

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

**Avaliação integrada da poluição por metais tóxicos na
cidade de Lisboa**

Doutoramento em Química
(Química Analítica)

Hugo Filipe Félix Antunes da Silva

Tese orientada por:

Prof. Doutor Manuel José de Matos
Doutora Cristina Maria Roque Ramiro de Oliveira

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

2015

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

Avaliação integrada da poluição por metais tóxicos na cidade de Lisboa

Hugo Filipe Félix Antunes da Silva

Tese orientada pelo Prof. Doutor Manuel José de Matos, Professor Coordenador no Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico de Lisboa e pela Doutora Cristina Maria Roque Ramiro de Oliveira, Investigadora Auxiliar na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, especialmente elaborada para a obtenção do grau de doutor em Química (Química Analítica).

2015

*Ao meu filho Guilherme e aos
meus pais...*

*“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu
tamanho original” Albert Einstein*

AGRADECIMENTOS

No percurso longo que culminou na elaboração desta dissertação o apoio, colaboração e dedicação de diversas pessoas foi essencial e imprescindível para me ajudar na realização deste trabalho. A todos desejo expressar o meu mais sincero agradecimento. De entre elas um realce especial para:

O Prof. Doutor Manuel Matos, orientador desta tese, responsável pela minha entrada no mundo da ciência e investigação, pelo entusiasmo e interesse pessoal que sinto relativo à química analítica e às questões ambientais. O seu gosto e pragmatismo face à ciência é para mim um exemplo que tento seguir. Agradeço pelos conhecimentos científicos valiosos que sempre fez questão de me proporcionar, e pela imensa compreensão, disponibilidade e dedicação manifestadas desde a primeira hora deste trabalho. Agradeço as lições de vida e de ciência que ao longo de mais de 15 anos de amizade foi partilhando e que foram sem dúvida fundamentais.

A Doutora Cristina Oliveira, por ter aceitado ser orientadora deste trabalho. Os seus conselhos científicos, o seu empenho, a sua disponibilidade foram importantes na elaboração desta tese. Agradeço ainda pela revisão crítica e paciente das diversas versões que o texto foi tendo. Por fim, e não menos importante, a sua boa disposição, amizade e a confiança (que senti) depositada em mim, foram vitais para a finalização desta dissertação.

O CTN (Campus Tecnológico e Nuclear), antigo ITN (Instituto Tecnológico Nuclear), na pessoa do Doutor Miguel Reis, pela facilidade de meios concedidos, pelos conhecimentos científicos transmitidos e pela preciosa ajuda para a realização dos ensaios em PIXE que apresento nesta tese. Também às Doutoradas Ana Taborda e Paula Chaves, agradeço a amizade e todos os conhecimentos que me transmitiram sobre esta técnica de análise.

O Doutor César Oliveira, à época na equipa do CESAM (Centro de Estudos do Ambiente e do Mar) da Universidade de Aveiro, pela ajuda na montagem dos equipamentos de amostragem de partículas do ar, por toda a sua simpatia e disponibilidade para o esclarecimento de qualquer dúvida.

A Área Departamental de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, pela dispensa parcial de serviço docente assim como por ter permitido que parte do trabalho experimental fosse realizada nos respectivos laboratórios.

Os colegas da ADEQ, pelo apoio, camaradagem e excelente ambiente de trabalho que proporcionam. Destaco o colega e amigo Nelson Silva pela preciosa e importante ajuda em algumas fases deste trabalho bem como pela extraordinária amizade, paciência e boa disposição que tantas vezes ajudou a ultrapassar momentos mais delicados.

O meu coordenador de secção, Prof. Doutor José Coelho, pelo incentivo moral e científico e pela confiança que sempre depositou em mim.

Um agradecimento especial ao nosso ex-aluno Andrei Sadovski, pela valiosa ajuda no processo de amostragem e tratamento da amostra, não esquecendo a sua valiosa amizade.

Queria também agradecer ao Noé Cruz e à Fátima Carriço pela total disponibilidade e facilidade que me facultaram na realização do processo de amostragem no local de fundo (Mira/Cavadas). Agradeço-lhes também a sua amizade.

Ao meu filho, Guilherme, por me ensinar a ver de novo a vida de uma forma simples, pura e verdadeira... pelo seu amor genuíno, sem cobrança...pelo seu olhar brilhante, pelo seu sorriso contagiante.

Aos meus pais, Fernando e Elizabete, por me terem sempre indicado o caminho sem impor os seus passos... porque é a cair que nos erguemos mais fortes... O seu apoio incondicional, amor e compreensão ajudaram-me a terminar mais uma etapa da minha vida, abrindo portas para um novo caminho.

Ao meu irmão, Nuno, por estar sempre presente nos bons e maus momentos da minha vida sem fazer julgamentos, pelo seu incentivo e verdadeira amizade.

À minha tia-avó, Helena, pela sua ajuda, preocupação e cuidado.

À minha cunhada, Rita, e sobrinha, Rita, pela amizade, carinho, e boa disposição.

Aos meus amigos aqui não mencionados, mas eles sabem quem são, pelos seus conselhos fundamentais no decorrer desta longa caminhada. O carinho, respeito e compreensão deram-me a energia que precisei nos momentos mais difíceis.

A todos o meu MUITO OBRIGADO

RESUMO

Os metais contaminantes do ambiente, como o chumbo, o cádmio, o níquel e o crómio, são considerados tóxicos, uma vez que, em termos gerais, não participam no processo metabólico dos organismos vivos tendo como resultado a sua bioacumulação. Nesse sentido, torna-se imperativo quantificar e monitorizar a sua presença nos mais diversos ecossistemas, com particular destaque para o ambiente urbano.

O principal objectivo deste trabalho foi estudar, de modo integrado, a poluição urbana por metais tóxicos (chumbo, crómio, cádmio e níquel) na cidade de Lisboa.

Para a monitorização dos teores de metais analisados foram escolhidas matrizes ambientais como as folhas de choupos (*Populus*), os solos, o ar, a água da chuva e o pó-de-estrada.

O estudo envolveu a recolha anual, durante o período de 2003 a 2011 entre os meses de Outubro e Novembro, de amostras de solos e folhas de choupo. A recolha de amostras de pó-de-estrada e de partículas no ar foi realizada durante os períodos de Junho e Julho de 2008 e Janeiro e Fevereiro de 2009 e por fim a água da chuva foi recolhida no ano de 2011, durante os dias 26 e 27 de Outubro.

Foram estudados diversos locais da cidade de Lisboa, escolhidos tendo em conta a sua topologia bem como as características habitacionais e de tráfego de cada um deles. Relativamente ao pó-de-estrada, água da chuva e partículas no ar, foram considerados dois pontos de recolha, junto às estações de Medição da Qualidade do Ar dos Olivais e da Avenida da Liberdade.

A determinação do teor, nas amostras estudadas, dos metais em análise foi realizada por Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite (GFAAS), tendo sido necessário proceder à optimização das condições do espectrómetro e da câmara de grafite para esse efeito.

Foi realizada uma caracterização prévia, das diferentes matrizes em análise, em termos de pH, condutividade eléctrica, humidade e teor de matéria orgânica.

Os métodos de digestão de folhas de choupo, solos e pó-de-estrada foram validados com materiais de referência certificados. No caso da água da chuva, procedeu-se à contaminação de filtros de membrana de polycarbonato com uma solução padrão para cada metal analisado, calculando-se, posteriormente, as suas taxas de recuperação. As calibrações foram validadas através de padrões de controlo das rectas, tendo sido determinados os limites de detecção e quantificação do método.

Os resultados obtidos foram sujeitos a diversos tratamentos como a análise de componentes principais (PCA) e de correlações. Foram também estimadas as incertezas

associadas aos teores de metais determinados, realizando-se de seguida uma análise integrada dos resultados.

Uma vez que em Lisboa são quase inexistentes pólos industriais, o tráfego automóvel revelou-se como a principal fonte antropogénica de poluição. Os resultados obtidos permitiram concluir que os locais mais poluídos são a Calçada de Carriche, o Marquês de Pombal e a 2ª Circular devido à existência de maior intensidade de tráfego; no caso do Marquês de Pombal e da Calçada de Carriche outro factor que poderá ter influenciado foi a topologia dos locais (em vale) dificultando a dispersão dos poluentes. A existência de um perfil de tráfego automóvel designado por “Stop and Go” promove uma maior exigência térmica e mecânica dos veículos e, conseqüentemente, uma maior libertação de poluentes (como os metais tóxicos) para o meio ambiente.

Palavras-chave: Poluição urbana, metais tóxicos, tráfego automóvel, matrizes ambientais, GFAAS.

ABSTRACT

The environmental contaminating metals, such as lead, cadmium, nickel and chromium present a public health problem taking into account the way they interact with the human organism. These metals are considered to be toxic since, in general, they do not take part in the living organisms' metabolic processes, thus resulting in their bioaccumulation. Therefore it is mandatory to monitor and quantify their presence of such metals in several ecosystems, in particular the urban environment.

The main goal of this work relied on the integrated study of urban pollution by toxic metals (lead, chromium, cadmium and nickel) in the city of Lisbon.

The monitorization of the studied metals was performed by using environmental matrices such as poplar leaves (*Populus*), soil, air, rain water and road dust.

During the studied period, from 2003 to 2011, soil and poplar leaves were sampled every year, between October and November. Road dust and atmospheric particulate matter samples were collected in 2008, between June and July, and in 2009, between January and February, while rain water was sampled only in October of 2011.

Several sites of the city were chosen for the present study, taking into consideration the local topology, housing profiles and traffic intensity.

Two sampling sites were chosen, located near Olivais and Avenida da Liberdade Air Quality Measuring Stations in order to study road dust, rain water and air particulate matter.

The determination of the studied metals content in all samples was performed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). The operating conditions of the spectrometer as well as the graphite furnace were optimized for each metal.

The analysed samples were previously characterized in terms of pH, conductivity, humidity and organic matter content.

The procedures considered for poplar leaves, soil and road dust digestion were validated using certified reference materials. Regarding rain water, the contamination of polycarbonate membranes used for samples filtration was performed using a standard solution of each metal and the corresponding recovery rates were evaluated. The calibrations were validated using quality control standards and the method's limits of detection and quantification were determined.

The obtained data were processed using several data treatment procedures such as Principal Components Analysis (PCA) and Correlation Analysis.

The uncertainties associated to the obtained metal concentrations were also estimated, followed by an integrated analysis of the results.

Since industrial activity is almost inexistent in the city of Lisbon, the main anthropogenic source of pollution relies on automobile (car) traffic.

The obtained results allowed one to conclude that Calçada de Carriche, Marquês de Pombal and 2ª Circular are the most polluted sites in Lisbon, mainly due to high traffic volume. On the other hand, Marquês de Pombal and Calçada de Carriche have a local valley shape topology, thus creating an additional limitation to pollutants dispersion, which may have significantly influenced the obtained results.

A “Stop and Go” car traffic profile, characteristic of the city, promotes higher mechanical and thermal demands of the vehicles, thus leading to a more intense release of pollutants (as toxic metals) to the environment.

Key words: Urban pollution, toxic metals, car traffic, environmental matrices, GFAAS.

Índice

Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xxi
Glossário de símbolos e abreviaturas	xxvii
Capítulo 1 – Introdução	
1.1. Atmosfera: estrutura e composição.....	2
1.2. Poluição atmosférica: principais poluentes e sua origem.....	5
1.2.1. Aerossóis.....	10
1.2.2. Metais tóxicos	25
1.2.2.1. Chumbo	31
1.2.2.2. Cádmio.....	35
1.2.2.3. Crómio	37
1.2.2.4. Níquel	39
1.3. Poluição urbana: uma perspectiva global.....	41
1.4. Matrizes ambientais	53
1.4.1. Solo: caracterização e composição	55
1.4.2. Folhas de choupo	62
1.4.3. Água da chuva.....	63
1.5. Enquadramento do trabalho de investigação	66
1.6. Objectivo do estudo: medidas integradas de poluição.....	70
Capítulo 2 – Amostragem	
2.1. Introdução	73
2.2. Factores limitantes da amostragem	74
2.3. Abordagens para a realização de planos de amostragem.....	75
2.4. Erros de amostragem	78
2.5. Tipos de amostras.....	79
2.6. Amostragem em diferentes matrizes.....	81
2.6.1. Solos	81
2.6.2. Folhas.....	82
2.6.3. Partículas no ar.....	83
2.6.4. Águas pluviais.....	88
Capítulo 3 – Técnicas Analíticas	
3.1. Introdução	91
3.2. Espectrometria de Absorção Atómica	91
3.2.1. Introdução.....	91
3.2.2. Análise quantitativa: Lei de Lambert-Beer	93
3.2.3. Componentes de um espectrómetro de Absorção Atómica.....	94
3.2.4. Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite.....	96
3.2.4.1. Introdução.....	96

3.2.4.2. Interferências e correcções	101
3.2.4.3. Modificadores químicos.....	104
3.2.5. Processo de análise.....	105
3.3. Emissão de raios-X Induzida por Protão - PIXE	107
3.3.1. Introdução.....	107
3.3.2. Princípios básicos da técnica de PIXE.....	109
3.3.3. Fontes de incerteza que afectam a técnica de PIXE	112
Capítulo 4 – Procedimentos Experimentais	
4.1. Introdução	115
4.2. Solos	115
4.2.1. Amostragem	115
4.2.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem.....	115
4.2.1.2. Procedimento de amostragem.....	117
4.2.2. Preparação das amostras	120
4.2.3. Caracterização dos solos recolhidos na cidade de Lisboa	123
4.2.3.1. Medição do pH dos solos.....	123
4.2.3.2. Medição da condutividade eléctrica dos solos	123
4.2.3.3. Humidade e matéria orgânica dos solos	124
4.2.4. Digestão ácida dos solos realizada com água-régia	124
4.2.4.1. Introdução.....	124
4.2.4.2. Procedimento de digestão ácida.....	126
4.2.5. Análise das amostras de solos por GFAAS	127
4.3. Folhas de choupo.....	136
4.3.1. Amostragem	136
4.3.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem.....	136
4.3.1.2. Procedimento de amostragem.....	136
4.3.2. Preparação das amostras	138
4.3.3. Caracterização das folhas de choupo recolhidas na cidade de Lisboa	140
4.3.3.1. Humidade	140
4.3.4. Digestão ácida das folhas de choupo	140
4.3.4.1. Procedimento de digestão ácida.....	140
4.3.5. Análise das amostras de folhas de choupo por GFAAS	142
4.4. Partículas no ar	145
4.4.1. Amostragem	145
4.4.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem.....	145
4.4.1.2. Procedimento de amostragem.....	146
4.4.2. Análise das amostras de aerossóis por PIXE	150
4.5. Águas da chuva	151
4.5.1. Amostragem	151

4.5.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem.....	151
4.5.1.2. Procedimento de amostragem.....	151
4.5.2. Caracterização das águas da chuva.....	153
4.5.2.1. Medição do pH das águas da chuva.....	153
4.5.2.2. Medição da condutividade eléctrica das águas da chuva.....	154
4.5.3. Preparação das amostras	154
4.5.4. Digestão ácida	154
4.5.4.1. Procedimento de digestão ácida.....	154
4.5.5. Análise das amostras das águas da chuva por GFAAS	155
4.6. Pó-de-estrada	158
4.6.1. Amostragem	158
4.6.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem.....	158
4.6.1.2. Procedimento de amostragem.....	158
4.6.2. Preparação das amostras	158
4.6.3. Digestão ácida	158
4.6.3.1. Procedimento de digestão ácida.....	158
4.6.4. Análise das amostras de pó-de-estrada por GFAAS.....	159
Capítulo 5 – Discussão de Resultados	
5.1. Introdução.....	163
5.2. Caracterização físico-química das matrizes analisadas	164
5.2.1. Solos	164
5.2.1.1. Grau de acidez ou alcalinidade dos solos	164
5.2.1.2. Condutividade eléctrica dos solos.....	166
5.2.1.3. Teor de humidade nos solos	168
5.2.1.4. Teor de matéria orgânica nos solos.....	169
5.2.2. Folhas de choupo	172
5.2.2.1. Teor de humidade nas folhas de choupo	172
5.2.3. Águas da chuva	173
5.2.3.1. Grau de acidez ou alcalinidade das águas da chuva.....	173
5.2.3.2. Condutividade eléctrica das águas da chuva	175
5.3. Quantificação de metais tóxicos nas folhas de choupo na cidade de Lisboa entre os anos de 2003 e 2011	176
5.3.1. Quantificação do teor de chumbo.....	176
5.3.2. Quantificação do teor de cádmio	179
5.3.3. Quantificação do teor de níquel.....	180
5.3.4. Quantificação do teor de crómio.....	182
5.3.5. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de folhas de choupo.....	184
5.4. Quantificação de metais tóxicos nos solos na cidade de Lisboa entre os anos de 2003 e 2011	185

5.4.1. Quantificação do teor de chumbo.....	185
5.4.2. Quantificação do teor de cádmio.....	187
5.4.3. Quantificação do teor de níquel.....	189
5.4.4. Quantificação do teor de crómio.....	191
5.4.5. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de solos.....	192
5.4.6. Teor de metais em profundidade na amostragem do ano de 2011.....	193
5.5. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) nas partículas do ar na cidade de Lisboa.....	195
5.6. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) no pó-de-estrada na cidade de Lisboa.....	198
5.6.1. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de pó-de-estrada.....	200
5.7. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) nas águas da chuva na cidade de Lisboa.....	201
5.7.1. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada nas amostras de água da chuva filtrada e nos filtros utilizados para filtrar as respectivas amostras.....	204
5.8. Dados meteorológicos entre os anos de 1988 e 2011 na cidade de Lisboa.....	205
Capítulo 6 – Análise integrada dos resultados	
6.1. Introdução.....	209
6.2. Variabilidade e complexidade dos dados em análise.....	209
6.3. Correlações entre os teores de metais nas folhas de choupo e nos solos.....	211
6.4. Aplicação da análise de componentes principais aos resultados.....	214
6.4.1. Análise global dos resultados através da PCA.....	214
6.4.2. Análise PCA às variáveis associadas à qualidade do ar em Lisboa.....	218
6.4.3. Análise PCA às variáveis associadas às condições meteorológicas em Lisboa.....	221
6.4.4. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nas folhas de choupo de Lisboa.....	222
6.4.5. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nos solos de Lisboa.....	224
6.4.6. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nos solos e folhas de choupo de Lisboa.....	226
6.5. Análise global dos resultados utilizando as variáveis seleccionadas.....	228
Capítulo 7 – Perspectivas futuras	239
Anexos	
Anexo 1 – Humidade e matéria orgânica.....	243
A.1.1. Cálculo da percentagem de humidade.....	243
A.1.2. Cálculo da percentagem de matéria orgânica.....	244
Anexo 2 – Parâmetros estatísticos utilizados para o cálculo do teor de metais tóxicos e suas incertezas, nas diversas matrizes ambientais utilizadas.....	245
A.2.1. Média aritmética, desvio padrão e desvio padrão relativo.....	245

A.2.2. Método dos mínimos quadrados	246
A.2.3. Grandezas utilizadas no cálculo dos parâmetros da recta, dos desvios padrão associados e do coeficiente de correlação	247
A.2.4. Cálculo dos parâmetros da recta, dos desvios padrão associados e do coeficiente de correlação	247
A.2.5. Cálculo da incerteza padrão combinada e da incerteza expandida.....	250
A.2.6. Propagação de erros	254
Anexo 3 – Limites de detecção e quantificação.....	257
A.3.1. Determinação dos limites de detecção e de quantificação para a técnica de GFAAS	257
A.3.2. Cálculo dos erros dos limites de detecção e de quantificação	259
Anexo 4 – Análise de Componentes Principais	261
A.4.1. PCA - uma ferramenta de análise multivariada	261
A.4.2. Etapas da análise de componentes principais.....	262
A.4.3. Condições da análise de componentes principais	263
Bibliografia.....	267

