-74.
- ✓ Ruiz-Jimenez, J.; Parshintsev, J.; Laitinen, T.; Hartonen, K.; Petäjä, T.; Kulmala, M.; Riekkola, M. (2012). *Influence of the sampling site, the season of the year, the particle size and the number of nucleation events on the chemical composition of atmospheric ultrafine and total suspended particles*, Atmospheric Environment, 49, 60-68.
- ✓ Sjaastad, A. (2010). *Exposure to cooking fumes during the pan frying of beefsteak under domestic and occupational conditions*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
- ✓ Sánchez de la Campa, A.; La Rosa, J.; González-Castanedo, Y.; Fernández-Camacho, R.; Alastuey, A.; Querol, X.; Pio, C. (2010). *High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain*, Atmospheric Research, 96, 633-644.
- ✓ Schiavon, N. (2007). *Kaolinisation of granite in an urban environment*, Environmental Geology. 52 (2), 399-407.
- ✓ Schiavon, N.; Chiavari, G.; Fabbri, D. (2004). *Soiling of limestone in an urban environment characterized by heavy vehicular exhaust emissions*, Environmental Geology 46, 448-456.

- ✓ Schiavon, N.; Zhou, P. (1996). *Magnetic, Chemical and Microscopical Characterization of Urban Soiling on Historical Monuments*, Environmental Science & Technology, 30 (12), 3624-3629.
- ✓ Schiavon, N.; Chiavari, G.; Schiavon, G. & Fabbri, D. (1995). *Nature and decay effects of urban soiling on granitic building stones*, Science of the Total Environment, 167, 87-101.
- ✓ Schiavon, N. (1993). *Microfabrics of weathered granite in urban monuments*, In M.J. Thiel (ed.) Conservation of Stone and other Materials, E & F Spon, London, pp. 271-278
- ✓ Shen, G.; Wang, W.; Yang, Y.; Zhu, C.; Min, Y.; Xue, M.; Ding, J.; Li, W.; Wang, B.; Shen, H.; Wang, R.; Wang, X.; Tao, S. (2010). *Emission factors and particulate matter size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustions in rural Northern China*, Atmospheric Environmental, 44, 5237–5243.
- ✓ Stern, D. (2006). *Reversal of the trend in global anthropogenic sulfur emissions*, Global Environmental Change 16, 207–220.
- ✓ Tente, H.; Gomes, P. (2009). *Programa de Execução do Plano de Melhoria da Qualidade do Ar na Região de Lisboa e Vale do Tejo*, Equipa DCEA – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- ✓ Tobias, L.; Schiavon, N.; Kandler, K.; Mirão, J.; Wagner, F. (2013a). *Chemical characterization of aerosol particles in Évora: comparison between summer and winter campaigns*, European Aerosol Conference - EAC, Prague, Czech Republic.
- ✓ Tobias, L.; Dias, C.; Schiavon, N.; Wagner, F. (2013b). *Análise da componente orgânica de aerossóis atmosféricos recolhidos na cidade de Évora*, 1st Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology – RICTA 2013 , Évora, Portugal.
- ✓ Tobiszewski, M., Namiesnik, J. (2012). *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*, Environmental Pollution, 162, 110-119.
- ✓ Urbanski, S.; Hao, W.; Nordgren, B. (2011). *The wildland fire emission inventory: western United States emission estimates and an evaluation of uncertainty*, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 12973–13000.
- ✓ Van Der Werf, G.; Randerson, J.; Giglio, L.; Collatz, G.; Mu, M.; Kasibhatla, P.; Morton, D.; Defries, R.; Jin, Y.; Leeuwen, T. (2010). *Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009)*, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 11707–11735.
- ✓ Vester, B.P., Ebert, M., Barnert, E.B., Schneider, J., Kandler, K., Schütz, L., Weinbruch, S. (2007). *Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany)*, Atmospheric Environment 41, 6102-6115.
- ✓ Wagner, J.; Leith, D. (2001). *Passive Aerosol Sampler. Part I: Principle of Operation*, Aerosol Science and Technology, 34, 186-192.