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Índice de Figuras

Capítulo 1 - Introdução

Figura 1.1 - Perfil de variação da temperatura com a altitude das cinco camadas da atmosfera	3
Figura 1.2 - Comparação dos diâmetros das partículas com as do fio de cabelo humano	12
Figura 1.3 - Teor médio diário de PM ₁₀ nos estados membros da UE no ano de 2011 .	19
Figura 1.4 - Teor médio diário de PM _{2.5} nos estados membros da UE no ano de 2011	20
Figura 1.5 - Gráficos da evolução dos teores de PM ₁₀ e PM _{2.5} no período de 2001 a 2011 e 2005 a 2010, respectivamente, nas estações da UE	20
Figura 1.6 - Concentração média anual de PM ₁₀ em 2010, baseada na média diária com percentagem de leituras válidas ≥ 75 %	21
Figura 1.7 - Concentração média anual de PM ₁₀ em 2011, baseada na média diária com percentagem de leituras válidas ≥ 75 %	22
Figura 1.8 - Concentração média anual de PM _{2.5} em 2010, baseada na média anual com percentagem de leituras válidas ≥ 75 %	22
Figura 1.9 - Concentração média anual de PM _{2.5} em 2011, baseada na média anual com percentagem de leituras válidas ≥ 75 %	23
Figura 1.10 - Emissões de PM _{2.5} e PM ₁₀ por sectores de actividades na União Europeia (UE-27)	23
Figura 1.11 - Evolução das emissões de PM _{2.5} e PM ₁₀ por sectores de actividade na União Europeia	24
Figura 1.12 - Contribuição média relativa de cada uma das fontes identificadas por PCA para a concentração de PM _{2.5} e PM _{2.5-10}	25
Figura 1.13 – Vias de ingestão de metais tóxicos pelo ser humano	27
Figura 1.14 – Ciclo de absorção dos metais tóxicos	28
Figura 1.15 – Emissões anuais de As, Cd, Hg, Ni e Pb nos países da EU-32, no período de 2002 a 2011	29
Figura 1.16 - Média anual de emissões de Pb no período de 2001 a 2010	30
Figura 1.17 – Anúncio para a exposição britânica em Copenhaga, em 1932	41
Figura 1.18 – Esquema da circulação dos poluentes na atmosfera	43
Figura 1.19 – Esquema de um desenvolvimento típico dos níveis de poluição do ar urbano	45
Figura 1.20 – Emissões europeias de dióxido de enxofre (SO ₂)	46
Figura 1.21 – Rede colaborativa do projecto Aphekom em 2009	49
Figura 1.22 – Concentração média de PM _{2.5} (µg/m ³) vs ganho médio previsto da expectativa de vida (em meses)	49
Figura 1.23 – Perfil típico do solo de um ambiente temperado	56
Figura 1.24 – Composição, média, típica de um solo mineral (horizonte A)	57
Figura 1.25 – Disponibilidade ambiental e biodisponibilidade de metais tóxicos nos solos	61
Figura 1.26 – Ciclo hidrológico terrestre	64

Figura 1.27 - Distribuição da água existente na Terra pelos vários compartimentos.....	64
Capítulo 2 – Amostragem	
Figura 2.1 – Etapas do plano de amostragem.....	76
Figura 2.2 – Modelo de amostragem probabilística: a) sistemático b) e c) aleatório	77
Figura 2.3 – Modelo de amostragem probabilística: a) sistemático em W b) aleatório X	77
Figura 2.4 – Modelo de amostragem probabilística em círculos concêntricos.....	77
Figura 2.5 – Principais tipos de abordagem de amostragem	78
Figura 2.6 – Principais tipos de amostras	79
Figura 2.7 - Classificação das amostras de acordo com o seu tamanho e proximidade com a amostra inicial	80
Figura 2.8 – Hi-Volume air sampler System - PM ₁₀	84
Figura 2.9 – a) Hi-Volume air sampler System PM ₁₀ (caudal de 68m ³ /h), b) Interior da cabeça do amostrador, c) região do PUF, d) suporte dos filtros.....	85
Figura 2.10 – Esquema do amostrador <i>Gent</i>	85
Figura 2.11 – Amostrador do tipo <i>Gent</i>	86
Figura 2.12 – Partisol-FRM Model 2000 Air Sampler	86
Figura 2.13 – Esquema do amostrador TEOM.....	87
Capítulo 3 – Técnicas Analíticas	
Figura 3.1 - Representação simplificada do posicionamento relativo dos sistemas instrumentais num espectrómetro de absorção atómica	94
Figura 3.2 - Representação de uma lâmpada de cátodo oco	95
Figura 3.3 – Representação de uma lâmpada de descarga sem eléctrodos.....	95
Figura 3.4 – Representação esquemática e fotografia de uma câmara de grafite Thermo Scientific™ Extended Lifetime Cuvettes (ELC)	97
Figura 3.5 – Representação esquemática do atomizador de câmara de grafite.....	97
Figura 3.6 – Representação do perfil de temperaturas utilizado na atomização do chumbo.....	100
Figura 3.7 – Pico de resposta do equipamento num programa de atomização para o chumbo.....	101
Figura 3.8 – Esquema simplificado do processo de emissão de raios-X pela colisão de partículas carregadas.	110
Figura 3.9 – Esquema do efeito do colimador na limitação dos raios-X que atingem o cristal do detector.	113
Capítulo 4 – Procedimentos Experimentais.....	
Figura 4.1 – Localização dos pontos de amostragem seleccionados de acordo com os critérios referidos: a) Lisboa, b) Mira (Cavadas)	116
Figura 4.2 – Locais de amostragem seleccionados em Lisboa: a) Belém, b) 2ª Circular, c) Calçada de Carriche, d) Marquês de Pombal, e) Cabo Ruivo (ISEL), f) Monsanto (Parque da Serafina).....	116
Figura 4.3 – Local de fundo Mira/Cavadas: a) Fotografia de satélite da localidade das Cavadas, b) fotografia do local de amostragem nas Cavadas	117
Figura 4.4 – Esquema representativo do plano de amostragem dos solos.	118

Figura 4.5 – As diferentes fases do processo de amostragem do solo, realizado na 2ª Circular	119
Figura 4.6 – Armazenamento e identificação <i>in loco</i> das amostras de solos recolhidas.....	119
Figura 4.7 – a) Processo de secagem do solo; b) Aspecto do solo depois do processo de secagem.....	120
Figura 4.8 – Resíduos retirados do solo a analisar (folhas, raízes, etc.).....	120
Figura 4.9 –Etapas do processo de peneiração: a) Peneiração controlada por computador, b) Fracção de solo com granulometria < 2.00mm, c) Fracção de solo com granulometria > 2.00 mm.....	121
Figura 4.10 a) e b) – Divisão, segundo a regra do quartil, de uma amostra de solo peneirado.....	122
Figura 4.11 – Moinho de bolas de ágata com almofariz e esferas de ágata.....	122
Figura 4.12 – Diagramas de Pourbaix, obtidos a 25 °C, para: a) Crómio, b) Chumbo, c) Níquel, d) Cádmio.....	126
Figura 4.13 – Posicionamento dos brancos e amostras no banho de areia, para realização da etapa de digestão ácida	127
Figura 4.14 – Diferentes etapas do procedimento de digestão ácida das amostras de solo.....	127
Figura 4.15 – Espectrómetro de Absorção Atómica com Forno de Grafite (GFAAS).....	128
Figura 4.16 – Evolução/optimização do sinal de absorvância (ordenadas) em função do tempo (s) representado nas abcissas, para um padrão de 2.5 µg/l em chumbo.....	129
Figura 4.17 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nos solos.....	132
Figura 4.18 – Plano inicial de amostragem para as folhas de choupo	136
Figura 4.19 – Plano de amostragem utilizado no processo de amostragem das folhas de choupo.....	137
Figura 4.20 – Exemplares de choupos (<i>Populus</i>) amostrados: a) 2ª Circular b) Calçada de Carriche	138
Figura 4.21 – Folhas de choupos amostradas: a) Antes da secagem b) Após secagem	139
Figura 4.22 – Preparação das folhas de choupo antes da secagem.....	139
Figura 4.23 – Trituração das folhas de choupo secas	140
Figura 4.24 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo	142
Figura 4.25 – Localização das estações de monitorização da Qualidade do Ar utilizadas para recolha das amostras de aerossóis.....	146
Figura 4.26 – Estações de monitorização da Qualidade do Ar: a) Olivais, b) Av. da Liberdade.....	146
Figura 4.27 – Esquema de montagem dos equipamentos usados na amostragem de partículas.....	147
Figura 4.28 – Estações de monitorização da Qualidade do Ar: a) Olivais, b) Av. da Liberdade. Equipamento de amostragem de partículas 1) Gent; 2) Hi-Volume air sampler system; 3) Amostrador de baixo volume.....	147

Figura 4.29 - a) Gent, com portafiltros, desmontado b) Portafiltros c) Portafiltro para membrana de 8.0 μm d) Portafiltro para membrana de 0.4 μm	148
Figura 4.30 – Filtros Nuclepore® a) novo e b) depois da amostragem	149
Figura 4.31 – Restante equipamento utilizado na amostragem de partículas: a) Medidores de caudal b) Medidor de volume de ar c) Bomba de vácuo a seco.	149
Figura 4.32 – Acelerador Van de Graaff de 2.5 MV, com três linhas experimentais que disponibiliza as técnicas de feixe de iões como o PIXE	150
Figura 4.33 – Amostragem da água da chuva na Avenida da Liberdade, no dia 26 de Outubro de 2011	152
Figura 4.34 – Amostragem da água da chuva nos Olivais, no dia 26 de Outubro de 2011	152
Figura 4.35 – Filtro depois de utilizado na filtração da água da chuva recolhida na Av. Liberdade.....	154
Figura 4.36 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nas águas da chuva	156
Figura 4.37 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente no pó-de-estrada	159
Capítulo 5 – Discussão de Resultados	
Figura 5.1 – Valores de pH dos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e 2011	165
Figura 5.2 – Valores de pH dos solos nas diferentes regiões de Portugal continental... ..	166
Figura 5.3 – Condutividade eléctrica nos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e de 2011	167
Figura 5.4 – Humidade, em percentagem, nos solos recolhidos nos anos de 2004 e de 2011 e valores de precipitação total (mm) nos mesmos anos, na cidade de Lisboa	168
Figura 5.5 – Percentagem de matéria orgânica nos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e de 2011	169
Figura 5.6 – Mapa do tipo de solos em Portugal segundo a FAO	172
Figura 5.7 – Variação do pH das águas da chuva com o tempo e respectivos desvios padrão	173
Figura 5.8 – Variação, no tempo, do pH das águas da chuva e respectiva linha de tendência	174
Figura 5.9 – Condutividade eléctrica das águas da chuva nos diferentes locais amostrados	175
Figura 5.10 – Teor de chumbo nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	176
Figura 5.11 – Teor de chumbo nas folhas de choupo, na zona do Marquês de Pombal, entre os anos de 1998 e 2011	178
Figura 5.12 – Teor de cádmio nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	179
Figura 5.13 – Teor de níquel nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	181
Figura 5.14 – Teor de crómio nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	182

Figura 5.15 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de crómio nas amostras de folhas de choupo	195
Figura 5.16 – Teor de chumbo nos solos, entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	186
Figura 5.17 – Teor de cádmio nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas	188
Figura 5.18 – Teor de níquel nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	189
Figura 5.19 – Teor de crómio nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	191
Figura 5.20 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de crómio nas amostras de solos.....	193
Figura 5.21 – Teores de cádmio, chumbo, níquel e crómio em diferentes profundidades (0 - 10 e 0 - 20 cm) na Calçada de Carriche (CC), 2ª Circular (2C) e Marquês de Pombal (MP).....	194
Figura 5.22 – Teores de crómio, níquel, cádmio e chumbo nas partículas do ar da cidade de Lisboa, durante a campanha de Verão (Junho e Julho de 2008).	196
Figura 5.23 – Teores de crómio, níquel, cádmio e chumbo nas partículas do ar da cidade de Lisboa, durante a campanha de Inverno (Janeiro e Fevereiro de 2009).....	196
Figura 5.24 – Teores de chumbo, cádmio, níquel e crómio no pó-de-estrada, na cidade de Lisboa, nos anos de 2008 e 2009.....	198
Figura 5.25 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de crómio nas amostras de pó-de-estrada	200
Figura 5.26 – Teores de cádmio, níquel, crómio e chumbo encontrados nas águas da chuva filtrada, no ano de 2011, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	201
Figura 5.27 – Teores de cádmio, níquel, crómio e chumbo encontrados nos filtros utilizados para filtrar as águas da chuva, no ano de 2011, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.....	201
Figura 5.28 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de cádmio presente nas águas da chuva	203
Figura 5.29 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para o cálculo da incerteza combinada associada ao teor de crómio encontrado no filtro utilizado para filtrar a água da chuva.	204
Figura 5.30 – Precipitação e humidade relativa na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011	205
Figura 5.31 – Intensidade média do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.....	206
Figura 5.32 – Direcção do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011 ...	207
Figura 5.33 – Predominância do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011	207
Figura 5.34 – Temperaturas média, máxima e mínima na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011	208

Capítulo 6 – Análise integrada dos resultados

Figura 6.1 – Correlações entre os teores de chumbo nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.....	211
Figura 6.2 – Correlações entre os teores de cádmio nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.....	212
Figura 6.3 – Correlações entre os teores de níquel nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.....	212
Figura 6.4 – Correlações entre os teores de crómio nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.....	213
Figura 6.5 – Correlações entre os teores médios de metal nas folhas de choupo e nos solos nos anos de 2003 e 2011.....	231
Figura 6.6 – Gráfico da dispersão dos componentes principais da análise de PCA.	234
Figura 6.7 – Condições climatéricas (médias anuais), teores médios de CO, PM ₁₀ e NO ₂ relativos à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo e teores médios anuais de Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados.....	236
 Anexo 2 – Parâmetros estatísticos utilizados para o cálculo do teor de metais tóxicos e suas incertezas, nas diversas matrizes ambientais utilizadas	
Figura A.2.1 – Intervalos de confiança e bandas de dispersão da recta de calibração .	249
Figura A.2.2 – Distribuição rectangular	252
Figura A.2.3 – Distribuição triangular.....	252
Figura A.2.4 – Diagrama de Ishikawa simplificado evidenciando as fontes de incerteza que contribuem para a incerteza da mensuranda.....	253
 Anexo 3 – Limites de detecção e quantificação	
Figura A.3.1 – Ilustração do limite de detecção.....	258
Figura A.3.2 – Esquematização do limite de detecção e de quantificação.....	259
 Anexo 4 – Análise de componentes principais	
Figura A.4.1 – Janela de especificação da estatística descritiva e dos coeficientes de correlação.....	264
Figura A.4.2 – Janela de escolha dos métodos de extracção dos factores.....	265
Figura A.4.3 – Janela de rotação de componentes principais	265

Índice de Tabelas

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1.1 – Composição química média da atmosfera, em relação ao ar seco, até uma altitude de 105 km	5
Tabela 1.2 – Principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos na saúde, no ambiente e no clima	7
Tabela 1.3 – Classificação de partícula: diâmetro, fonte, origem e área.....	11
Tabela 1.4 – Legislação Europeia para a regulação das emissões e concentrações de poluentes no ambiente.....	15
Tabela 1.5 – Transposição das directivas do direito Europeu para a Legislação Nacional para a qualidade do ar	16
Tabela 1.6 – Valores limite para PM ₁₀ , PM _{2.5} , NO ₂ , CO, SO ₂ , C ₆ H ₆ e Pb estabelecidos no DL102/2010	16
Tabela 1.7 – Valores alvo para Arsénio, Níquel, Benzo(a)pireno e Cádmio segundo do DL 102/2010.....	16
Tabela 1.8 – Valores limite propostos para o material particulado pela EPA em 2006 ..	17
Tabela 1.9 – Valores limite propostos pela OMS para as PM, O ₃ , NO ₂ , SO ₂ , CO, C ₆ H ₆ e BaP.....	17
Tabela 1.10 – Percentagem de população urbana, na UE, exposta a poluição do ar acima dos valores de referência da UE e da OMS (2009 – 2011)	18
Tabela 1.11 – Valores limite para a qualidade do ar e metas a atingir pela UE até 2015/2020 para PM ₁₀ e PM _{2.5}	19
Tabela 1.12 – Valores limite estabelecidos pela UE e valores da qualidade do ar da OMS para os principais metais tóxicos.....	29
Tabela 1.13 – Efeitos do chumbo no organismo humano	35
Tabela 1.14 – Concentrações típicas de cádmio presentes em diversas matrizes, em Portugal	37
Tabela 1.15 – Média anual de PM ₁₀ e PM _{2.5} nas cidades Portuguesas, nos anos de 2008 e 2011.....	50
Tabela 1.16 – Média anual de PM ₁₀ e PM _{2.5} em diferentes países	51
Tabela 1.17 – Classificação das partículas de solo segundo a escala de <i>Atterberg</i>	58
Tabela 1.18 – Concentração média estimada, em mg/l, dos metais presentes na litosfera.....	58
Tabela 1.19 – Concentração média estimada, em mg/l, dos elementos na crosta terrestre	59
Tabela 1.20 – Gama de concentração e valores das directrizes de regulamentação para alguns metais tóxicos no solo.....	62
Tabela 1.21 – Distribuição da água na Terra.....	63

Capítulo 4 – Procedimentos Experimentais

Tabela 4.1 – Critérios para a escolha dos locais de amostragem e sua ponderação.	116
Tabela 4.2 – Condições de funcionamento do espectrómetro de absorção atómica	130
Tabela 4.3 – Condições de funcionamento do forno de grafite	131

Tabela 4.4 – Parâmetros da curva de calibração para a determinação do teor de chumbo presente nos solos e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados.....	132
Tabela 4.5 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes nos solos e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados.....	133
Tabela 4.6 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise dos solos.....	134
Tabela 4.7 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 142 R em extracção com água-régia. .	135
Tabela 4.8 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise dos solos por GFAAS.....	135
Tabela 4.9 – Etapas da digestão ácida, em banho de areia, para as folhas de choupo.....	141
Tabela 4.10 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados	143
Tabela 4.11 – Parâmetros das curvas de calibração para determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes nas folhas de choupo e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados	143
Tabela 4.12 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise das folhas de choupo.....	144
Tabela 4.13 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 679	144
Tabela 4.14 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise das folhas de choupo por GFAAS.....	145
Tabela 4.15 – Volume de água da chuva recolhido para cada local de amostragem.....	153
Tabela 4.16 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente nas águas da chuva e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados.	156
Tabela 4.17 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes nas águas da chuva e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados.	156
Tabela 4.18 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise das águas da chuva	157
Tabela 4.19 – Taxas de recuperação dos filtros de membrana de policarbonato	157
Tabela 4.20 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise das águas da chuva por GFAAS.....	157
Tabela 4.21 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente no pó-de-estrada e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados	159
Tabela 4.22 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes no pó-de-estrada e respectivos desvios padrão (<i>s</i>) associados	160

Tabela 4.23 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise do pó-de-estrada	160
Tabela 4.24 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 723	161
Tabela 4.25 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise do pó-de-estrada por GFAAS.....	161
Capítulo 5 – Discussão de Resultados	
Tabela 5.1 – Valores médios de pH e respectivos desvios padrão obtidos para as várias amostras de solos no ano de 2011	164
Tabela 5.2 – Condutividade eléctrica média dos solos, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a 25 °C, e correspondentes desvios padrão, recolhidos em 2011 nos diferentes locais em estudo.	167
Tabela 5.3 – Classificação dos solos segundo o método de <i>Tiurin</i> (fraccionamento do húmus)	170
Tabela 5.4 – Percentagem de matéria orgânica nos solos amostrados	170
Tabela 5.5 – Nível de matéria orgânica nos horizontes dos solos.....	171
Tabela 5.6 – Percentagem de humidade nas folhas de choupo.....	173
Tabela 5.7 – Condutividade eléctrica média, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a 25 °C, e respectivos desvios padrão associados nas amostras de águas da chuva.	175
Tabela 5.8 – Teor de chumbo, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($k=2$, n.c. ~ 95 %).....	177
Tabela 5.9 – Teor de cádmio, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	179
Tabela 5.10 – Teor de níquel, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %)	181
Tabela 5.11 – Teor de crómio, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	183
Tabela 5.12 – Teor de chumbo, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	185
Tabela 5.13 – Teor de cádmio, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	188
Tabela 5.14 – Teor de níquel, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	190
Tabela 5.15 – Teor de crómio, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).	191
Tabela 5.16 – Teor dos metais nos solos de Lisboa, em profundidade e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %), no ano de 2011.....	194
Tabela 5.17 – Valores médios dos teores e correspondentes desvios padrão (s) para as espécies analisadas nas fracções $\text{PM}_{2.5}$ (fina) e $\text{PM}_{2.5-10}$ (grosseira) nos locais de amostragem da cidade Lisboa nas campanhas de Verão e Inverno	197

Tabela 5.18 – Teor de chumbo, cádmio, níquel e crómio no pó-de-estrada na cidade Lisboa em 2008 e 2009 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %)	198
Tabela 5.19 – Teores e correspondentes incertezas expandidas (K=2, n.c.~95 %) para o chumbo, o cádmio, o níquel e o crómio presentes nas águas da chuva filtradas, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas, no ano de 2011	202
Tabela 5.20 – Teores e correspondentes incertezas expandidas (K=2, n.c.~95 %), de chumbo, cádmio, níquel e crómio presentes nos filtros utilizados para filtrar as águas da chuva, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas, no ano de 2011	202
Capítulo 6 – Análise integrada dos resultados	
Tabela 6.1 – Codificação das variáveis utilizadas na análise de PCA	215
Tabela 6.2 – Variâncias dos dois componentes principais na PCA aplicada aos resultados globais	216
Tabela 6.3 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para PC ₁ e PC ₂	217
Tabela 6.4 – Variâncias dos quatro componentes principais na PCA aplicada aos resultados referentes à qualidade do ar em Lisboa	218
Tabela 6.5 – Resultados ordenados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados à qualidade do ar	219
Tabela 6.6 – Conjunto de variáveis representativas da qualidade do ar em Lisboa	220
Tabela 6.7 – Variâncias dos quatro componentes principais na segunda PCA aplicada aos resultados referentes à qualidade do ar em Lisboa	220
Tabela 6.8 – Variáveis associadas às Condições meteorológicas	221
Tabela 6.9 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para PC ₁ , PC ₂ , PC ₃	221
Tabela 6.10 – Variâncias dos três componentes principais na PCA aplicada aos resultados referentes condições meteorológicas em Lisboa	222
Tabela 6.11 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aplicada aos teores de metais nas folhas de choupo	223
Tabela 6.12 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nas folhas de choupo da cidade de Lisboa	224
Tabela 6.13 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aplicada aos teores de metais nos solos	225
Tabela 6.14 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nos solos da cidade de Lisboa	225
Tabela 6.15 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aplicada aos teores de metais nas folhas de choupo e nos solos	226
Tabela 6.16 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nas folhas de choupo e nos solos, da cidade de Lisboa	227
Tabela 6.17 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos, as variáveis correspondentes às condições climáticas e as variáveis relativas à qualidade do ar em Lisboa	229

Tabela 6.18 – Variâncias dos dois componentes principais na PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos, as variáveis correspondentes às condições climatéricas e as variáveis relativas à qualidade do ar em Lisboa	230
Tabela 6.19 – Novas variáveis obtidas da média de valores anuais das variáveis inicialmente existentes	230
Tabela 6.20 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados, as variáveis correspondentes às condições climatéricas e as variáveis relativas à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo	232
Tabela 6.21 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados, as variáveis correspondentes às condições climatéricas e as variáveis relativas à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo	233
Tabela 6.22 – Variâncias dos dois componentes principais na PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados.....	233
Tabela 6.23 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados..	234
Anexo 2 – Parâmetros estatísticos utilizados para o cálculo do teor de metais tóxicos e suas incertezas, nas diversas matrizes ambientais utilizadas	
Tabela A.2.1 – Contribuição da incerteza da balança para o cálculo da incerteza final	251
Tabela A.2.2 – Contribuição da incerteza dos balões e pipetas para o cálculo da incerteza final	251
Tabela A.2.3 – Expressões utilizadas no cálculo da propagação de erros de uma operação aritmética	255
Anexo 4 – Análise de componentes principais	
Tabela A.4.1 – Classificação segundo o teste de Kaiser-Meyer-Olkin	262

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Glossário de símbolos e abreviaturas

Símbolos

- A - absorvência ou absorvância
- s_x - incerteza padrão da interpolação
- a - coeficiente de absorvência
- $u_c(y)$ - incerteza padrão combinada de y
- ε - coeficiente de absorvência molar
- A - massa atômica do elemento
- c - concentração atômica da espécie absorvente
- m/z - razão massa/carga
- N - número total de átomos
- N_a - número de Avogrado
- Q - carga total que atravessa a amostra
- r^2 - coeficiente de determinação
- S - desvio padrão
- SW - sudoeste
- T - temperatura
- U - incerteza expandida
- V - velocidade de varrimento (variação do potencial em função do tempo)
- v/v - volume/volume
- W - oeste
- w/w - peso/peso (weight/weight)
- $\sigma_x(E_0)$ - secção de choque do elemento para produção de raios-X induzida por prótons de energia E_0
- $\Omega/4\pi$ - ângulo sólido do detector

Abreviaturas

- AAS - Atomic Absorption Spectrometry
- ACP/PCA - Análise de componentes principais/ Principal Component Analysis
- AEA/EEA - Agência Europeia do Ambiente / European Environment Agency
- APA - Agência Portuguesa do Ambiente
- AQG - Air Quality Guidelines
- AQMEII - Air Quality Model Evaluation International Initiative
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- BD- Banda dispersão
- BaP - Benzopireno
- CE - Carbono elementar
- CEN/TC - Comité Européen de Normalisation/Technical Committee
- CMP - Chemical Measurement Process
- CO - Carbono orgânico
- COV/VOC - Compostos orgânicos voláteis/ Volatile Organic Compunds
- COVNM - Compostos orgânicos voláteis não metânicos
- CRM - Certified Reference Material
- DAE - Diâmetro Aerodinâmico Equivalente
- ddp - Diferença de potencial
- DEHM- Danish Eulerian Hemispheric Model
- Dp - Diâmetro de partícula
- EAA - Espectrometria de Absorção Atómica
- EDL - Electric Discharge Lamps
- ELC - Extended Life Cuvette
- EPA - Environmental Protection Agency

- ETAAS - Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
- FAAS - Flame Atomic Absorption Spectrometry / Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- FAO - Food and Agriculture Organization
- GFAAS - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Espectrometria de Absorção Atômica com Câmara de Grafite
- HC - Hidrocarbonetos
- HCNM - Hidrocarbonetos não metânicos
- HPA/PAH - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos / Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- IC - Intervalo de confiança
- ICP-MS - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
- ILA - International Lead Association
- ILZSG - International Lead and Zinc Study Group
- INE - Instituto Nacional de Estatística
- IPCS - International Programme on Chemical Safety
- IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de quantificação
- LRTAP - Long-range transboundary air pollution
- MARPOL - Marine pollution
- NAAQ - National Ambient Air Quality
- NAAQS - National Ambient Air Quality Standard for Particulate Matter
- NJDEP - New Jersey Department of Environmental Protection
- MO - Matéria Orgânica
- OMS - Organização Mundial de Saúde
- p.a - pro-analysis*

- PC - Padrão de controlo
- PC_n - Principal Component (n)/ componente principal (n)
- PCA/MLRA - Principal Component Analysis / Multilinear Regression Analysis
- PIXE - Particle Induced X-ray Emission
- PM - Particulate matter
- PM₁₀ - Particulate matter ≤ 10 micrómetros
- PM_{2.5} - Particulate matter ≤ 2.5 micrómetros
- PM_{10-2.5} - Particulate matter (2.5 micrómetros - 10 micrómetros)
- PNUMA / UNEP - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente / United Nations Environment Programme
- PTS - Partículas Totais em Suspensão
- PVC - Polyvinyl Chloride
- RSD - Relative Standard Deviation
- SFU - Stacked Filter Unit
- TEOM - Tapered Element Oscillating Microbalance
- TERM - Transport and Environment Reporting Mechanism
- UE - União Europeia
- UV - Ultraviolet / ultravioleta

Capítulo 1

Introdução

Segundo o autor G.Tyler Miller, no seu livro “Living in the environment”, o nosso planeta pode ser comparado a um veículo espacial, que se desloca a 100 mil quilómetros por hora pelo espaço sideral, sem possibilidade de parar para ser reabastecido, mas dispendo de um eficiente sistema de aproveitamento dos seus recursos, existindo a bordo, ar, água e alimento suficientes para manter os seus passageiros (Miller, 2009).

1.1. Atmosfera: estrutura e composição

No final do século XVI, início do século XVII, surgiram os primeiros dados experimentais sobre a composição da atmosfera, através dos químicos Boyle e Davy, pois até então esta era considerada como uma entidade única ou como um dos quatro elementos básicos da natureza (Gomes, 2009).

A hipótese de que a Terra, ainda sem atmosfera, se formou a partir da acumulação de partículas sólidas relativamente frias, de tamanhos variados, procedentes da nuvem de gás e poeira que originou o sistema solar, é ainda hoje aceite. As reacções térmicas que possivelmente terão ocorrido no interior da Terra provocaram o aumento da temperatura terrestre, desencadeando reacções nas camadas superficiais, dando origem à atmosfera (Braga *et al.*, 2005). Os gases originados no interior da terra por essas reacções, atingiram a superfície através de vulcões, formando a atmosfera dita primitiva.

A Terra sem atmosfera seria um lugar hostil à vida, sujeito à radiação ultravioleta (UV) solar. Assim, a atmosfera tem um papel chave garantindo as condições ideais para a existência de vida na Terra.

Actualmente a atmosfera é definida como uma camada, relativamente fina, composta por uma mistura de gases, vapor de água e partículas, que envolve a Terra, por acção da gravidade, protegendo-a.

Existem diversas formas de descrever a estrutura da atmosfera. A classificação de acordo com o perfil de variação de temperatura com a altitude é a mais adequada do ponto de vista ambiental (Braga *et al.*, 2005). Na figura 1.1 pode ver-se o perfil de variação de temperatura com a altitude das cinco camadas da atmosfera (Levine *et al.*, 2006, Manahan, 2000). Estas são designadas por Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e Exosfera. As regiões de fronteira entre camadas são designadas por pausas, Tropopausa, Estratopausa, Mesopausa e Termopausa (Seinfeld e Pandis, 2006; Barry e Chorley, 2003).

A Troposfera é a camada inferior da atmosfera localizada entre a superfície terrestre e a Estratosfera, tendo como limite superior a Tropopausa. Corresponde a cerca de 80 % da massa atmosférica e apresenta uma espessura média entre os 10 km e os 12 km, dependendo da latitude e da estação do ano, atingindo no equador 16.5 km e nos pólos cerca de 8.5 km (Levine *et al.*, 2006; Braga *et al.*, 2005). É a camada mais instável da atmosfera, sendo nela que têm origem praticamente todas as massas de ar que caracterizam os fenómenos meteorológicos da Terra, fenómenos esses que condicionam a vida dos seres vivos na Terra.

Na Troposfera a temperatura diminui com a altitude, apresentando um gradiente térmico de aproximadamente 0.65 °C por cada 100 metros, sendo designado por gradiente vertical normal ou padrão. Na Tropopausa a temperatura ronda os - 60 °C.

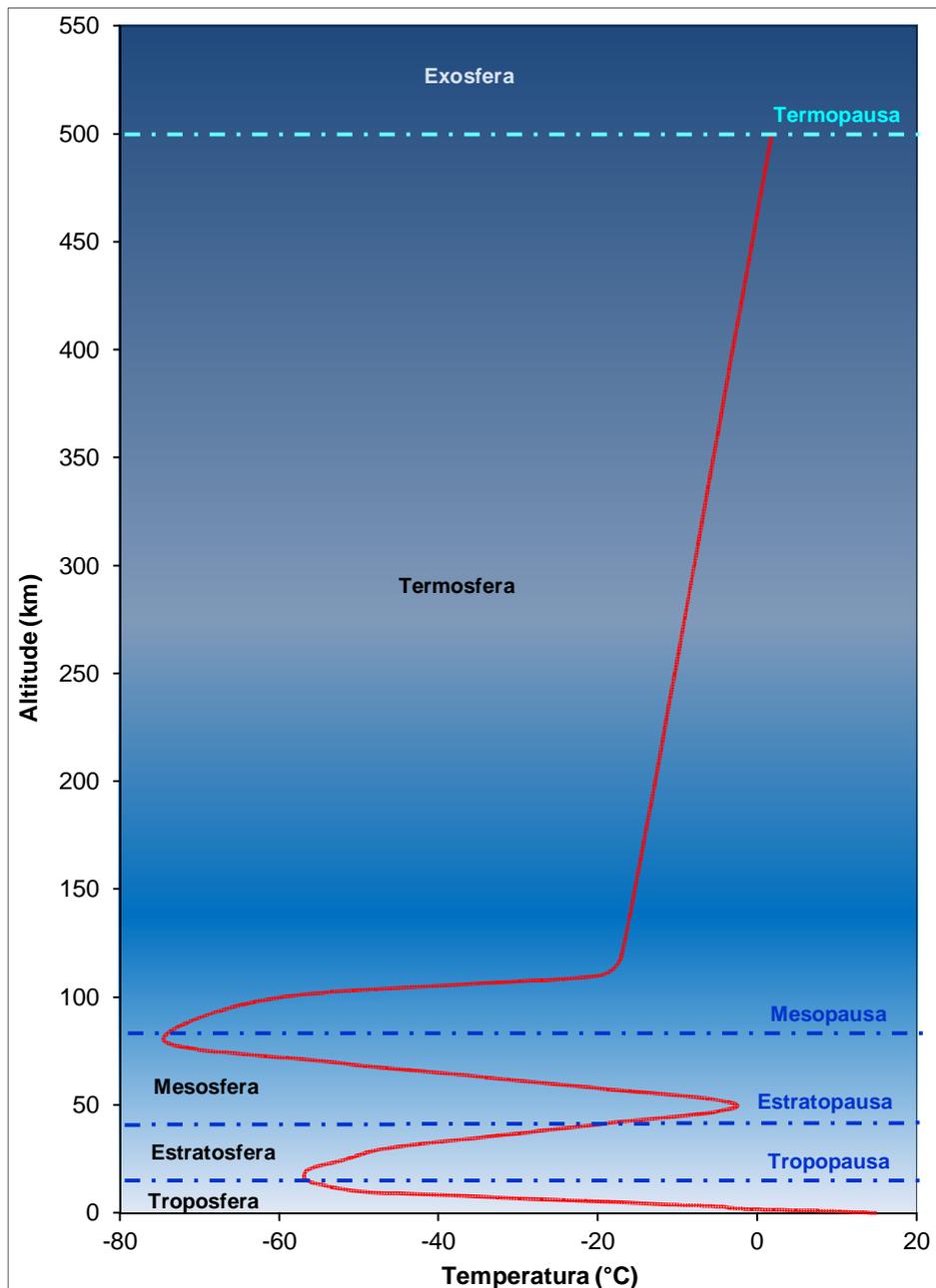


Figura 1.1 – Perfil de variação da temperatura com a altitude das cinco camadas da atmosfera.

A Estratosfera é uma camada muito importante do ponto de vista ambiental, pois é nela que se encontra a designada camada do ozono, que comporta cerca de 90 % do ozono atmosférico, que protege a Terra das radiações UV provenientes do Sol. Localizada aproximadamente entre os 10 - 15 e os 50 km (Levine *et al.*, 2006; Manahan, 2000), nela ocorre um aumento da temperatura com a altitude, devido à absorção de radiação UV. As nuvens são muito raras e o ozono atinge a sua concentração máxima entre os 20 e os 50 km de altitude.

A Troposfera e a Estratosfera representam, em conjunto, cerca de 99.8 % da massa total da atmosfera.

Após a Estratopausa, encontra-se a Mesosfera, entre os 40-50 km e os 80 km (Levine *et al.*, 2006; Manahan, 2000). Nesta ocorre um forte decréscimo térmico, registando-se a temperatura mais baixa da atmosfera, com aproximadamente - 100 °C. Esta descida deve-se, essencialmente, à baixa densidade do ar originando a escassez de elementos com capacidade de absorção da radiação solar.

A camada acima da Mesosfera é a Termosfera e entre estas duas camadas situa-se a Mesopausa. Na Termosfera a temperatura volta a aumentar. Nessa camada ocorre a absorção de radiação UV de elevada energia, que provoca a dissociação do oxigénio molecular e a formação de iões (Wallace, 2006; Seinfeld e Pandis, 2006; Barry e Chorley, 2003; Colls, 2002;). Por essa razão esta camada também é designada por Ionosfera, sendo de extrema importância para as telecomunicações porque, devido à sua composição, reflecte ondas de rádio até aproximadamente 30 MHz. A região da Termosfera situa-se entre os 80 e os 500 km (Levine *et al.*, 2006; Manahan, 2000).

Por fim encontra-se a Exosfera, a camada mais externa da atmosfera da Terra que começa acima dos 500 km (Levine *et al.*, 2006). É a última camada antes de se atingir o espaço interplanetário. A camada mais inferior da Exosfera é designada “nível crítico de escape”, onde a pressão atmosférica é muito baixa, uma vez que os átomos dos gases estão mais espaçados. Os gases atmosféricos, encontrados na Exosfera, são os mais leves, principalmente o hidrogénio, existindo também o hélio e o dióxido de carbono. É somente a partir da Exosfera que os átomos e moléculas dos gases atmosféricos conseguem escapar para o espaço. Nesta região, as temperaturas variam entre 1000 °C e 2000 °C durante o dia, chegando a - 300 °C, durante a noite.

A Troposfera é, de todas as camadas referidas, a de maior interesse no controlo da poluição considerando que é nesta que o ser humano vive, sendo também a camada receptora dos poluentes resultantes das actividades antropogénicas e naturais (Peavy *et al.*, 1986).

As primeiras análises definitivas da composição do ar foram realizadas em 1789 por Cavendish embora não incluíssem todos os gases raros e, em particular o árgon que apenas foi isolado em 1896 por Rayleigh e Ramsay (Gomes, 2009).

Na tabela 1.1 é apresentada a composição química média da atmosfera até uma altitude de 105 km, em relação ao ar seco.

Os constituintes maioritários da composição da atmosfera, N₂ e O₂, mantêm-se em proporções constantes até uma altitude de aproximadamente 105 km. Acima desta altitude a atmosfera, extremamente rarefeita, é constituída principalmente por azoto, oxigénio, hidrogénio e hélio.

Tabela 1.1 – Composição química média da atmosfera, em relação ao ar seco, até uma altitude de 105 km (Wallace *et al.*, 2006).

Componente	Concentração em volume
Azoto	78.08 %
Oxigénio	20.95 %
Árgon	0.93 %
Vapor de água ¹	0 – 5 %
Dióxido de Carbono ¹	380 ppm
Néon	18 ppm
Hélio	5 ppm
Metano ¹	1.75 ppm
Crípton	1.00 ppm
Hidrogénio	0.5 ppm
Protóxido de Azoto ¹	0.3 ppm
Ozono ¹	0 – 0.1 ppm

¹ – Gases com efeito de estufa

Apesar de não se encontrarem presentes na tabela 1.1, a atmosfera possui ainda partículas sólidas e líquidas. A proporção de água na atmosfera apresenta uma percentagem entre 0 e 5 % estando 75 % localizada abaixo dos 4 km (Levine *et al.*, 2006; Manahan, 2000). A sua presença na Troposfera vai diminuindo com a altitude. As nuvens são o resultado da condensação do vapor de água em pequenas gotículas ou cristais de gelo.

Relativamente às partículas sólidas e líquidas finamente divididas, com dimensões inferiores a 100 µm, mas tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas, dispersas num gás são designadas por aerossóis (Alves, 2005).

Do ponto de vista meteorológico, os aerossóis têm uma função importante na absorção de parte da radiação solar e terrestre e na formação de nuvens e respectiva precipitação, pois constituem núcleos à volta dos quais as gotículas de água se condensam (núcleos de condensação) (Andreae e Rosenfeld, 2008; Barry e Chorley, 2003).

1.2. Poluição atmosférica: principais poluentes e sua origem

Os seres humanos e o meio ambiente estão expostos a uma mistura complexa de poluentes atmosféricos emitidos a partir de várias fontes, desencadeando processos atmosféricos que podem criar novos poluentes. Muitos desses poluentes podem causar graves problemas de saúde e impacte sobre os ecossistemas.

Nos anos 60 e 70 do século XX a Europa passou por uma forte industrialização, e um extenso desflorestamento, o que afectou fortemente a qualidade do ar. No entanto, a

costa sul-ocidental da Europa, frequentemente submetida a massas de ar relativamente limpas, transportadas do Oceano Atlântico, é provavelmente a menos afectada pelas emissões antropogénicas do continente europeu (Duarte *et al.*, 2011; Pio *et al.*, 1991).