- ✓ Wagner, F.; Schiavon, N.; Kandler, K.; Tobias, L.; Mirão, J. (2012). *Long-term atmospheric aerosol deposition Southern Portugal: first results on chemical and morphological characterization of particles by VP-SEM+EDS*, European Aerosol Conference - EAC, Granada, Spain.
- ✓ Wagner, F.; Tobias, L.; Kandler, K.; Schiavon, N.; Mirão, J. (2013). *One year analysis of sedimentation samples at Évora, Portugal*, European Aerosol Conference - EAC, Prague, Czech Republic.
- ✓ Xu, M.; Yu, D.; Yao, H.; Liu, X.; Qiao, Y. (2011). *Coal combustion-generated aerosols: formation and properties*, Proceedings of the Combustion Institute, 33, 1681–1697.
- ✓ Yang, G.; Zhang, H.; Zhou, L.; Yang, J. (2011). *Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea*, Continental Shelf Research, 31, 1325–1335.
- ✓ Zhang, Y.; Schauer, J.; Zhang, Y.; Zeng, L.; Wei, Y.; Liu, Y.; Shao, M. (2008). *Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion*, Environmental Science and Technology, 42, 5068–5073.
- ✓ Zereini, F., Wiseman, C. (Eds.), (2010). *Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts*, Environmental Science and Engineering.

6. ANEXOS

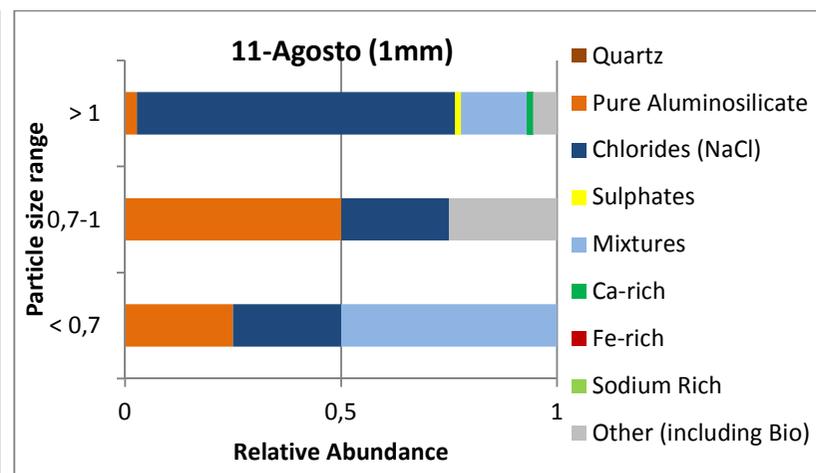
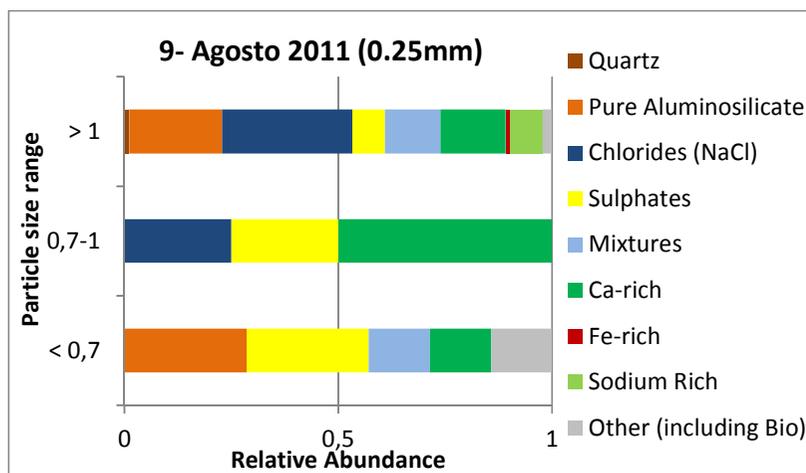
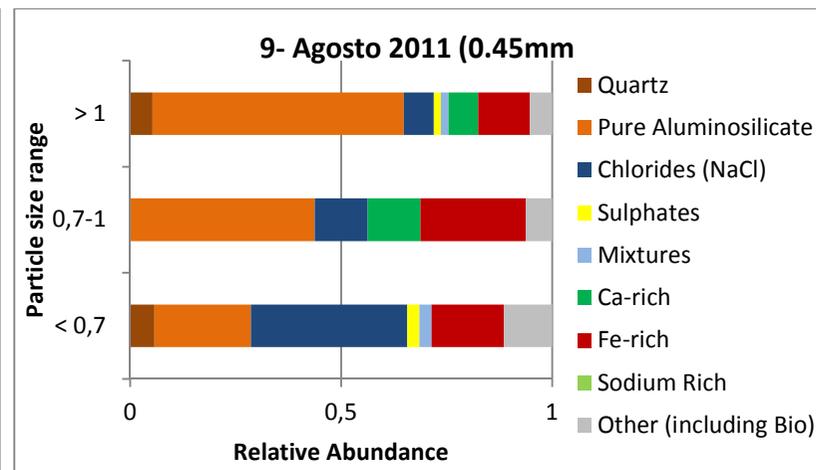
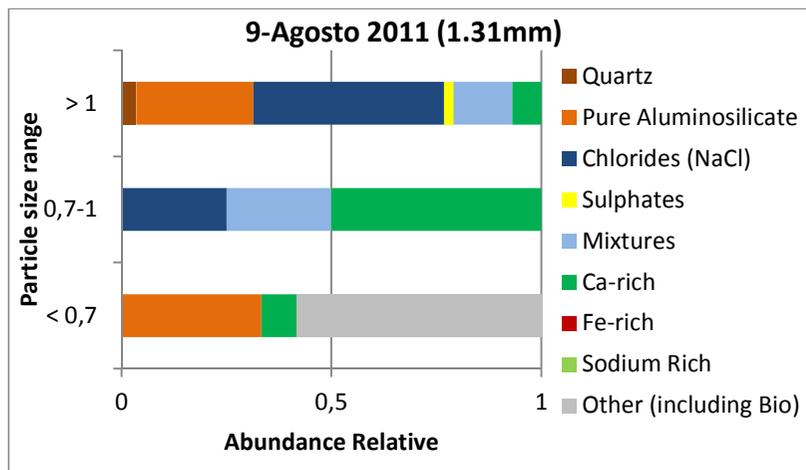
ANEXO I