A poluição atmosférica é definida como a presença na atmosfera de um ou mais contaminantes, poluentes atmosféricos, em quantidades, com características ou com uma duração tal que alterem o meio natural (Arya, 1999). Mas o que é um poluente atmosférico? Poluente atmosférico define-se como substância introduzida, directa ou indirectamente, pelo Homem no ambiente, que exerce uma acção nociva sobre a vida humana, vegetal ou animal bem como para o clima global, provocando alteração das condições climáticas. Pode então generalizar-se que poluente é qualquer substância presente no ar que possa ter efeitos nocivos na saúde humana e ou no ambiente (Colls, 2002).

Os poluentes podem ser emitidos a partir de fontes naturais, tais como emissões vulcânicas, incêndios florestais, processos microbiológicos, etc., ou antropogénicas como indústria, transportes, produção de energia, entre outras.

As fontes poluidoras podem ainda ser classificadas como fontes móveis (tráfego rodoviário) ou fontes fixas (produção industrial, extracção mineral e produção agrícola). Nos grandes centros urbanos destacam-se como fontes de poluição atmosférica o tráfego rodoviário. Os veículos motorizados contribuem para o aumento da poluição com emissões de gases como os óxidos de azoto, monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos, metais tóxicos (chumbo, níquel, cádmio e cromo) e partículas. Na periferia dos grandes centros urbanos destacam-se as indústrias como fontes poluidoras da atmosfera. Estas são o que mais contribui para a emissão para a atmosfera de metais pesados (chumbo, mercúrio, cádmio), fumos e poeiras que se mantêm em suspensão no ar.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados de acordo com o seu estado físico e composição química. Estes podem ser gases ou partículas sólidas (poeiras, fumos, cristais de gelo) ou líquidas (gotas de água). São também classificados como poluentes primários, quando são emitidos directamente para a atmosfera, e secundários, se são produzidos na atmosfera por reacções fotoquímicas.

Relativamente à sua composição química, os poluentes podem ser classificados como orgânicos (os hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, álcoois) e inorgânicos (monóxido e dióxido de carbono, óxidos de azoto e enxofre, metais).

As partículas poluentes são constituídas por uma série de compostos, como ácidos, compostos orgânicos, metais e partículas do solo ou de poeiras, microorganismos e água.

Na tabela 1.2 encontram-se de uma forma sintetizada, os principais poluentes da atmosfera bem como os efeitos que eles provocam na saúde, no ambiente e no clima, mencionados no relatório de 2013 da Agência Europeia do Ambiente (AEA ou EEA, European Environment Agency) (EEA-Report, 2013). Os estudos dos seus efeitos na

população são um caso complexo devido à própria natureza dos aerossóis. Existem hoje diversos estudos epidemiológicos publicados evidenciando alguns dos efeitos dos aerossóis na saúde (Onishi *et al.*, 2012; Almeida *et al.*, 2007; Pöschl, 2005; Pope, 2000).

Tabela 1.2 – Principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos na saúde, no ambiente e no clima (adaptado de EEA - Report, 2013).

Poluente	Fontes	Efeitos na saúde	Efeitos no ambiente	Efeitos no clima
Partículas (PM)	Combustão (veículos, indústrias, domésticas)	Doenças cardiovasculares	Afecta os animais da mesma forma que afecta os humanos	Dependem do tamanho e composição das partículas: podem levar ao arrefecimento ou aquecimento do planeta.
	Processos industriais	Doenças respiratórias	Afecta o crescimento das plantas e poderá causar problemas no ecossistema	
	Condensação de outros poluentes	Arritmias		
	Extracção de minerais	Problemas no sistema nervoso central e no sistema reprodutor	Danos nos edifícios	Alteração dos padrões de precipitação
	Erosão eólica		Redução da visibilidade	
	Vulcanismo	Cancerígeno		
		Pode provocar morte prematura		
Ozono (O ₃)	Acção da luz solar sobre os hidrocarbonetos e óxidos de azoto, resultantes do processo de queima de combustíveis, principalmente por veículos (nota: contaminante Secundário, produzido durante a formação do Smog Fotoquímico)	Problemas pulmonares	Danifica a vegetação, afecta a reprodução e crescimento de plantas Diminuição do rendimento das culturas Alteração das estruturas dos ecossistemas Redução da biodiversidade e da absorção de CO ₂ por parte das plantas	Efeito de estufa que contribui para o aquecimento da atmosfera
		Asma		
		Pode provocar a morte prematura		
Óxidos de Azoto (NO e NOx)	Combustão (veículos e indústrias)	Problemas de fígado, baço e sanguíneos (NO ₂)	Acidificação e eutrofização dos solos e águas Alterações na diversidade de espécies Precursor de O ₃ e das PM, com efeitos ambientais associados a estes poluentes Danos em edifícios	Contribui para a formação de O ₃ e das PM, com efeitos climáticos associados
	Emissões da vegetação	Problemas pulmonares		
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Combustão (refinarias, centrais termoeléctricas, veículos a diesel)	Asma	Chuvas Ácidas: Contribuem para acidificação do solo e água superficial	Formação de partículas de sulfato
		Problemas pulmonares		
	Processos industriais	Inflamação das vias respiratórias	Causa prejuízo à vegetação local e perdas nos sistemas aquáticos e terrestres	Arrefecimento da atmosfera
		Dores de cabeça	Contribui para a formação de PM com todos os seus efeitos associados	
		Sensação de desconforto e ansiedade	Danos em edifícios	
Monóxido de carbono (CO)	Combustão (veículos) Indústria	Doenças cardiovasculares	Afecta os animais da mesma forma que afecta os humanos	Formação de gases com efeito de estufa como o CO ₂ e O ₃
		Problemas no sistema nervoso		
		Dores de cabeça, tonturas e fadiga		

Tabela 1.2 (cont.) – Principais poluentes atmosféricos e os seus efeitos na saúde, no ambiente e no clima (adaptado de EEA - Report, 2013).

Poluente	Fontes	Efeitos na saúde	Efeitos no ambiente	Efeitos no clima
Arsénio (As)	Industria (antropogénico)	Cancerígeno (Arsénio inorgânico)	Altamente tóxico para os organismos aquáticos, aves e animais terrestres	Sem efeitos específicos
		Problemas de fígado, rins e sanguíneos		
	Vulcanismo (natural)	Doenças cardiovasculares	Reduz o crescimento das plantas e produtividade das culturas	
		Problemas no sistema nervoso periférico	Bioacumulativo causando impactes negativos nos sistemas terrestre e aquáticos	
Cádmio (Cd)	Industria, Fertilizantes fosfatados	Cancerígenos (óxidos cádmio)	Tóxico para a vida aquática.	Sem efeitos específicos
	Tráfego automóvel	Problemas no sistema respiratório e reprodutor	Altamente persistente no ambiente e sujeito à bioacumulação	
Chumbo (Pb)	Gasolina com chumbo (usada até 1999)	Pode afectar quase todos os órgãos e sistemas, especialmente o sistema nervoso	Bioacumulativo causando impactes negativos nos sistemas terrestre e aquáticos	Sem efeitos específicos
	Incineração de resíduos	Parto prematuro	Mudanças na aparência ou comportamento	
	Tubagens de chumbo	Desenvolvimento de doenças mentais		
	Extracção de minérios	Inibição do crescimento		
Mercúrio (Hg)	Baterias	Problemas de fígado e rins.	Bioacumulativo causando impactes negativos nos sistemas terrestre e aquáticos	Sem efeitos específicos
	Indústria	Problemas no aparelho digestivo e no sistema respiratório.		
		Lesões neurológicas		
		Inibição do crescimento		
Níquel (Ni)	Indústria	Cancerígeno	Toxicidade aguda e crónica na vida aquática	Sem efeitos específicos
	Tráfego automóvel	Reacções alérgicas na pele		
			Afecta os sistemas respiratório e imunológico	
Benzeno (C ₆ H ₆) (COV – Compostos Orgânicos Voláteis)	Indústria	Cancerígeno	Bioacumulativo em especial em invertebrados.	Efeito de estufa contribuindo para o aquecimento da atmosfera
	Queima de combustíveis fósseis	Leucemia	Efeito tóxico e agudo na vida aquática.	
		Defeitos em nascimentos	Problemas no sistema reprodutor.	Contribui para a formação de O ₃
		Afecta o sistema nervoso e a produção normal do sangue	Origina danos nas culturas agrícolas e provoca a morte das plantas	
	Afecta o sistema imunitário.			
Benzopireno (BaP)		Cancerígeno	Tóxico para a vida aquática e aves	Sem efeitos específicos
		Irritação dos olhos, mucosa do nariz, garganta e brônquios	Bioacumulação em especial em invertebrados	

(* *Smog* fotoquímico é a poluição do ar, sobretudo em áreas urbanas, o termo *smog* resulta da junção dos termos em inglês "smoke" e "fog").

Segundo o último relatório do Sistema de Relatórios de Transportes e Ambiente (TERM, Transport and Environment Reporting Mechanism) da EEA que avalia o impacto ambiental dos transportes na Europa, *“pessoas que residem próximo de estradas movimentadas, na Europa, continuam a estar particularmente expostas a níveis excessivos de poluição atmosférica. Em 2010, 44 % das estações rodoviárias de controlo da qualidade do ar registaram níveis de dióxido de azoto (NO₂) nocivos, superiores aos limites legais, e os níveis de partículas (PM₁₀) ultrapassaram os limites em 33 % dessas estações. Estes poluentes podem afectar o sistema cardiovascular, os pulmões, o fígado, o baço e o sangue.”* Neste contexto não deixa de ser relevante e importante conhecer a dimensão e as características do parque automóvel. Em Portugal, nos anos de 2010 e 2011, estimava-se que o número de veículos automóveis (ligeiros e pesados) em circulação no país fosse na ordem dos 6.1 milhões (EEA-Report, 2012 b).

As partículas em suspensão no ar não afectam uniformemente todo o território Português. Segundo o relatório do estado do ambiente de 2013 da Agência Portuguesa do Ambiente, é no litoral onde ocorrem as maiores emissões de partículas inaláveis. Afectam principalmente Sines, Setúbal, Barreiro-Seixal, Lisboa, Estarreja, Porto, Maia, Figueira da Foz e Aveiro (APA, 2013), ou seja, as zonas onde há maior concentração urbana e onde se localizam as grandes unidades industriais.

Em 1999, o investigador Helmut Mayer contribuiu de um modo significativo para o estudo dos ciclos dos poluentes primários, como por exemplo o óxido de azoto (NO), demonstrando que os maiores valores se verificam no final de Novembro e Janeiro (Mayer, 1999). A concentração de NO não depende apenas das emissões, mas também das condições atmosféricas. Nos meses de verão (Junho e Julho) apresenta valores mais baixos devido à favorável movimentação de massas de ar atmosférico. Em contraste, o ciclo anual do NO₂ (dióxido de azoto) apresenta apenas uma ligeira variação, porque esta substância secundária é produzida, principalmente, através de reacções químicas.

É de referir que devido à elevada intensidade de tráfego automóvel durante a semana, os níveis de NO são superiores de segunda a sexta-feira quando comparados com os de fim-de-semana. O mesmo efeito é visível para o NO₂. Contudo as variações médias diurnas durante a semana são mais elevadas para o NO₂ pois este poluente tem um tempo de vida útil superior quando comparado com o NO (Mayer, 1999).

No caso do ozono (O₃), este é parcialmente produzido na troposfera inferior pela acção da radiação ultravioleta (UV) em substâncias precursoras de origem antropogénica. Por essa razão o O₃ e o O_x apresentam os teores mais elevados no verão (IPMA, 2015). Nos períodos de nebulosidade e no decorrer do inverno os níveis baixam substancialmente. Por fim, os ciclos diurnos de O₃ são sazonais e são fortemente influenciados pelo tráfego automóvel. Observa-se um máximo distinto no período da tarde causado pela formação

fotoquímica de O₃ (Mayer, 1999). Segundo o relatório anual de avaliação dos níveis de ozono no ar ambiente em Portugal (2010) a concentração máxima horária no período de excedência de ozono, em Lisboa, ocorre no período da tarde, entre as 14 h e as 16 h, com valores aproximadamente de 200 µg/m³ (APA, 2011).

1.2.1. Aerossóis

O termo aerossol foi criado por Schumauss em 1920, em que este considerava um aerossol como uma suspensão líquida estável de partículas sólidas (Alves, 2005; Renoux e Boulard, 1998). Desde então, aerossol é definido como um sistema bifásico, no qual as partículas sólidas e líquidas estão suspensas num gás. Tais suspensões são frequentemente designadas como aerocolóides, matéria particulada (MP ou PM, Particulate Matter) ou simplesmente partículas e incluem poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e sais com dimensões inferiores a 100 micrómetros.

Os aerossóis atmosféricos têm merecido especial atenção quer pela influência significativa no clima global e na química da atmosfera, quer pelos efeitos que podem ter na saúde humana (Koçak, 2009; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). A fracção inalável, com um diâmetro de partícula (D_p) entre os 3 e 10 µm, afecta o nariz, a faringe e a traqueia. A fracção torácica, fracção que passa pela laringe e entra no tórax (D_p = 1 – 3 µm), afecta os brônquios e os Bronquíolos. Por fim, a fracção dos alvéolos, constituídas pelas partículas finas com um D_p = 0.1 – 1 µm, vão afectar a zona dos alvéolos pulmonares.

Estes poluentes para além de interferirem em fenómenos naturais, intervêm igualmente em numerosos domínios industriais, incluindo as tecnologias de remoção de poeiras do ar e a climatização, sendo os seus efeitos considerados nas directrizes dos programas de higiene e segurança laborais. Assim, pelas suas influências negativas, tanto no Homem como no ambiente, é importante quantificar o seu teor na atmosfera, sendo as partículas um dos principais poluentes monitorizados nas redes de Qualidade do Ar do país.

Quanto à sua origem as partículas podem ser primárias se emitidas directamente para a atmosfera (como por exemplo erosão, vulcões, spray marinho) ou secundárias se produzidas como resultado das reacções químicas gás - gás ou gás -partícula, envolvendo os precursores de PM como SO₂, NO_x, NH₃ e os compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOC, Volatile Organic Compounds).

As partículas atmosféricas não possuem uma forma esférica, sendo descritas pelo Diâmetro Aerodinâmico Equivalente (DAE). Este é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g/cm³) que apresenta a mesma velocidade de sedimentação de uma partícula atmosférica, e é expresso em micrómetros (Seinfeld e Pandis, 2006; Gaffney e Marley, 2006; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

Na tabela 1.3, apresenta-se a classificação, geralmente utilizada, para o tamanho das partículas atmosféricas, indicando a fonte e a área de existência dessas partículas.

Tabela 1.3 – Classificação de partícula: diâmetro, fonte, origem e área (adaptado de Almeida *et al.*, 2006 a e b, 2007; Seinfeld e Pandis, 2006; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

Classificação de partículas		Fonte	Área
Grosseiras ($> 2.5 \mu\text{m}$)	Aerossóis gerados mecanicamente	Solos (poeiras), Oceanos (sal marinho), Plantas (Pólen), tráfego automóvel (queima de combustível, gases de escape)	Urbana, rural e marinha
	Nucleação (núcleos transitórios ou Aitken) ($0.01 - 0.08 \mu\text{m}$)	Fuligem, ácido sulfúrico, cristais bio - orgânicos	Urbana e industrial
Finas ($< 2.5 \mu\text{m}$)	Acumulação ($0.08 - 2 \mu\text{m}$)	Sulfato de amônio, compostos orgânicos e inorgânicos e carbono	Urbana, industrial e marinha
	Ultrafinas (< 0.01)	Vapores metálicos e carvão negro	Urbana e industrial

Os aerossóis podem ser classificados em função da sua dimensão. Existem várias classificações mas a mais comum é a que os divide em dois grandes grupos: finos e grosseiros. As partículas finas são as que apresentam dimensões entre $1 \mu\text{m}$ e $2.5 \mu\text{m}$ e as grosseiras possuem dimensões superiores a $2.5 \mu\text{m}$ (Seinfeld e Pandis, 2006; Fenger, 1999). As partículas com dimensões inferiores a 100 nm são designadas por partículas ultrafinas (Maynard e Kuempel, 2005), e formam-se a partir de reacções químicas. Estas são também vulgarmente denominadas por nanopartículas. Exemplos de aerossóis contendo nanopartículas são fumos metálicos (óxidos de zinco e de estanho) e as partículas de carvão negro (Maynard e Kuempel, 2005). Como a não existe uma definição fixa de diâmetro para as partículas ultrafinas, outros investigadores consideram que estas são classificadas como ultrafinas quando apresentam um diâmetro menor que 10 nm , isto é, $0.01 \mu\text{m}$ (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

As dimensões das partículas, segundo a nomenclatura internacional são designadas por PM_x , sendo x o diâmetro aerodinâmico, que pode ser igual ou inferior a $x \mu\text{m}$. A notação PM_{10} é utilizada para descrever partículas de 10 micrómetros ou menores, a notação $\text{PM}_{10-2.5}$ utiliza-se para as partículas com diâmetros aerodinâmicos compreendidos entre os 2.5 e os $10 \mu\text{m}$ e a notação $\text{PM}_{2.5}$ para partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a $2.5 \mu\text{m}$. Estas partículas são mais perigosas do que as PM_{10} porque são suficientemente pequenas para penetrar nos alvéolos pulmonares (100 vezes mais finas do que um cabelo humano) e passar para a corrente sanguínea provocando problemas respiratórios e cardiovasculares.

Na figura 1.2 mostra-se a comparação entre as dimensões de um fio de cabelo e as das partículas.

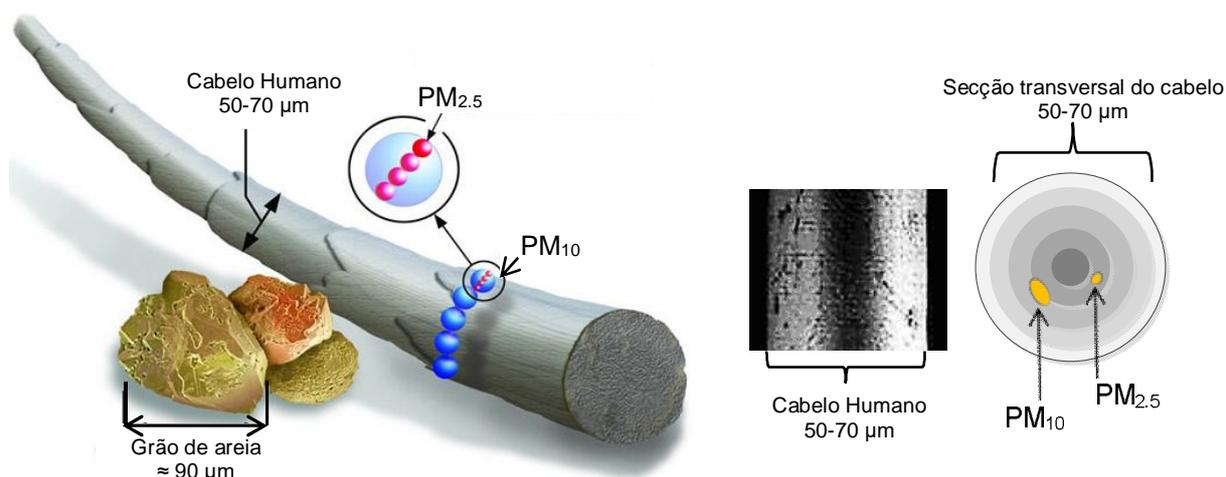


Figura 1.2 – Comparação dos diâmetros das partículas com as do fio de cabelo humano (adaptado de Kim, 2015; EEA-Report, 2013).

A caracterização química das partículas é um elemento importante para uma melhor identificação das suas fontes.

As partículas inaláveis (conjunto que engloba as partículas das fracções fina e grosseira menores que 10 µm) são constituídas por sulfatos, nitratos, amoníaco, material carbonoso, sais marinhos (NaCl), constituintes do solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros) e água. O material carbonoso é constituído pelas fracções de carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e carbonatos (CC) (Dumka, 2015).

O carbono elementar, também designado por carbono inorgânico, grafite ou carbono negro, é o produto da combustão incompleta de materiais combustíveis constituídos à base de carbono; as principais fontes de CE incluem a combustão de combustíveis fósseis, principalmente associada aos veículos automóveis a *diesel*, e a queima de biomassa. As emissões de carbono negro têm aumentado devido ao aumento dos veículos a *diesel* no mercado automóvel da União Europeia, sendo estes responsáveis por 88 % do total das emissões de carbono negro na UE (Almeida *et al.*, 2004).