Tabela 1 – Lista da mistura de padrões (PAH's) e respectiva massa molar, grau de pureza e concentração (ppm), ordenado alfabeticamente.

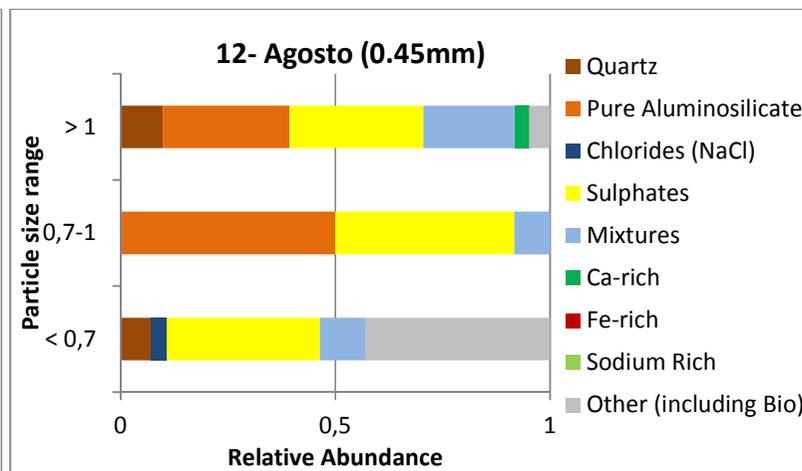
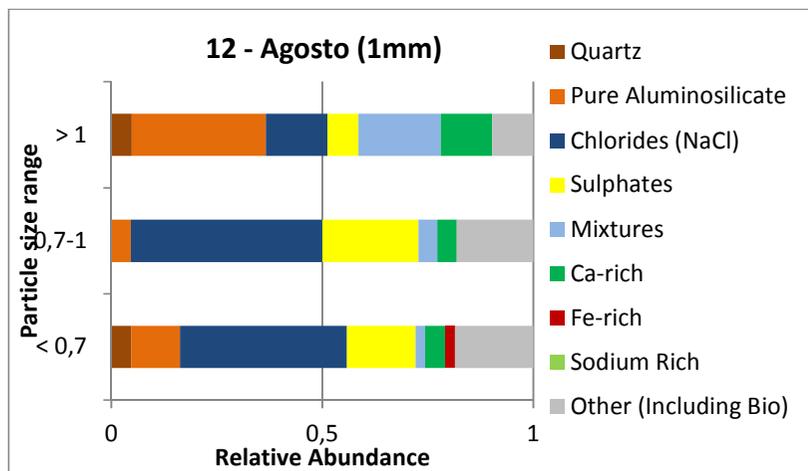
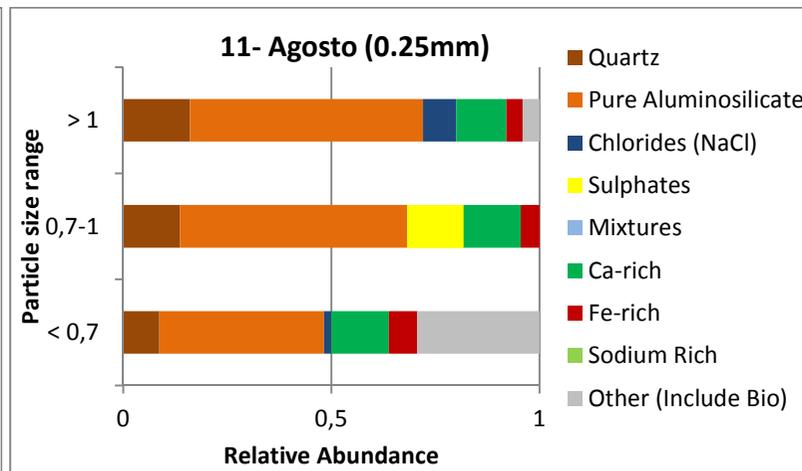
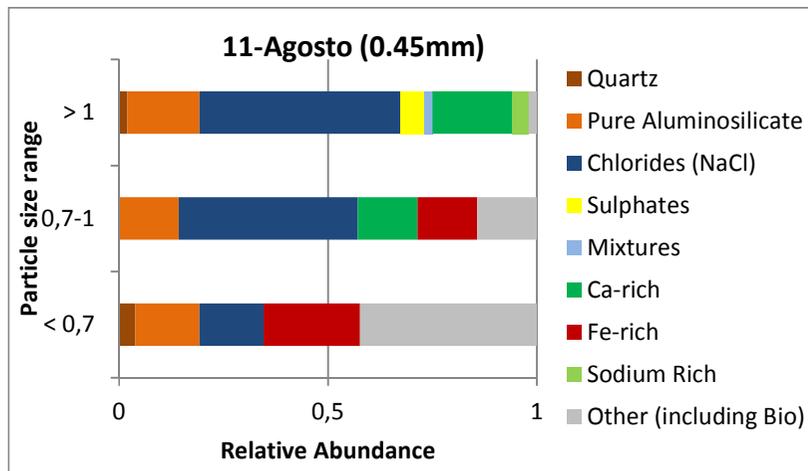
Composto	Massa Molar	Percentagem Pureza	Concentração (ppm)
Acenafteno	154.21	99.9	1000
Acenaftileno	152.19	99.7	2000
Antraceno	178.23	99.4	100.0
Benzo (a) antraceno	228.29	99.9	100.0
Benzo (a) pireno	252.31	99.9	100.1
Benzo (b) fluoranteno	252.31	99.9	100.0
Benzo (g, h, i) perileno	276.33	99.6	200.0
Benzo (k) fluoranteno	252.31	99.5	100.1
Criseno	228.29	99.9	99.9
Dibenzo (a, h) antraceno	278.35	99.9	206.7
Fluoranteno	202.25	99.5	100.2
Fluoreno	166.22	98.7	200.1
Indeno (1,2,3 -cd) pireno	276.33	99.9	100.0
Naftaleno	128.17	99.9	1032
Fenantreno	178.23	99.1	102.9
Pireno	202.25	96.6	102.7
1-metilnaftaleno	142.18	99.6	1000
2-metilnaftaleno	142.18	98.3	1000