O carbono orgânico pode ser libertado directamente para a atmosfera (carbono orgânico primário) ou por desenvolvimento *in-situ* de processos de condensação de produtos da oxidação de gases orgânicos que possuem baixa pressão de vapor, processos de adsorção na superfície de partículas ou processos de absorção em aerossóis líquidos (carbono orgânico secundário). Encontra-se predominantemente na fracção fina de PM; as principais classes de compostos de CO incluem os alcanos, alcenos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA ou PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). Os PAHs de origem antropogénica são os predominantes e os que têm maior incidência na poluição, embora existam PAHs de origem natural provenientes de actividade vulcânica e biossíntese (Alpendurada, 1996).

Analisando de forma isolada as fracções de partículas, os componentes principais da fracção fina incluem os iões sulfato, nitrato, amónio e compostos inorgânicos e orgânicos do carbono. Segundo Seinfeld e Pandis (2006) o aerossol carbonoso é dos principais componentes desta fracção. De acordo com Rogge *et al.* (1993) em atmosferas com elevado grau de poluição eles representam 20 a 40 % da massa total de partículas finas.

Em 1993, Nunes e Pio determinaram ainda que das áreas suburbanas e industrializadas, 80 % da massa carbonosa se encontra presente nas partículas finas.

A fracção grosseira é composta primariamente por materiais da crosta terrestre (óxidos do ferro, cálcio, silício e alumínio) e sal marinho (sódio e cloreto).

Em 2015, Dumka *et al.* referem que 20 a 70 % dos aerossóis atmosféricos são aerossóis carbonatados.

Em Portugal, a composição química dos aerossóis sofre uma grande influência do oceano, independentemente das características das massas de ar, devido à sua posição geográfica. As concentrações de alguns iões como Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , são mais elevadas junto das zonas costeiras portuguesas do que noutras regiões continentais europeias. Para espécies de origem antropogénica, tais como CO , SO_4^{2-} , NO_3^- , CE e NH_4^+ , Portugal apresenta concentrações idênticas às de outras áreas urbanas/industriais europeias (Putaud *et al.*, 2004).

A razão entre as concentrações de partículas finas e grosseiras tem sido usada para identificar fontes naturais e antropogénicas de partículas. O estudo publicado por Almeida *et al.* (2005), onde analisaram o material particulado da cidade de Lisboa, permitiu obter um conhecimento mais detalhado da composição química das partículas. Nesse estudo mostraram que o Pb e o Ni, entre outros, se encontram claramente em concentrações mais elevadas na fracção fina, indicando a proveniência provável deste composto de fontes antropogénicas. Já a fracção grosseira apresenta quantidades mais elevadas de Cl^- , Na^+ , Mg_2^+ , Al, Si, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, La, e Sn reflectindo contribuições do oceano e do solo. O NO_3^- é também encontrado em abundância na fracção de partículas grosseiras, em especial no período do verão devido à existência de temperaturas altas que despromovem a formação competitiva de partículas finas de nitrato de amónio.

Os solos, o mar, as erupções vulcânicas e os incêndios florestais são as fontes naturais das PM, as fontes antropogénicas são principalmente a actividade industrial e os veículos automóveis (Pascal *et al.*, 2013; Barry e Chorley, 2003). Estes últimos emitem partículas provenientes dos combustíveis, travões, pneus e da ressuspensão da poeira das estradas. Os veículos automóveis que utilizam a gasolina ou o *diesel* como combustível emitem para a atmosfera partículas que se encontram predominantemente na fracção fina do aerossol, ou seja, que são maioritariamente de tamanho inferior a $10\ \mu\text{m}$ (EEA-Report, 2013; Pascal *et al.*, 2013; Weckwerth, 2001). Nas zonas urbanas a poluição do ar resulta,

maioritariamente, do tráfego automóvel, que por sua vez emite para a atmosfera partículas de tamanho inferior a 10 µm. Assim, as partículas finas, como por exemplo PM_{2.5}, são os melhores indicadores de poluição urbana (Patinha *et al.*, 2015; Amato *et al.*, 2011).

Os tempos de residência dos aerossóis dependem também do seu tamanho. As partículas grosseiras têm um tempo de residência curto, já as finas e ultrafinas podem permanecer em suspensão na atmosfera dias, meses ou anos. Relativamente às partículas grosseiras, devido ao curto tempo de residência na atmosfera, a sua concentração e composição química são altamente dependentes da fonte emissora (Wallace, 2006; Seinfeld e Pandis, 2006).

Na atmosfera os aerossóis podem ser removidos, essencialmente, por dois mecanismos. Um deles está relacionado com fenómenos de precipitação, onde ocorre incorporação das partículas nas gotas de água – deposição húmida. Outro mecanismo de remoção, prende-se com o transporte convectivo, a difusão e adesão à superfície terrestre – deposição seca (Seinfeld e Pandis, 2006). À escala local, a deposição seca tem especial relevância devido aos efeitos na qualidade do ar, provocando danos na saúde e no património edificado (Pascal *et al.*, 2013; Pöschl, 2005).

Dentro da União Europeia, o sexto programa de Acção estabeleceu o desenvolvimento de uma estratégia temática sobre a poluição atmosférica com o objectivo de atingir níveis de qualidade do ar que não resultem em efeitos negativos para a saúde do Homem e para o meio ambiente. Em 2005, definiu-se uma nova estratégia temática, que traça objectivos específicos de longo prazo para melhorias em 2020 em relação à situação em 2000, especificamente a redução de 47 % na perda da expectativa de vida como resultado da exposição às PM, 10 % de redução na mortalidade por exposição ao O₃, 74 %, de redução no excesso de deposição ácida nas florestas, 39 % de redução nas áreas superficiais de água doce e por fim 43 % de redução nas áreas ou ecossistemas expostos à eutrofização (EEA-Report, 2013).

Para atingir esses objectivos, estimou-se que as emissões dos principais poluentes teriam de diminuir, substancialmente, no período entre 2000 e 2020, em especial uma redução de 82 % em SO₂, 60 % nas emissões de NO_x, 51 % nas emissões de COV, 27 % em NH₃, e 59 % em PM_{2.5} (EEA-Report, 2013).

Na tabela 1.4, apresenta-se a legislação em vigor para a Europa, referente às emissões e teores de poluentes no ambiente (EEA-Report, 2013).

Tabela 1.4 – Legislação Europeia para a regulação das emissões e concentrações de poluentes no ambiente (adaptada de EEA - Report, 2013).

Acção/Política	Poluentes		PM	O ₃	NO ₂ NO _x NH ₃	SO ₂ SO _x S	CO	Metais pesados	BaP / PAH	COVs
	Directivas: regulação da qualidade do ar ambiente	2008/50/EC		PM _{2.5} PM ₁₀	O ₃	NO ₂ NO _x	SO ₂	CO	Pb	-----
2004/107/EC								As, Cd, Hg, Ni	PAH BaP	
Directivas: regulação de emissão de poluentes do ar	2001/81/EC	(a)	(b)		NO _x NH ₃	SO ₂				COVNM
	2010/75/UE (emissões industriais/prevenção e controlo)	PM	(b)		NO _x NH ₃	SO ₂	CO	Cd,Ti,Hg, Sb,Cr,CO, Cu,Mn,Ni,V		COV
	98/70/EC emissões de veículos rodoviários	PM	(b)		NO _x		CO			HC, HCNM
	94/63/EC	(a)	(b)							COV
	2009/126/EC	(a)	(b)							COV
	1999/13/EC	(a)	(b)							COV
	1999/32/EC	(a)					S			
Directivas de regulação da qualidade do combustível	2003/17/EC	(a)	(b)			S		Pb	PAH	C ₆ H ₆ ,HC,CO V
Convenções Internacionais	MARPOL 73/78	PM	(b)		NO _x	SO _x				
	LRTAP	PM (a)	(b)		NO ₂ , NH ₃	SO ₂	CO	Cd, Hg, Pb	BaP	COVNM

- (a) As directivas e convenções que limitam as emissões de precursores de PM, como SO₂, NO_x, NH₃ e os COV, indirectamente visam reduzir as concentrações PM no ar ambiente.
 (b) As directivas e convenções que limitam as emissões de precursores de O₃, como NO_x, COV e CO, indirectamente visam reduzir as concentrações de O₃ na troposfera.

HC – Hidrocarbonetos; BaP – Benzopireno; COVNM – Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos; HCNM – Hidrocarbonetos Não Metânicos; COV - Compostos Orgânicos Voláteis; PAH – do inglês Polycyclic aromatic hydrocarbons.
 MARPOL - Marine Pollution Convention; LRTAP - Convention on Long-range Transboundary Air Pollution

Sendo Portugal um Estado Membro da União Europeia, o quadro legal nacional que actualmente regula a gestão da qualidade do ar passa pela transposição para o direito nacional das directivas referidas na tabela 1.4. Na tabela 1.5 está descrita essa transposição.

Tabela 1.5 – Transposição das directivas do direito Europeu para a Legislação Nacional para a qualidade do ar.

Direito Europeu	Direito Nacional
Directiva n.º 2008/50/CE de 21 de Maio	Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de Setembro
Directiva n.º 96/62/CE de 27 de Setembro	
Directiva n.º 99/30/CE de 22 de Abril	
Directiva n.º 2000/69/CE de 16 de Novembro	
Directiva n.º 2002/3/CE de 12 de Fevereiro	
Directiva n.º 2004/107/CE de 15 de Dezembro	

Os valores limite e alvo, segundo o Decreto-Lei n.º 102/2010, dos principais poluentes, são apresentados nas tabelas 1.6 e 1.7, respectivamente.

Tabela 1.6 – Valores limite para PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂, CO, SO₂, C₆H₆ e Pb estabelecidos no DL102/2010.

Poluente	Valor limite diário (µg/m ³)	Valor limite Anual (µg/m ³)	Valor limite Octa-horário ou horário
PM ₁₀	50 (35 excedências/ano civil)	40	-
PM _{2,5}	-	25 (em vigor desde 1 Janeiro 2015) 20 (até 1 Janeiro 2020)	-
NO ₂	200 (18 excedências /ano civil)	40	-
CO	-	-	10 mg/m ³ (octa-horario)
SO ₂	125 (3 excedências /ano civil)	-	350 µg/m ³ (horário) (24 excedências/ano civil)
C ₆ H ₆	-	5	-
Pb	-	0.5	-

Tabela 1.7 – Valores alvo para Arsénio, Níquel, Benzo(a)pireno e Cádmiio segundo do DL 102/2010.

Poluente	Diário ⁽¹⁾ (ng/m ³)
As	6
Ni	20
Benzo(a)pireno	1
Cd	5

(1) Média anual do teor total na fracção PM₁₀ calculada durante um ano civil.

A EPA (Environmental Protection Agency) apresentou em 1997, no documento National Ambient Air Quality Standard for Particulate Matter (NAAQS), os valores limite anuais e diários para as PM. O valor limite diário relativo a concentrações de PM_{2.5} foi revogado, estando actualmente em vigor o valor proposto em 2006. Na tabela 1.8 são apresentados os valores limite propostos (EPA, 2008).

Tabela 1.8 – Valores limite propostos para o material particulado pela EPA em 2006 (adaptado de EPA, 2008).

Poluente	Valor limite diário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor limite anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM ₁₀	150	50
PM _{2.5}	35	15

A Organização Mundial de Saúde (OMS) aprovou os valores limite para matéria particulada, ozono, dióxido de azoto, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, benzeno (C₆H₆) e benzopireno (BaP) e tornou-os públicos pela primeira vez no documento Air Quality Guidelines em 2005 (OMS, 2006). Os valores limite actualizados são apresentados na tabela 1.9.

Tabela 1.9 – Valores limite propostos pela OMS para as PM, O₃, NO₂, SO₂, CO, C₆H₆ e BaP (adaptada de EEA - Report, 2013).

Poluente	Valor limite anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor limite diário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor limite Octa-Horário	Valor limite horário	Valor limite 10 minutos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM ₁₀	20	50	-	-	-
PM _{2.5}	10	25	-	-	-
O ₃	-	-	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	-
NO ₂	40	-	-	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
SO ₂	-	20	-	-	500
CO	-	-	10 mg/m^3	30 mg/m^3	-
C ₆ H ₆	-	-	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	-
BaP	-	-	1 ng/m^3	-	-

Apesar da maior parte dos poluentes do ar terem diminuído na Europa entre o período de 2009 e 2011, resultado da aplicação das directivas, e a qualidade do ar ter melhorado, a percentagem de população urbana exposta a esses poluentes, nesse mesmo período, é ainda considerável, como se pode ver na tabela 1.10.

Tabela 1.10 – Percentagem de população urbana, na UE, exposta a poluição do ar acima dos valores de referência da UE e da OMS (2009 – 2011) (adaptado de EEA- Report, 2013).

Poluente	Valor de referência da EU ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimativa da exposição (%)	Valor de referência da OMS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimativa da exposição (%)
PM _{2.5}	20/ano*	20-31	10/ano	91-96
PM ₁₀	50/dia	22-33	20/ano	85-88
O ₃	120/8h	14-18	100/8h	97-98
NO ₂	40/ano	5-13	40/ano	5-13
BaP	(1 ng/m ³)/ano	22-21	(0.12 ng/m ³)/ano	76-94
SO ₂	125/dia	< 1	20/dia	46-54
CO	(10 mg/m ³)/8h	< 2	(10 mg/m ³)/8h	< 2
Pb	0.5/ano	< 1	0.5/ano	< 1
C ₆ H ₆	5/ano	< 1	1.7/ano	12-13

O código de cor da exposição estima a fracção da população urbana exposta a concentrações acima dos níveis de referência:

< 5 %	5-50 %	50-75 %	> 75 %
-------	--------	---------	--------

*para ser cumprido a partir de 1 de Janeiro de 2020

Na tabela 1.10 os poluentes são ordenados em termos de risco relativo de danos à saúde (mais alto no topo). Esta estimativa de poluição do ar na UE refere-se a um período de três anos (2009 - 2011) e inclui variações referentes às condições de estado do tempo, como a dispersão, que variam de ano para ano. Os níveis de referência incluem os limites da UE (ou valores alvo) e os valores guia da OMS.

Para alguns poluentes a legislação da UE permite um número limitado de excedências. Esse aspecto é considerado na compilação de exposição em relação ao limite de qualidade do ar da UE e valores-alvo. A comparação é feita para o limite da UE, mais rigoroso, ou valores-alvo definidos para a protecção da saúde humana. Para a PM₁₀, segundo as normas da UE, o valor mais rigoroso é a concentração média no período de 24 h. No caso das PM_{2.5}, segundo as normas da UE, o valor mais rigoroso é o valor indicativo de limite anual de 2020 (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A União Europeia estabeleceu o valor limite para a qualidade do ar e as metas a atingir até 2015/2020 para o caso das PM₁₀ e PM_{2.5}, estando descritos na tabela 1.11.

Dados do último relatório da qualidade do ar a nível da União Europeia, mostram que nos últimos 9 anos (2002 a 2011) as emissões médias de PM têm vindo a diminuir gradualmente, tendo sido registada nestes anos uma diminuição de 14 % nas PM₁₀ e 16 % nas PM_{2.5}. A redução no mesmo período para a Europa dos 32 (EEA-32) foi de 9 % para PM₁₀ e 16 % para PM_{2.5} (EEA Report, 2013). Contudo, no ano de 2011, o valor diário de PM₁₀ excedeu o valor limite em 43 % nas estações de tráfego, 38 % nas estações urbanas, 26 % nas industriais e 15 % nas rurais. Relativamente ao valor médio diário de PM_{2.5}, no ano

de 2011, este excedeu o valor limite em 18 % nas estações de tráfego, 18 % nas urbanas, 7 % nas industriais e 5 % nas rurais.

Tabela 1.11 – Valores limite para a qualidade do ar e metas a atingir pela UE até 2015/2020 para PM₁₀ e PM_{2.5} (adaptado de EEA - Report, 2013).

PM	Período médio	Valor (µg/m ³)	Comentários
PM ₁₀ , valor limite	1 dia	50	Não deve ser excedida em mais de 35 dias por ano. Em vigor desde 1 Janeiro de 2005
PM ₁₀ , valor limite	ano	40	Em vigor desde 1 Janeiro de 2005
PM _{2.5} , valor alvo	ano	25	Em vigor desde 1 Janeiro de 2010
PM _{2.5} , valor limite	ano	25	Em vigor desde 1 Janeiro de 2015
PM _{2.5} , valor limite	ano	20	Para ser cumprido a partir de 1 Janeiro de 2020
PM _{2.5} , valor obrigatório de exposição ^(a)		20	1 Janeiro de 2015
PM _{2.5} , meta de redução de exposição ^(a)	0-20 % de redução na exposição (dependendo do indicador de exposição, na média do ano de referência) a ser cumprido até 2020.		

^(a) Com base numa média de três anos de medições de concentração em zonas urbanas de fundo, e de aglomerações populacionais, em todo o território dos estados membros.

Países como a Itália, República Checa, Eslováquia, Polónia e Bulgária são os que contribuíram com as maiores emissões de partículas no ano de 2011, de acordo com os gráficos das figuras 1.3 e 1.4 (EEA Report, 2013). Os valores correspondem à média diária de partículas (PM₁₀ e PM_{2.5}, respectivamente) presentes em todo o tipo de estações de medição da qualidade do ar dos países da UE. Nos gráficos estão também representados os valores limite diário, segundo a OMS, para as PM₁₀ e PM_{2.5}, sendo este de 50 e 25 µg/m³, respectivamente.

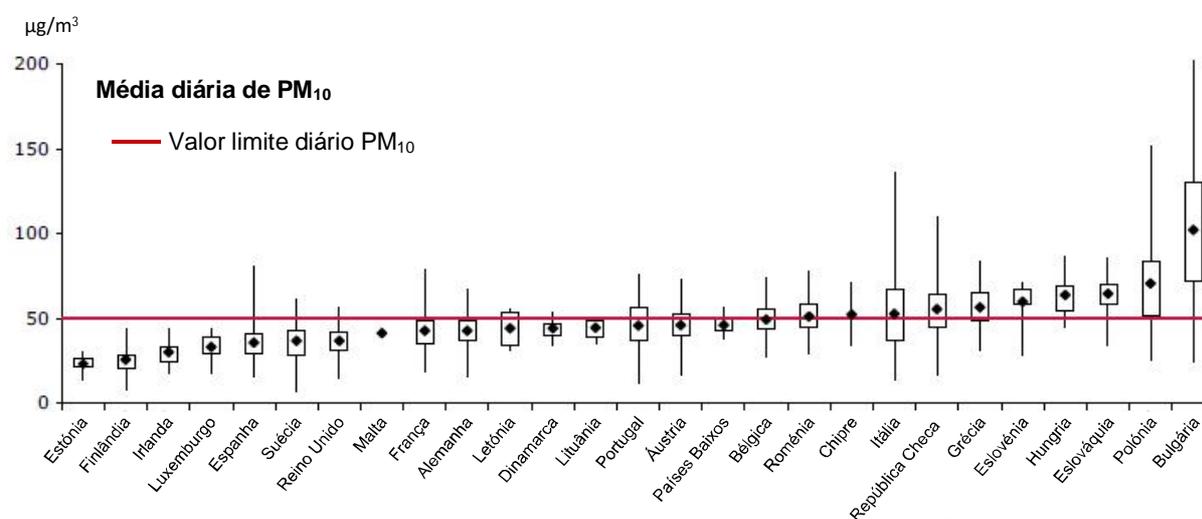


Figura 1.3 – Teor médio diário de PM₁₀ nos estados membros da UE no ano de 2011 (adaptado de EEA - Report, 2013).