ANEXO II

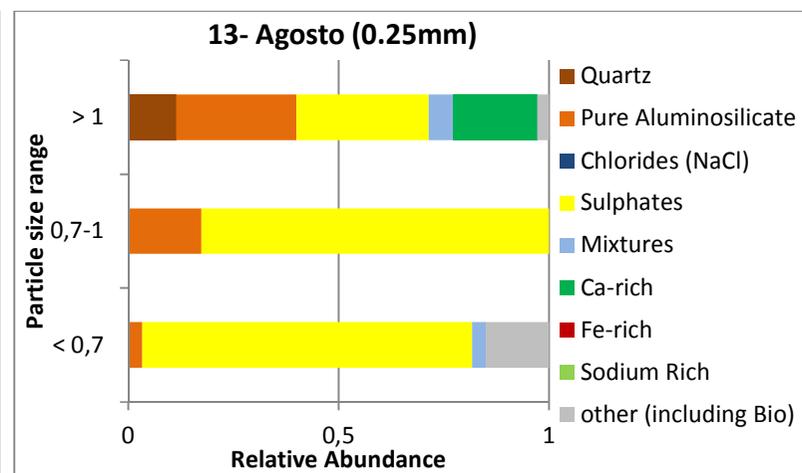
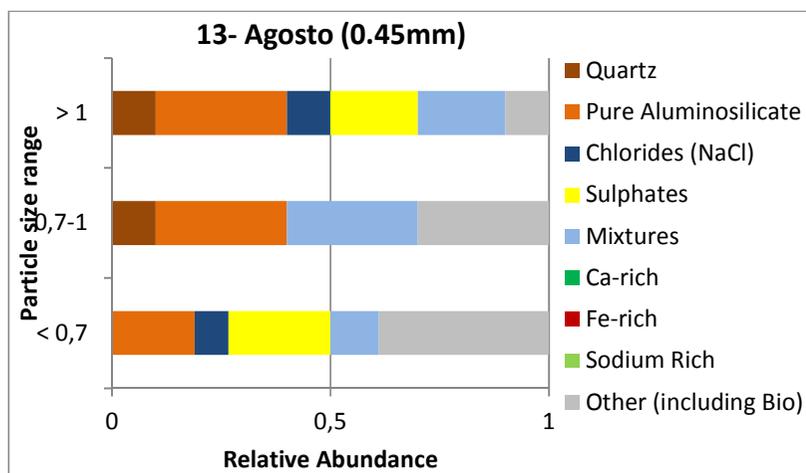
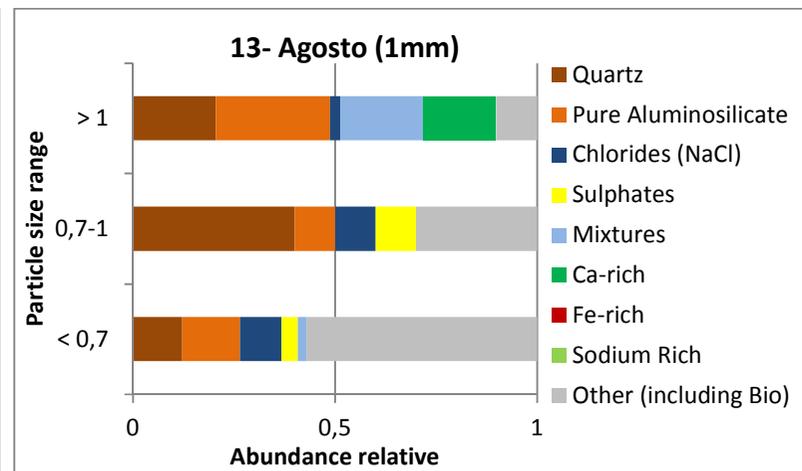
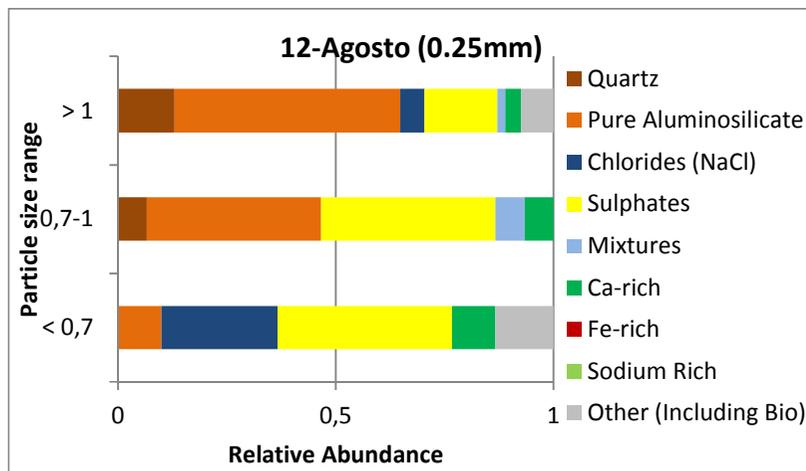
GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_01, EVT_02, EVT_03 E EVT_04, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



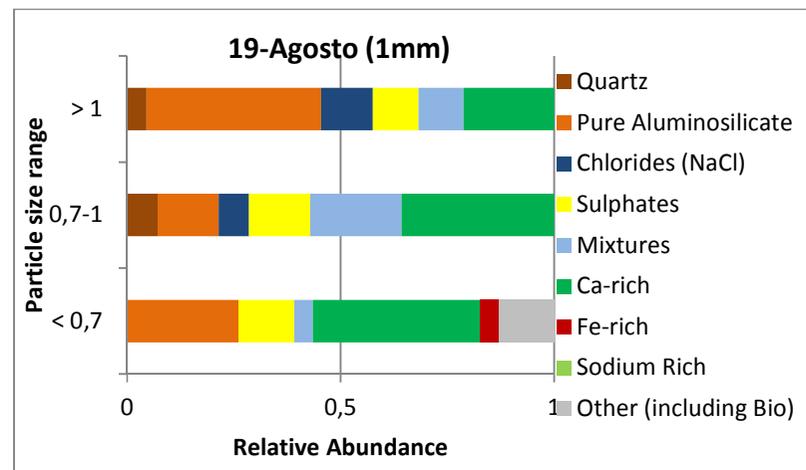
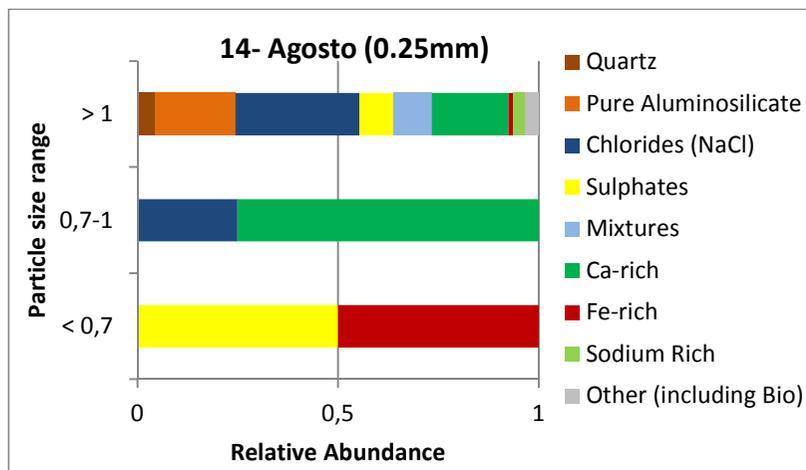
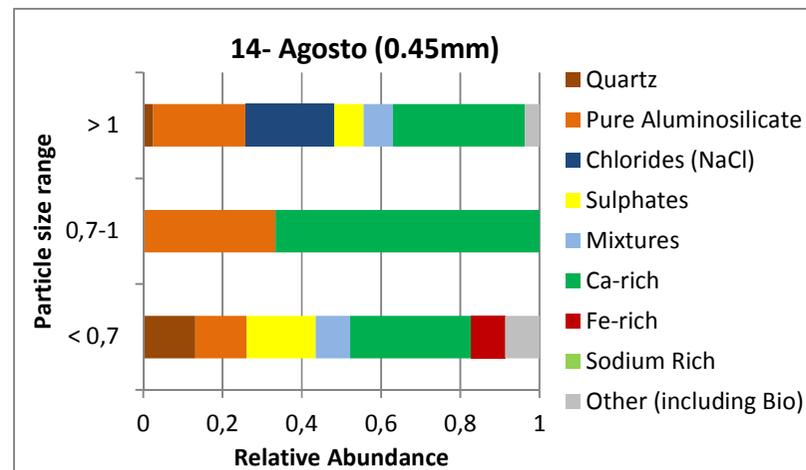
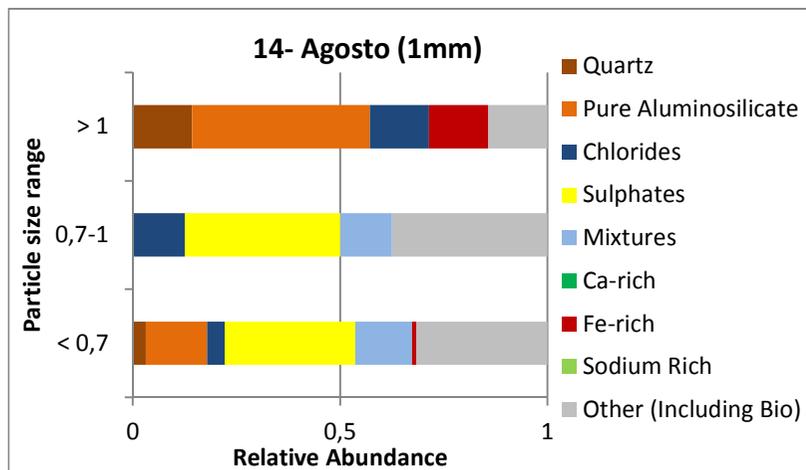
GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_05, EVT_06, EVT_07 E EVT_08, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