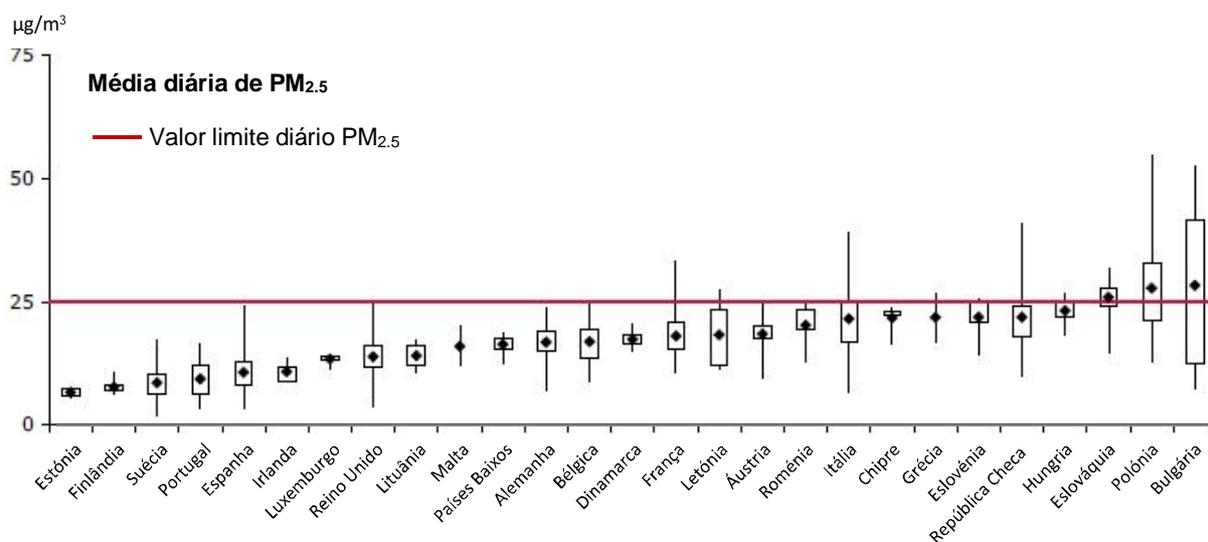


Figura 1.4 – Teor médio diário de PM_{2.5} nos estados membros da UE no ano de 2011 (adaptado de EEA - Report, 2013).

Nos gráficos da figura 1.5, pode ver-se a evolução das PM₁₀ no período de 2001 a 2010 e das PM_{2.5} no período de 2005 a 2010 (EEA-Report, 2012 a).

Os valores foram medidos pelas várias estações de medição da qualidade do ar dos países da UE, sendo os resultados apresentados por tipo de estações rurais, urbanas e de tráfego.

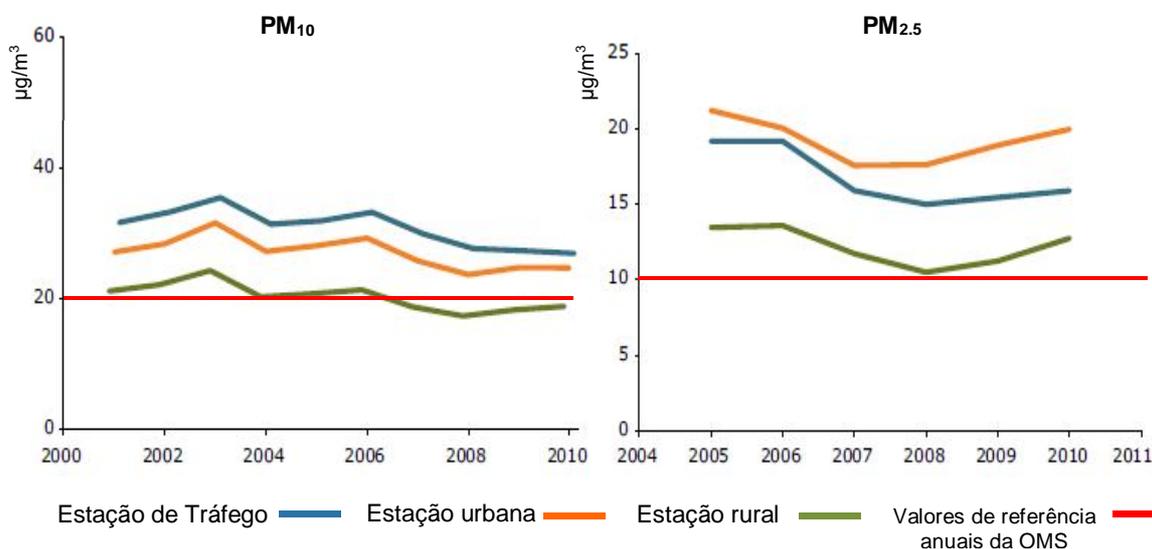


Figura 1.5 – Gráficos da evolução dos teores de PM₁₀ e PM_{2.5} no período de 2001 a 2011 e 2005 a 2010, respectivamente, nas estações da UE (adaptado de EAA Report, 2012 a)

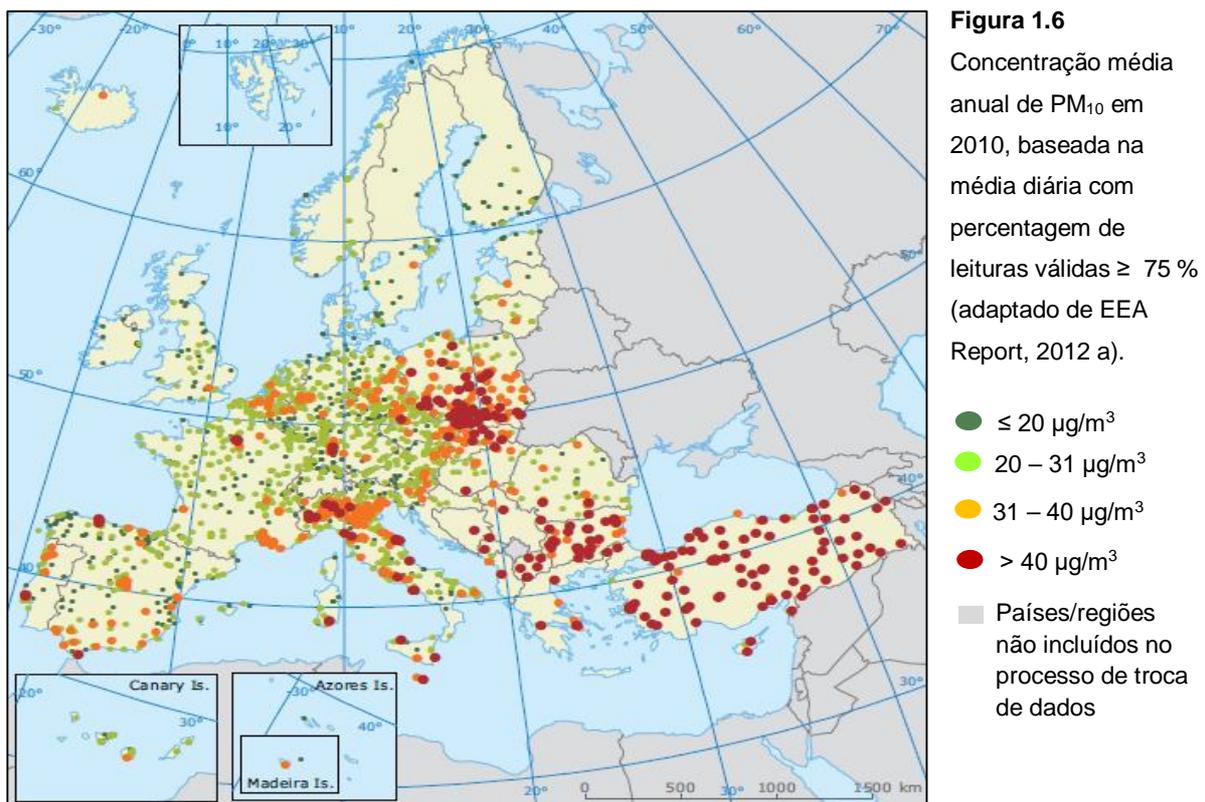
Todas as estações nos Estados-Membros da UE, com cobertura de dados de pelo menos 75 %, foram incluídas na análise. As concentrações das PM são apresentadas por

tipo de estação. No período compreendido entre 2001 e 2010 foram usadas 858 estações de medição da qualidade do ar.

Nas figuras 1.6 e 1.7 pode observar-se a distribuição da concentração média de PM_{10} , na UE em 2010 e 2011, respectivamente. Nas figuras 1.8 e 1.9 apresenta-se a distribuição da concentração média de $PM_{2.5}$, na UE em 2010 e 2011, respectivamente.

As medidas para as PM_{10} são baseadas na média diária, das estações de qualidade do ar, com percentagem de medidas válidas superiores a 75 %. Relativamente às $PM_{2.5}$ as medidas são baseadas na média anual, com a mesma percentagem (75 %) de medidas consideradas válidas.

É de referir que segundo o relatório da qualidade do ar na europa (EEA-Report 2013), existem mais estações a monitorizar as PM_{10} do que as $PM_{2.5}$. Para as $PM_{2.5}$ em 2011 existiam 902 estações que cumpriam os critérios de mais de 75 % de médias validadas, o que corresponde a um aumento de 148 estações comparadas com as 754 estações que em 2010 mediam $PM_{2.5}$.



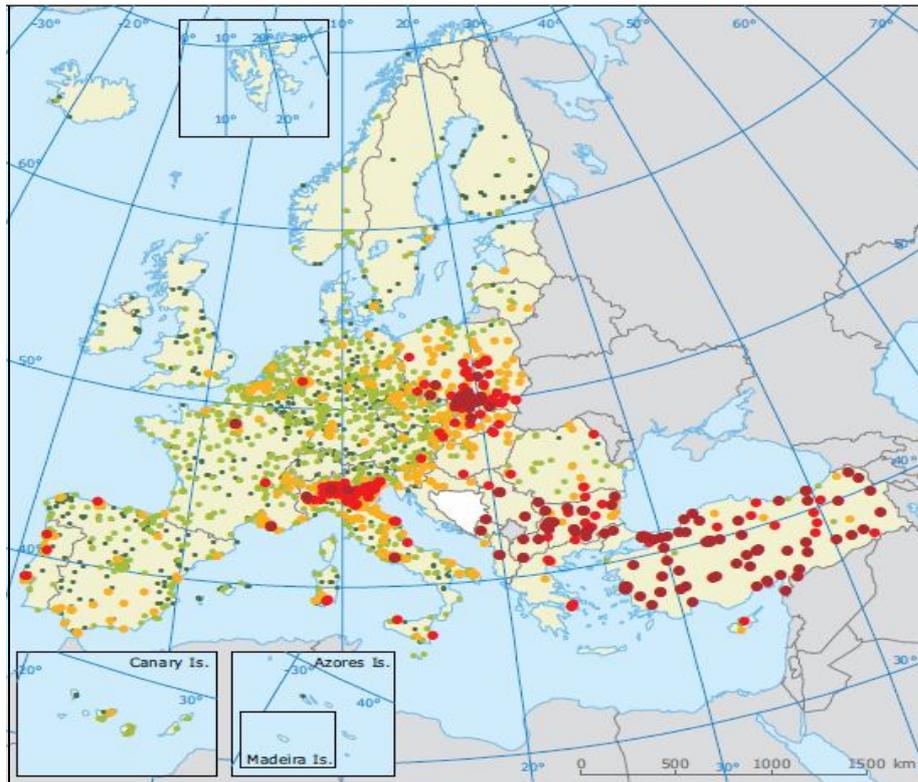


Figura 1.7
Concentração média anual de PM_{10} em 2011, baseada na média diária com percentagem de leituras válidas $\geq 75\%$, (adaptado de EEA Report, 2013)

- $\leq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $20 - 31 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $31 - 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $40 - 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Países/regiões não incluídos no processo de troca de dados
- Países / regiões sem dados disponíveis.

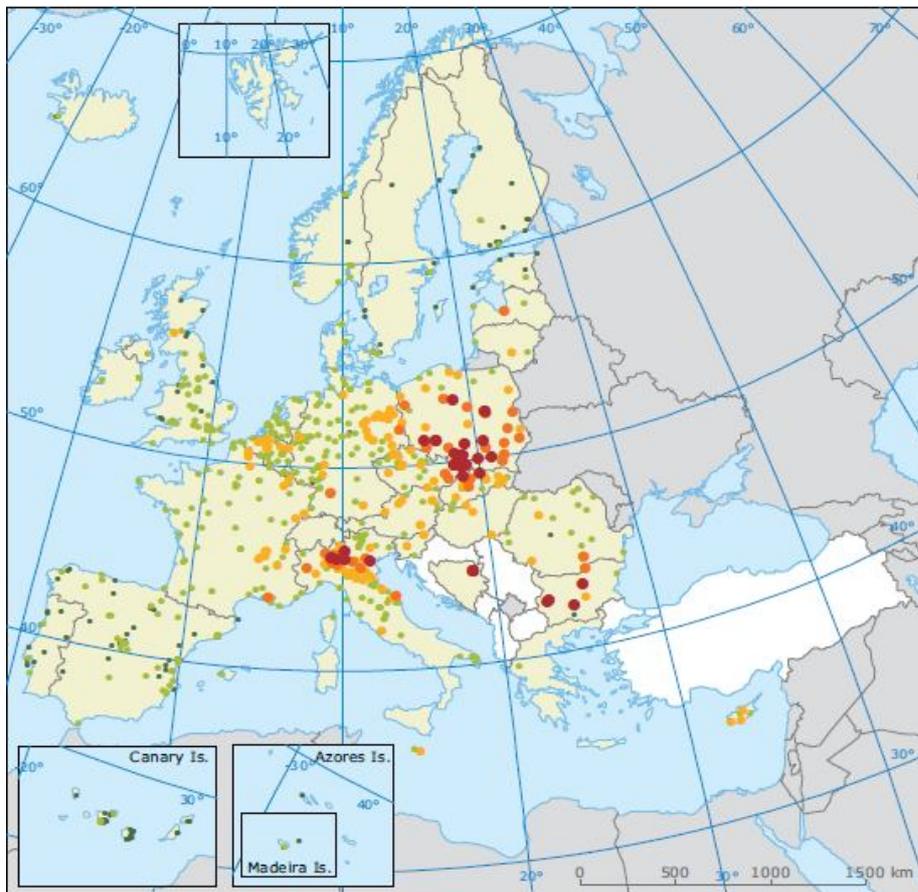
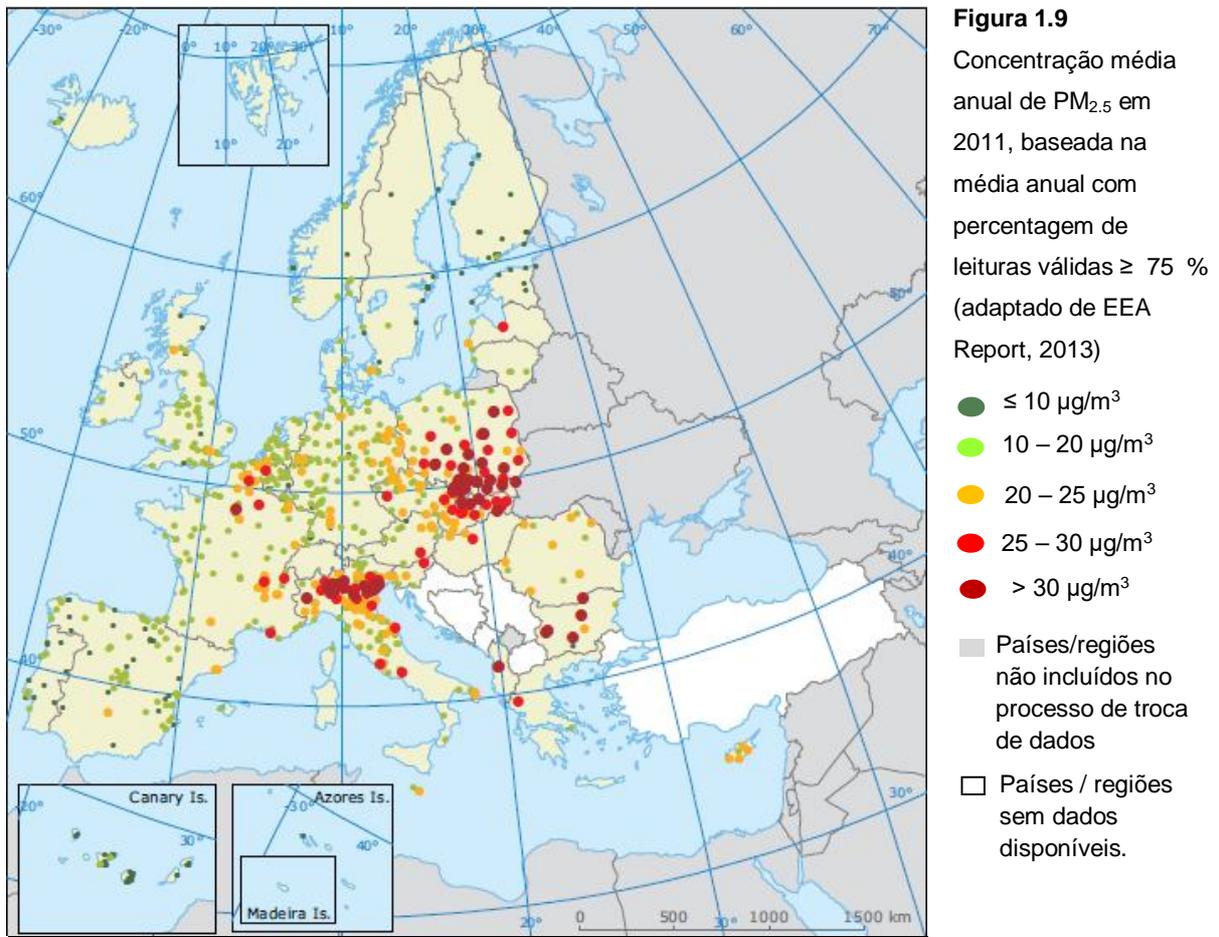


Figura 1.8
Concentração média anual de $PM_{2.5}$ em 2010, baseada na média anual com percentagem de leituras válidas $\geq 75\%$ (adaptado de EEA Report, 2012a)

- $\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $10 - 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $20 - 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $25 - 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $> 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Países/regiões não incluídos no processo de troca de dados
- Países / regiões sem dados disponíveis.



Segundo o relatório da qualidade do ar divulgado em 2010 os sectores que mais contribuíram para a emissão de partículas na atmosfera são as actividades comerciais, institucionais e domésticas, os transportes rodoviários/tráfego automóvel e os processos industriais, como ilustram os gráficos da figura 1.10.

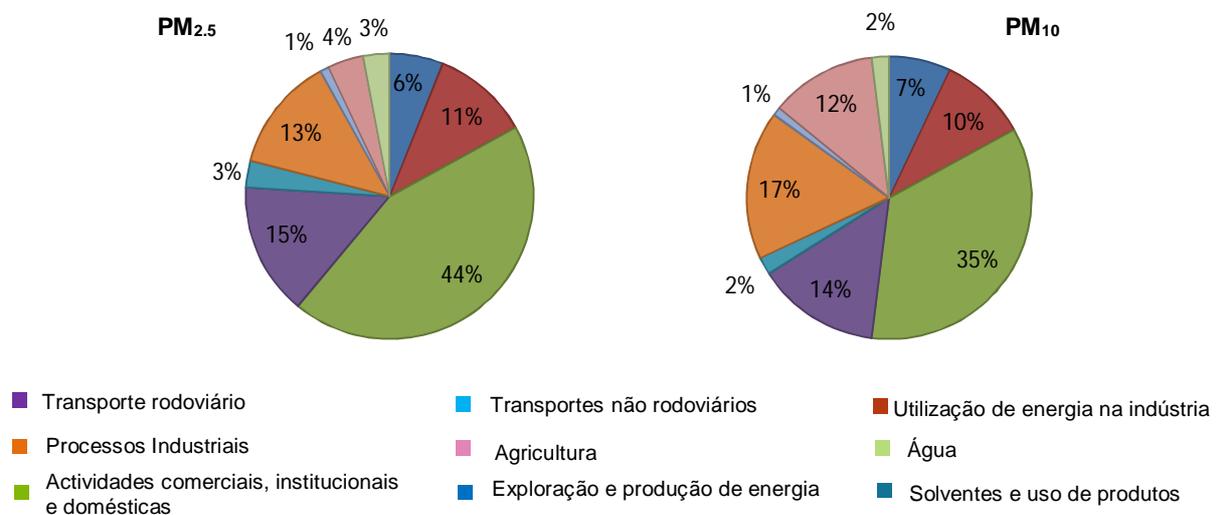


Figura 1.10 – Emissões de PM_{2.5} e PM₁₀ por sectores de actividades na União Europeia (UE-27) (adaptado de EEA - Report, 2010).