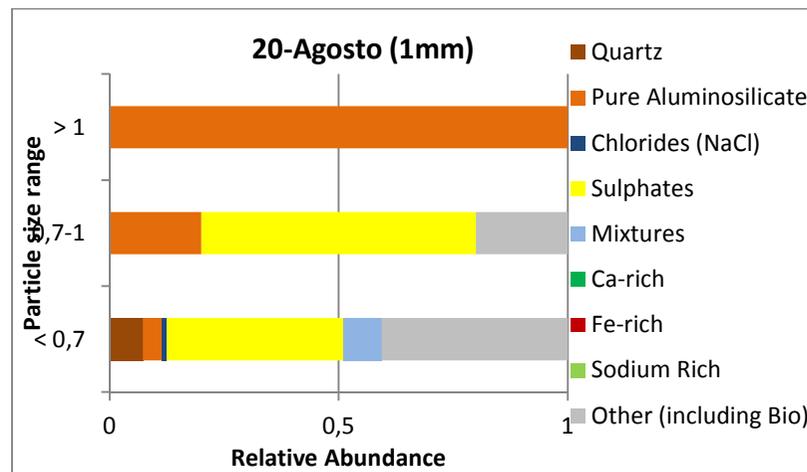
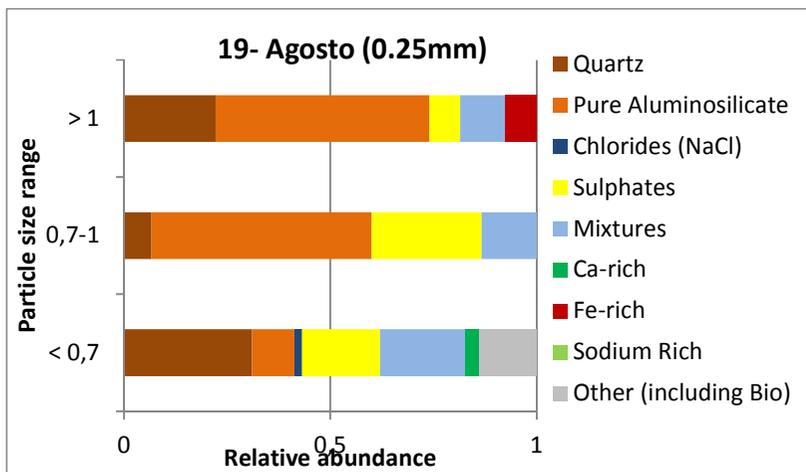
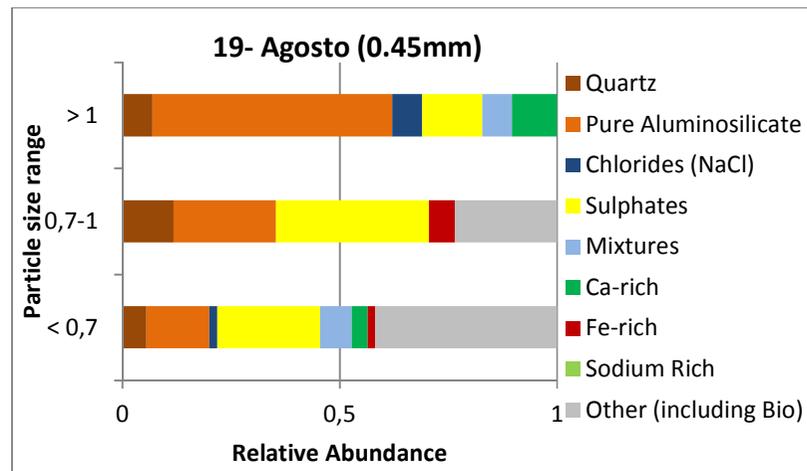
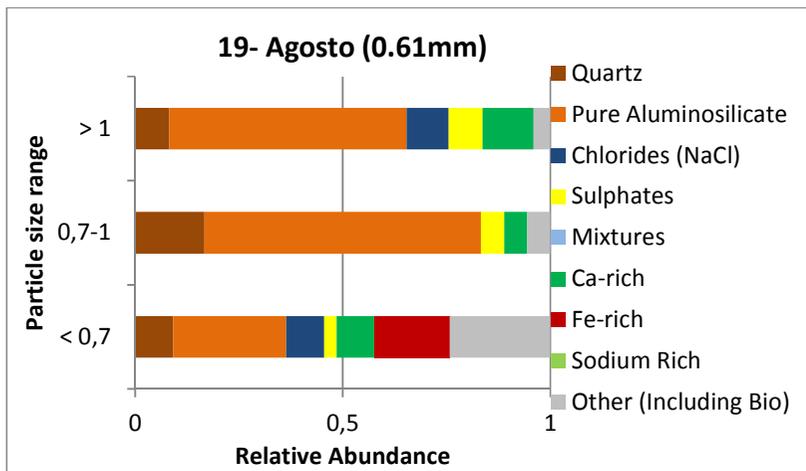
GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_09, EVT_10, EVT_11 E EVT_12, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



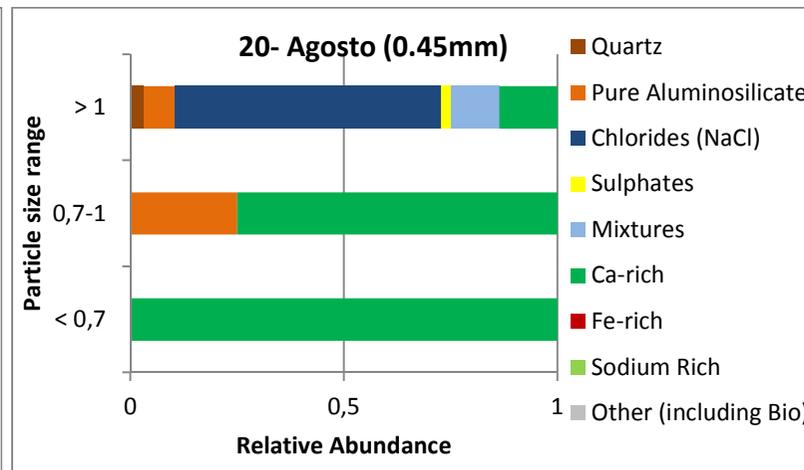
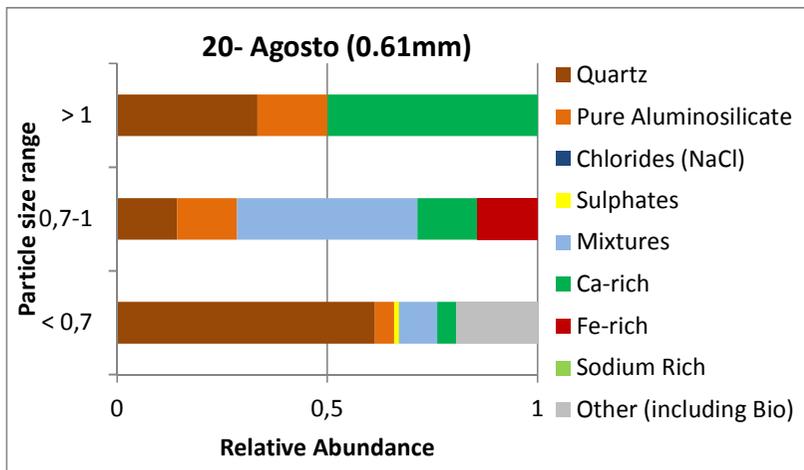
GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_13, EVT_14, EVT_15 E EVT_16, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_17, EVT_18, EVT_19 E EVT_20, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



GRÁFICOS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS EVT_21 E EVT_22, RELATIVOS À ÉPOCA DE VERÃO



ANEXO III

Tabela 2 – Áreas de Picos dos PAH's identificados nas amostras de aerossóis atmosféricos, extraídas pela técnica de ultrassons.

Composto	VERÃO					INVERNO				
	03-US	14_US	21_US	Média	Des. Pad	103_US	117US	128US	Média	Des.Pad
1 Naftaleno	3544	4541	2115	3400	1219,394	2359	2930	808	2032,333	1098,068
2 2-metil naftaleno	1666	2835	1314	1938,333	796,2313	1336	964	642	980,6667	347,3001
3 1-metil naftaleno	909	1604	906	1139,667	402,1273	745	823	617	728,3333	104,0064
4 Acenaftileno	8392	9767	7636	8598,333	1080,38	5972	6276	4417	5555	997,1896
5 Acenafteno	3516	3915	3015	3482	450,9623	4241	3821	2407	3489,667	960,8462
8 Antraceno	614	624	612	616,6667	6,429101	356	511	464	443,6667	79,47536
9 Fluoranteno	2632	2206	2269	2369	229,9326	1727	1246	1890	1621	334,8298
18 Indeno (1,2,3 cd-pireno)	813	620	1250	894,3333	322,7791	775	892	761	809,3333	71,93284

ANEXO IV

POSTERS:

- ✓ POSTER APRESENTADO NA CONFERÊNCIA EAC – *EUROPEAN AEROSOL CONFERENCE* (2012), REALIZADA EM GRANADA, ESPANHA
- ✓ POSTER APRESENTADO NA CONFERÊNCIA RICTA (2013), REALIZADA EM ÉVORA, PORTUGAL
- ✓ POSTER APRESENTADO NA CONFERÊNCIA EAC – *EUROPEAN AEROSOL CONFERENCE* (2013), REALIZADA EM PRAGA, REPÚBLICA CHECA
- ✓ POSTER APRESENTADO NA CONFERÊNCIA EAC – *EUROPEAN AEROSOL CONFERENCE* (2013), REALIZADA EM PRAGA, REPÚBLICA CHECA