De acordo com o último relatório da qualidade do ar (EEA-Report, 2013) pode verificar-se que os sectores que mais contribuíram para emissões de PM na UE foram os já referidos no relatório de 2010, ou seja, actividades comerciais, institucionais e domésticas, transporte e indústria, como pode observar-se nos gráficos da figura 1.11.

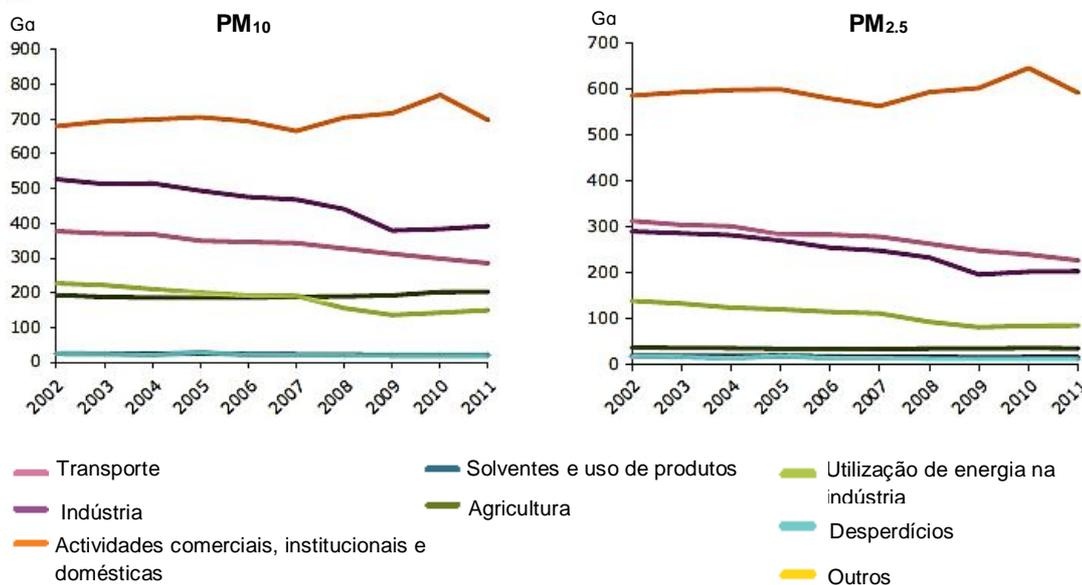


Figura 1.11 – Evolução das emissões de PM_{2.5} e PM₁₀ por sectores de actividade na União Europeia (adaptado de EEA-Report 2013).

As actividades comerciais, institucionais e domésticas são as que mais contribuíram para a emissão de partículas para a atmosfera. As PM₁₀ aumentaram de 33 % em 2002 para 39 % em 2011, e as PM_{2.5} aumentaram de 42 % para 50 % (EEA-Report 2013).

Em 2001 na cidade de Lisboa, um estudo efectuado por Almeida *et al.* (2005), identificou sete grupos principais de fontes de partículas, sendo eles o mar, o solo, os aerossóis secundários, o tráfego rodoviário, o combustível de combustão do petróleo, a combustão do carvão e uma fonte de emissão Se/Hg.

Relativamente à fracção grosseira (PM₁₀), a brisa do mar (aerossol marinho) e poeiras do solo representaram respectivamente 47 % e 20 % da sua massa (Almeida *et al.*, 2005). As partículas provenientes do solo encontram-se em maior quantidade na Primavera/Verão, possivelmente devido à maior ressuspensão das mesmas. Nesta fracção de partículas foram também registados altos índices de aerossóis com componentes minerais, devido ao transporte de massa de ar do sul do continente europeu que arrasta poeira do interior da Península Ibérica e do deserto do Sahara (Almeida *et al.*, 2005).

Almeida *et al.* (2006 b, 2004) identificaram por PCA/MLRA (Principal Component Analysis / Multilinear Regression Analysis) três fontes principais para a contribuição da concentração de PM_{2.5} e PM_{2.5-10}, que estariam associadas, directa ou indirectamente, à

emissão por veículos automóveis. As principais fontes de emissão de poluentes eram feitas pelo tubo de escape dos veículos motorizados, emissão de partículas metálicas resultantes de processos de desgaste de travões e pneus e uma componente associada ao aerossol secundário. As fontes identificadas que contribuíram para as concentrações das $PM_{2.5}$ e $PM_{2.5-10}$ podem ser observadas nos gráficos da figura 1.12 (Almeida *et al.*, 2004; Almeida *et al.*, 2006 b).

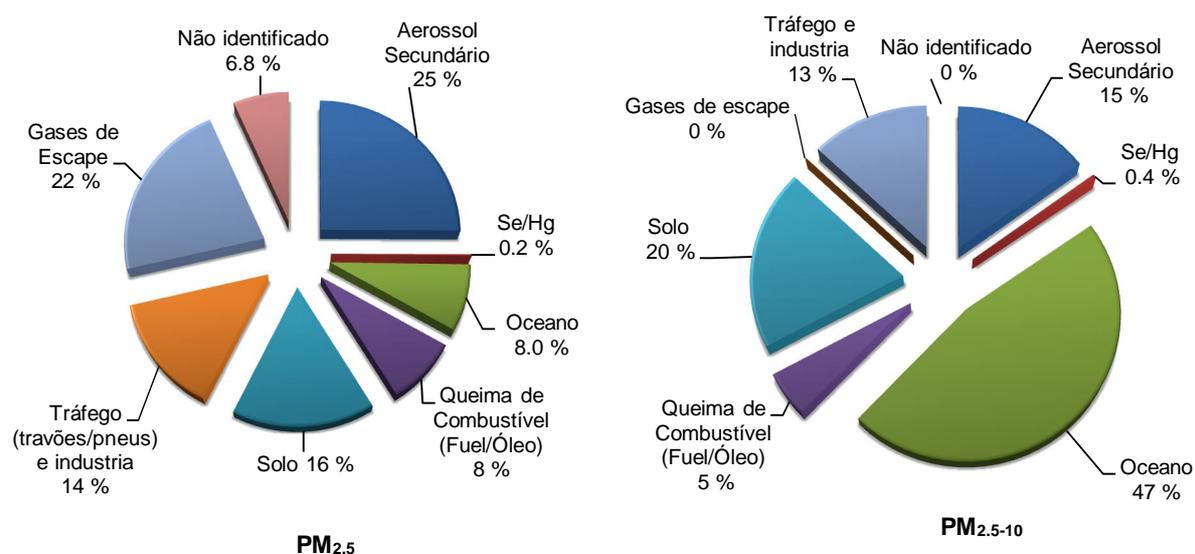


Figura 1.12 – Contribuição média relativa de cada uma das fontes identificadas por PCA para a concentração de $PM_{2.5}$ e $PM_{2.5-10}$ (Almeida *et al.*, 2006 b; Almeida, *et al.*, 2004).

De acordo com a investigação realizada por Almeida *et al.*, (2006 b), as principais fontes de contribuição para as $PM_{2.5}$ são os gases de escape e os aerossóis secundários. Na fracção grosseira ($PM_{2.5-10}$) são os sais marinhos (oceano), os solos e o tráfego/indústria.

1.2.2. Metais tóxicos

Embora exista alguma controvérsia relativamente à utilização do termo “metal pesado”, este refere-se a qualquer elemento químico metálico que tem como característica uma densidade relativa elevada (cinco vezes superior à da água) e elevado peso atómico (Zhang, 2007). Dentro da categoria “metal pesado” podem existir alguns que apresentam alguma toxicidade, designando-se por metais tóxicos (Wuana e Okieimen, 2011).

Os metais tóxicos são elementos que ocorrem nos sistemas naturais em baixas concentrações (existem, naturalmente, na crosta terrestre) e apresentam uma densidade igual ou superior a 5 g/cm^3 . Apresentam um efeito particularmente nocivo para os seres

vivos por não serem biodegradáveis e se acumularem no organismo e em diversas cadeias alimentares (Recicloteca, 2013; Duarte *et al.*, 2000).

Existem cerca de 35 metais que representam uma preocupação no que se refere à exposição aos mesmos, devido à sua toxicidade. Destes, 23 são denominados metais pesados (LEF, 2013) e foram sendo descobertos desde o tempo pré-romano até ao século XIX (Fergusson, 1990). Dos metais estudados, nomeadamente o níquel, o cádmio, o crómio e o chumbo, todos são metais tóxicos ou venenosos mesmo em baixas concentrações (Lenntech, 2013).

Os elementos vestigiais, com particular atenção para os metais tóxicos, a partir do momento que têm consequências significativas na qualidade dos sistemas ecológicos são considerados uma das principais fontes de poluição ambiental (Soto-Jiménez *et al.*, 2003).

As propriedades químicas de determinados metais e as condições ambientais de um local específico, podem fazer a dimensão do problema ambiental variar (Kara *et al.*, 2004). Os metais podem ser classificados como elementos essenciais aos seres vivos (Na, K, Ca, Cu, Mg), micro-contaminantes ambientais (As, Pb, Cd, Hg, Al, Ti, Sn, W) e elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes (Cr, Zn, Fe, Co, Mn, Ni) (Avila-Campos, 2013; Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Segundo Fraústo da Silva (2001) dos elementos químicos utilizados pelos sistemas biológicos apenas cerca de 25 elementos são essenciais à vida, dos quais 11 são requeridos em quantidades apreciáveis (macronutrientes) e os restantes em quantidades reduzidas, por vezes vestigiárias (micronutrientes como o níquel e o crómio).

Algumas actividades humanas executadas sem o devido controlo, nomeadamente as que se prendem com a mobilização e redistribuição de espécies de origem natural presentes no ambiente, através de processos de transferência, podem conduzir à alteração dos níveis de metais tóxicos em sedimentos, lamas, solos, águas subterrâneas e plantas. Como consequência deste tipo de interações poderão ser observados efeitos adversos na saúde humana e dos animais bem como impactes negativos no ambiente (Florea e Büsselberg, 2006). Assim, e devido à maior consciencialização dos perigos inerentes, o número de amostras ambientais submetidas a análises de monitorização de rotina ou risco e estudos de sustentabilidade têm vindo gradualmente a aumentar (Sastre *et al.*, 2002).

Os metais tóxicos são considerados bioacumulativos porque não podem ser degradados ou destruídos (Barbier *et al.*, 2005). Este facto pode causar perturbações nos ciclos biogeoquímicos, dando origem a um aumento da concentração destes elementos no meio ambiente, ao longo do tempo e, conseqüentemente, nos seres vivos (Fergusson, 1990).

A sorção de metais a partir de soluções aquosas sobre superfícies sólidas é um processo importante que influencia a acumulação e transporte dos metais para o ambiente.

Os metais vestigiais podem existir na forma livre ou iões complexados na solução do solo, adsorvidos nas superfícies de aluminossilicatos, ferro, alumínio, óxidos de magnésio e sulfureto de ferro e complexados com a matéria orgânica (Trancoso *et al.*, 2007).

Estudos de sorção de metais em solos realizados por vários investigadores mostram que propriedades de superfície como o pH e a força iónica do meio têm um efeito pronunciado sobre a retenção metais nos solos (Trancoso *et al.*, 2007)

Os metais tóxicos são elementos de difícil remediação (Wuana e Okieimen, 2011; Wu, *et al.*, 2009) estando disponíveis para entrar no corpo humano, através da inalação de ar contaminado, por absorção através da pele e por ingestão de alimentos contaminados, afectando directamente a saúde humana.

Na figura 1.13 está esquematizada a forma de captação/ingestão de metais tóxicos pelo ser humano (adaptado de Fergusson, 1990).

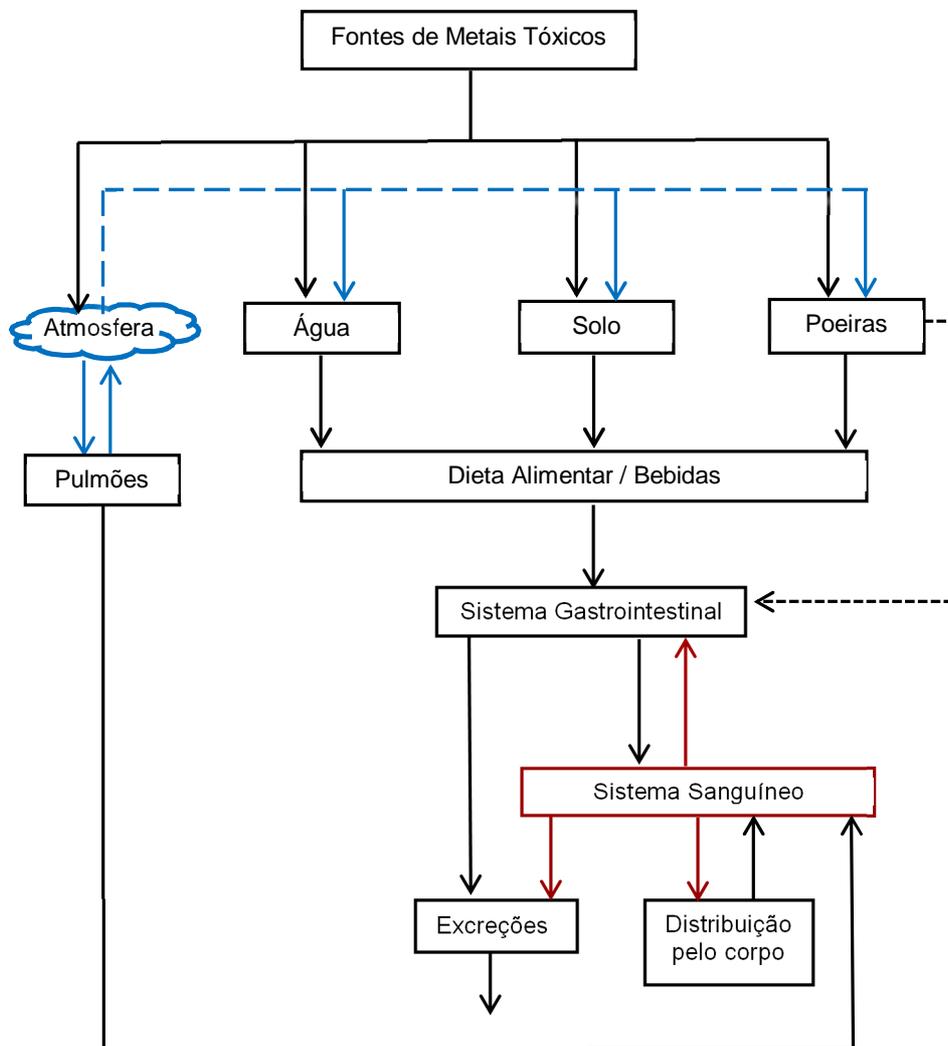


Figura 1.13 – Vias de ingestão de metais tóxicos pelo ser humano (adaptado de Fergusson, 1989).

Na figura 1.14 está representado um esquema simplificado do ciclo de absorção desses mesmos metais. (adaptado de Lenntech, 2013; Fergusson, 1990).

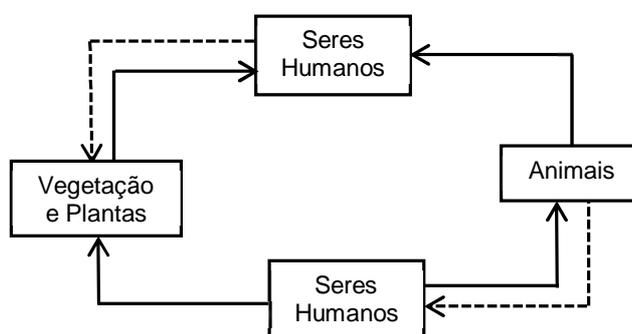


Figura 1.14 – Ciclo de absorção dos metais tóxicos (adaptado de Lenntech, 2013).

A absorção dos metais por parte das plantas ocorre, maioritariamente, nas raízes, podendo contudo ser realizada por deposição nas folhas. Factores como o pH, o arejamento, a fertilização e humidade do solo, a temperatura, o tipo de planta, o tamanho do sistema de raízes, a disponibilidade dos elementos no solo e a deposição folicular podem influenciar a absorção (Fergusson, 1990).

A absorção de metais pelas folhas pode ocorrer através dos estomas (estruturas constituídas por um conjunto de células localizadas na epiderme das folhas) e/ou pela cutícula da folha, podendo ocorrer por processos metabólicos ou não metabólicos.

Os elementos em solução no solo são absorvidos por difusão devido à diferença de gradiente de concentração entre o solo e a planta ou por troca iónica com a argila presente no solo. Os metais podem assim ser absorvidos pela planta estando no seu estado livre, se o pH do solo assim o permitir, ou associados a outros compostos que sejam absorvidos pelas raízes (Attanayake *et al.*, 2014; Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Os seres vivos possuem mecanismos de eliminação destes compostos, através de metabolismo ou excreção dos mesmos. Contudo, o processo de acumulação destes pelos organismos é mais rápido do que os mecanismos de eliminação (Kent, 1998) acumulando-se, principalmente, no fígado e rins. Tendo em conta que as possíveis vias de eliminação e excreção dos metais tóxicos, como o chumbo, o cádmio, o níquel e o crómio, do corpo não são robustas e eficazes, o teor desses metais pode aumentar com a idade (Bjeremo *et al.*, 2013).

Os valores limite para a qualidade do ar estabelecidas pela UE bem como os valores guia da OMS para os principais metais, estão indicados na tabela 1.12.

Segundo o relatório da qualidade do ar, no período de 2002 a 2011 as emissões de metais para a atmosfera, na Europa, reduziram, aproximadamente, nas seguintes

proporções: As - 3 %, Cd - 27 %, Hg - 26 %, Ni - 43 % e Pb - 20 %, como está representado no gráfico da figura 1.15 (EEA-Report, 2013). Contudo segundo a OMS cerca de 7 a 8 % da população urbana está exposta a níveis superiores a $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Segundo o relatório da qualidade do ar da UE, divulgado em 2010 (EEA - Report, 2010), o sector da indústria (processos e uso de energia) é o que tem a maior contribuição para a emissão de chumbo para a atmosfera com 69 % e para a emissão de cádmio com 48 %. O sector da energia (exploração e produção) tem uma contribuição de 7 % para o chumbo e 15 % para cádmio, os transportes têm uma contribuição de 10 % relativamente ao chumbo e 5 % para o cádmio. Segundo o mesmo relatório o sector do comércio e famílias têm uma contribuição de 11 e 29 %, respectivamente, para o chumbo e cádmio. Os desperdícios têm um peso de 3 % para o Pb e 2 % para o cádmio.

Tabela 1.12 – Valores limite estabelecidos pela UE e valores da qualidade do ar da OMS para os principais metais tóxicos (adaptado de EEA - Report, 2013).

Poluente	Valor limite da UE ^(a) (ng/m^3)	AQG da OMS (ng/m^3)
As	6 ^(b)	-
Cr	50 ^{(a)*}	-
Cd	5 ^(b)	5 ^(d)
Ni	20 ^(b)	-
Pb	500 ^(c)	500

(a) Média anual medindo os metais contidos nas PM_{10} .

(b) Em vigor desde 31 de Dezembro de 2012.

(c) Em vigor desde 1 Janeiro de 2005 e nas imediações de zonas industriais desde 1 Janeiro de 2010.

(d) Air Quality Guidelines (AQG) da OMS para o Cd impediram o aumento deste poluente em solo agrícola.

(*) Muránszky *et al.*, 2010.

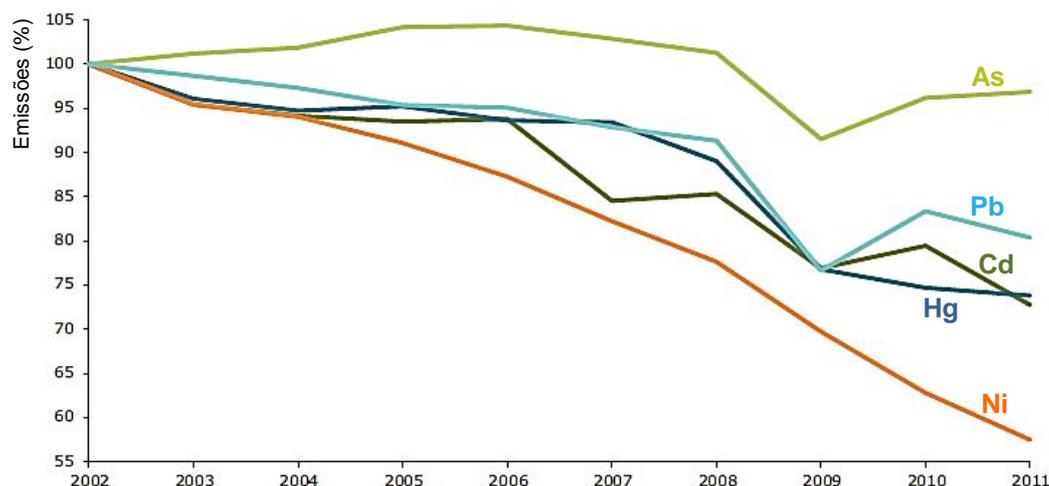


Figura 1.15 – Emissões anuais de As, Cd, Hg, Ni e Pb nos países da UE – 32, no período de 2002 a 2011 (adaptado de EEA-Report, 2013).

É importante referir que as percentagens de emissão durante os períodos de 2002 a 2011 estão limitadas a quatro países (Áustria, Bulgária, Portugal e Suíça).

Na figura 1.16 pode observar-se a variação dos teores de chumbo entre 2001 e 2010 em várias estações de medição da qualidade do ar, referentes a 8 países da Europa (Áustria, Bélgica, Bulgária, Dinamarca, Irlanda, Holanda, Roménia e Suíça). Pode verificar-se que as concentrações de chumbo se mantiveram praticamente constante nas medições realizadas nas estações rurais e de tráfego. Nas estações de medição industriais existe uma clara redução nos teores entre 2002 e 2009, com um ligeiro aumento entre 2009 e 2010. Esse aumento também foi verificado nas estações urbanas (EEA - Report 2012 a).

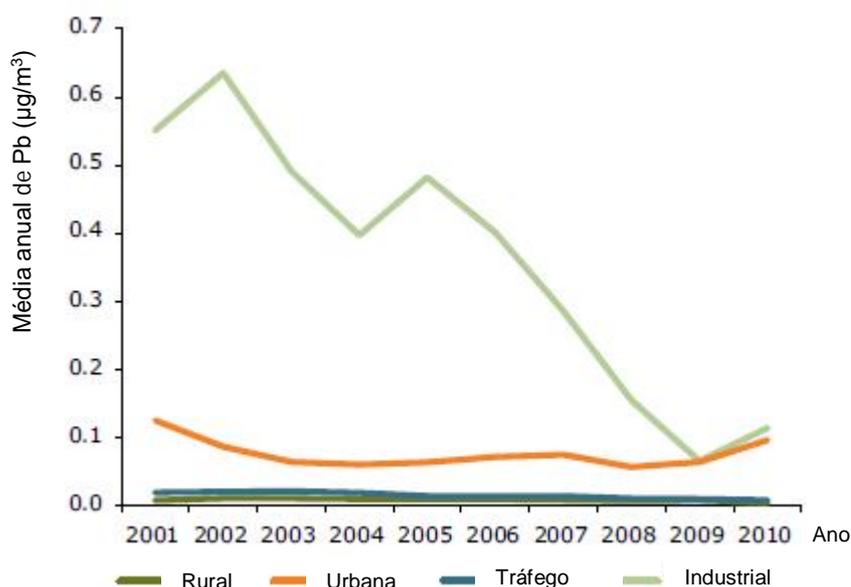


Figura 1.16 – Média anual de emissões de Pb no período de 2001 a 2010 (adaptado de EEA-Report, 2012).

Segundo o último relatório para a qualidade do ar atmosférico (EEA - Report 2013), a deposição atmosférica de chumbo ultrapassa as cargas críticas em mais de 12 % da área de ecossistema da União Europeia. No caso do mercúrio a situação é mais preocupante pois mais de metade dos países ultrapassa a carga crítica em 54 % da área de ecossistema da UE.

Os metais tóxicos presentes em áreas urbanas podem ser prejudiciais à saúde do ser humano (Qing *et al.*, 2015; Meza-Montenegro *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2012; Wuana e Okieimen, 2011; Wei *et al.*, 2010; Ravindra *et al.*, 2004), com especial atenção para as crianças (quando expostas a Pb, As, Cd, Cr e Hg) devido à baixa tolerância a estes poluentes, bem como devido à ingestão acidental de poeiras ou solos, quando levam as

mãos à boca depois de estarem em contacto com o solo e/ou poeiras (Patinha *et al.*, 2015; Walraven *et al.*, 2015; Meza-Montenegro *et al.*, 2012; Acosta *et al.*, 2009).

É então de extrema importância a monitorização destes metais em áreas urbanas (Qing *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2012; Meza-Montenegro *et al.*, 2012; Wuana e Okieimen, 2011; Wei *et al.*, 2010). As principais fontes antropogénicas de metais em áreas urbanas são as emissões dos gases de escape dos automóveis (através das partículas emitidas pelos escapes dos veículos), partículas de desgaste de pneus, partículas das pastilhas de travão, emissão industrial e doméstica e deposição atmosférica (Moaref *et al.*, 2014; Meza-Montenegro *et al.*, 2012; Morton-Bermea *et al.*, 2009; Sezgin *et al.*, 2003).

1.2.2.1. Chumbo

O Chumbo (Pb) devido às suas propriedades físicas e químicas, em especial a baixa temperatura de fusão, a maleabilidade e a ductilidade, foi trabalhado pelo Homem desde a Pré-História (Idade dos Metais), tendo sido aplicado na obtenção de objectos de adorno (contas e alfinetes), vasos mortuários e urnas (Krysko, 1979). Os seus sais, principalmente os óxidos, foram usados como pigmento nas tintas, na cerâmica (nas pinturas e no vidrado) e também em produtos de cosmética (Krysko, 1979; Lucas 1962).

Através das diferentes civilizações da antiguidade foram-se diversificando as aplicações do chumbo e dos seus compostos. Entre as várias utilizações desenvolvidas ao longo do tempo destacam-se, pelo seu impacto na actualidade, a introdução de sais de chumbo no fabrico do vidro pelos egípcios e o fabrico de folha de chumbo pelos romanos. O processo de moldar o chumbo em folha foi desenvolvido pelos romanos tendo como principal objectivo a construção de cisternas de recolha das águas da chuva e as condutas de abastecimento de água para banhos públicos. Foi também utilizado para fechar telhados, para forrar as quilhas dos barcos, no fabrico de taças, pratos e como revestimento dos potes de cobre usados para cozinhar (Pulsifer, 1888). Outra utilização do chumbo, documentada ao longo do tempo, é no campo medicinal (Pulsifer, 1888; Singer, 1962). Papiros egípcios, datados de 1500 a.C (antes de Cristo), narram a utilização de pós de óxido de chumbo para tratamento de diarreias, estancar hemorragias e induzir abortos (Singer, 1962).

Durante a Idade Média mantêm-se as utilizações tradicionais do chumbo e surgem novas aplicações como na montagem dos vitrais, como elemento de ligação entre os vidros, e como constituinte de ligas metálicas para peças artísticas para exterior (Cordero, 1960). Outra descoberta desta época que aumentou significativamente o consumo de chumbo foi a impressão de Guttenberg (Séc. XV), em que o chumbo foi o material usado para o fabrico de caracteres para tipografia (Rowe, 1983).

No período de transição para a Idade Moderna, Revolução Industrial, o chumbo esteve presente em duas descobertas que impulsionaram o desenvolvimento industrial. No fabrico de ácido sulfúrico, pelo processo das câmaras de chumbo, descoberto por Sir John Ruebeck (Partington, 1950) e na produção de energia eléctrica através de baterias usando as reacções químicas entre duas placas, uma de chumbo e outra de óxido de chumbo, mergulhadas em solução de ácido sulfúrico. Este processo, descoberto por Gaston Planté (físico francês, inventor da bateria de chumbo e ácido em 1859, que se tornou o primeiro tipo de bateria recarregável a ser comercializado), constitui o princípio das baterias que ainda hoje são utilizadas (Partington, 1950).

Mais recentemente, nos anos vinte do século XX, o desenvolvimento da indústria automóvel, introduziu uma nova aplicação do chumbo, na forma de compostos orgânicos, como aditivo para a gasolina. Deste modo, o consumo de chumbo aumentou drasticamente sendo utilizado nas baterias e na gasolina e podendo a sua emissão ser ainda proveniente do sistema de travões e do desgaste das carroçarias (Zechmeister *et al.*, 2005). No início da década de noventa, segundo a Eurometaux (European Association of Metals), o consumo mundial de chumbo foi aproximadamente 5 milhões de toneladas por ano, das quais cerca de 50 % foram utilizadas na indústria automóvel (Eurometaux, 1992; Eurostat, 1992). No ano de 2008, segundo ILZSG (International Lead and Zinc Study Group), o consumo aumentou para 8.7 milhões de toneladas (Santos, 2009). Segundo a revisão anual de 2013 da ILA (International Lead Association), as baterias à base de chumbo continuam a dominar o mercado da indústria do chumbo (cerca de 85 - 90 %).

Pode então concluir-se que a utilização multifacetada e constante do chumbo, através dos tempos, aliada ao facto deste metal não ser biodegradável provocou, e continua a provocar, uma alteração profunda do seu ciclo natural, criando uma poluição disseminada nos diferentes ecossistemas.

O chumbo ocupa o número dois na lista dos 20 compostos perigosos da Agência de Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry), no respectivo anexo II (ATSDR, 2015). É um dos metais mais usado a nível industrial. A produção do chumbo apresenta diversos contaminantes, pelo que é ainda necessário recorrer à sua purificação (Fergusson, 1990). Os principais depósitos de minério estão localizados nos Estados Unidos da América, Perú, Argentina, Bolívia, Austrália, Zâmbia, África do Sul, Alemanha, Espanha, Suécia, Itália e Sérvia.

Actualmente continuam a ser inúmeras as fontes emissoras de chumbo. A reciclagem de baterias de chumbo (ATSDR, 2007), a disseminação de produtos de incineração, os efluentes industriais líquidos e gasosos e um aumento da intensidade de tráfego automóvel, uma vez que a designada “gasolina sem chumbo” contém uma percentagem diminuta deste elemento originada pela sua presença na matéria-prima

(crude), sendo o seu teor médio de aproximadamente 0.010 g/l de gasolina (Aberg *et al.*, 1999). Torna-se assim necessário manter um controlo apertado sobre os níveis de poluição por este elemento.

A directiva relativa à qualidade dos combustíveis, (2003/17/CE), altera a anterior, (98/70/CE), regulando os teores de enxofre, chumbo e benzeno (C₆H₆) em veículos motorizados bem como outros parâmetros de qualidade do combustível. Os limites estabelecidos na presente directiva são, desde 1 Janeiro de 2009, para o enxofre de 10 mg/kg na gasolina e gasóleo, para o de chumbo de 0.005 g/l (considerada gasolina sem chumbo) e para o benzeno 1 % (v/v).

A contaminação de solos com chumbo é um processo cumulativo praticamente irreversível, o que leva ao aumento dos teores deste metal na superfície do solo e, conseqüentemente, a uma disponibilidade para absorção do mesmo pelas raízes das plantas (Duarte *et al.*, 2000). Este grau de disponibilidade do chumbo para as plantas é de grande interesse ambiental pois as maiores concentrações de chumbo são encontradas na superfície dos solos não cultivados, ricos em matéria orgânica, devendo considerar-se esta como um importante depósito de chumbo em solos poluídos (Cotta, 2003).

Uma vez depositado no solo, o chumbo permanece na camada superior, ligado às partículas de solo, não se degradando e ficando fortemente absorvido a este. O chumbo pode permanecer no solo e nos sedimentos por vários anos. A sua mobilidade no solo depende de factores como o composto de chumbo em causa e as características físicas e químicas do solo. É de salientar que as condições a que os compostos de chumbo estão sujeitos, como a luz solar, ar e água, podem levar a que estes sofram alterações (ATSDR, 2007).

O chumbo encontra-se naturalmente nos solos no estado de oxidação +2 (Pb²⁺), com teores na ordem das 15 a 20 mg/kg, embora o estado de oxidação +4 também possa ocorrer. Este metal é o menos móvel de entre os metais designados por pesados (Kabata-Pendias, 2011). Encontra-se associado às argilas minerais, óxidos de manganês e de ferro, hidróxido de alumínio e à matéria orgânica.

O chumbo pode precipitar na forma de hidróxidos, fosfatos, e carbonatos e pode, também, formar complexos orgânicos bastante estáveis. A sua disponibilidade, solubilidade e mobilidade são influenciadas pelo pH, diminuindo com o aumento do pH do solo (Kabata-Pendias, 2011). Já a sua adsorção no solo aumenta com o aumento do valor de pH e diminui com o aumento da força iónica (Trancoso *et al.*, 2007).

A contaminação dos solos com chumbo é considerada permanente e irreversível, devido ao facto dos ganhos deste elemento pelo solo serem bastante superiores às perdas por lixiviação ou absorção pelas plantas.

Nos solos agrícolas, segundo Malavolta (1980), o conteúdo de chumbo total, varia entre 2 e 200 mg/kg, já para Kabata-Pendias (2011) os teores de chumbo encontram-se na entre 100 e 500 mg/kg para solos agrícolas europeus. Pais e Benton Jones (1997) referem que o nível natural de chumbo nos solos se situa entre 10 e 67 mg/kg.

Nas folhas de choupo foram encontradas concentrações médias de chumbo de 2.6 mg/kg matéria seca (Silva *et al.*, 2005).

Madrid *et al.* (2006) determinaram o teor de chumbo em solos de parques urbanos de seis cidades da Europa. Em Portugal, na cidade de Aveiro, o teor encontrando deste metal foi o mais baixo com um valor de 20 mg/kg. Em Itália, na cidade de Turim, foi encontrado o teor mais elevado com 307 mg Pb/kg.

Segundo o relatório da qualidade do ar para o ano de 2011, em Portugal, o valor de chumbo no ar foi de 0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, bastante abaixo do valor limite para a média anual segundo o Decreto-Lei 102/2010 de 23 de Setembro, que é de 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (APA, 2012).

Dependendo da duração e nível de exposição o chumbo pode levar a efeitos adversos na saúde humana (Lenntech, 2013). As crianças são particularmente sensíveis à intoxicação, tanto aguda como crónica, por chumbo, não existindo um nível seguro (valor mínimo) de exposição ao chumbo para crianças (LEF, 2015; Handler e Brabander, 2012). A exposição crónica pode levar a defeitos de nascença, retardamento mental, autismo, dislexia, hiperactividade, fraqueza muscular, entre outros, sendo por isso considerada uma substância neurotóxica (LEF, 2015).

Segundo a ILA (International Lead Association), poderá haver um aumento de 0.02 – 0.08 $\mu\text{g}/\text{dl}$ de chumbo no sangue por cada $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de chumbo no ar (ILA, 2013). Os níveis de chumbo existentes em solos e poeiras também têm uma pequena contribuição para os níveis de chumbo que se poderão encontrar no sangue, sendo que 1 mg/l poderá contribuir com 1.8 – 2.2 $\mu\text{g}/\text{dl}$ de chumbo no sangue de uma criança. É de realçar a importância da monitorização dos teores deste elemento uma vez que modificações nos hábitos alimentares e no estilo de vida podem alterar os valores acima referidos. Em algumas regiões do mundo o histórico de uso de tintas à base de chumbo é ainda uma realidade e uma fonte de contaminação de solos e alimentos. Esse facto leva a um aumento de chumbo no sangue através da ingestão de alimentos contaminados (ILA, 2013).

A tabela 1.13 resume alguns dos efeitos adversos que este agente pode ter sobre alguns sistemas vitais do organismo humano (Silva, 2006).

O comité misto da Organização para a Agricultura e a Alimentação (FAO, Food and Agriculture Organization) e da OMS advertiu que a ingestão semanal de chumbo não deveria exceder 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, para adultos, crianças ou bebés. Uma ingestão diária de chumbo de 1.0 mg é tóxica, 10.0 mg é letal para uma massa corpórea de 70 kg. A maior parte do chumbo é ingerida em alimentos; em certas populações a fonte de ingestão pode ser a

água, em áreas com canalização de chumbo. Os alimentos que mais contribuem para a presença de chumbo são cereais, carnes, vegetais verdes, frutas e conservas em geral.

Tabela 1.13 – Efeitos do chumbo no organismo humano (Silva, 2006).

Sistema	Implicação
Cardiovascular	Aumento da pressão sanguínea, hipertrofia do ventrículo esquerdo e complicações cardíacas
Metabólico / Endócrino	Diminuição dos níveis de tiroxina segregada pela tiróide
Gastrointestinal	Cólicas
Hematológico	Alteração da quantidade e actividade enzimáticas no sangue, no plasma ou na urina e diminuição da hemoglobina no sangue
Imunológico	Diminuição de células reguladoras da função imunitária
Nervoso	Encefalopatia, complicações ao nível do nervo condutor periférico e perturbações neurológicas
Renal	Nefropatia renal com reabsorção deficiente de ácido úrico, podendo originar problemas como gota ou hipertensão
Reprodutivo	Aumento na frequência de aborto espontâneo na mulher, redução da produção de esperma no homem e aumento da percentagem de espermatozóides deficientes
Desenvolvimento	Alterações no desenvolvimento físico e mental, diminuição do peso à nascença, redução do tempo de gestação e aumento do número de mortes à nascença

1.2.2.2. Cádmio

O cádmio (Cd) foi descoberto em 1817, por Friedrich Strohmeyer, a partir de impurezas do mineral Zn_2CO_3 (calamina) dando origem ao nome do elemento (WebElements, 2015).

Devido ao crescimento da indústria no século passado, a poluição provocada por cádmio também cresceu. Na verdade mais de metade do cádmio alguma vez usado na indústria foi produzido nos últimos 25 anos. O cádmio é obtido como produto secundário da fundição do zinco e outros metais. O uso mais significativo do cádmio é na obtenção de baterias de níquel/cádmio enquanto baterias recarregáveis ou fontes de energia secundária. É ainda sub-produto, como impureza, em diversos produtos como os fertilizantes fosfatados, detergentes, e produtos da refinação de petróleo. O cádmio é também utilizado como revestimento a fim de providenciar uma boa resistência à corrosão em materiais de aplicação marítima ou aeroespacial onde uma elevada segurança e fiabilidade são requeridas, e como pigmento, estabilizante para policloreto de vinilo (PVC, Polyvinyl Chloride) em ligas, componentes electrónicos e gases de exaustão.

Uma das principais fontes de contaminação de cádmio nos solos é o uso de fertilizantes à base de fosfatos, utilizados na agricultura. Como fontes emissoras de cádmio para a atmosfera são ainda importantes a produção não ferrosa de metais, a combustão de

combustíveis fósseis (gases dos tubos de escape) e a produção de ferro e aço (Lenntech, 2013).

O cádmio é o elemento mais móvel (quando comparado com Pb, Cd e Ni) no que respeita à transferência para plantas ou ao rendimento de desabsorção em testes de lixiviação, apresentando uma fraca associação à matéria orgânica quando comparado com outros metais como o chumbo. É insolúvel em água e reage, prontamente, quando em presença de ácido nítrico diluído originando nitrato de cádmio.

Para a população em geral a via de exposição mais comum é feita através da alimentação, por exemplo por ingestão de cogumelos, mexilhões e cereais, ou causada pela adição de cádmio aos solos agrícolas oriundo de diversas fontes (como por exemplo a deposição atmosférica e a aplicação de lamas como fertilizantes) (Lenntech, 2013; Guimarães, 2005).

A ingestão média de cádmio está estimada em 5 – 50 % por via respiratória e 1 – 10 % por ingestão de água. O elemento pode ainda ser ingerido pelos humanos através da sua alimentação, nomeadamente em cereais, frutas e vegetais (ATSDR, 2012).

O cádmio ocupa o número sete na lista da ATSDR (ATSDR, 2015). É biopersistente e, uma vez absorvido por um organismo, permanece durante vários anos, o que o torna extremamente tóxico tanto para os humanos como para as plantas (Thomas, *et al.*, 2009).

A exposição ao cádmio pode levar ao desenvolvimento de cancro da próstata e dos pulmões (Bernhoft, 2013; Guimarães, 2005). O metal acumula-se ainda no pâncreas, testículos, tiróide e glândulas salivares, podendo estar associado a disfunções renais nos casos de exposição prolongada e doenças do foro respiratório. Pode causar também defeitos ósseos, por exemplo osteoporose, e hipertensão (ATSDR, 2007; LEF, 2015).

A presença de cádmio em excesso na planta pode levar à redução do seu crescimento, inibição da ocorrência da fotossíntese, desactivação de enzimas, alteração na absorção de água, alteração do fluxo de catiões e geração de radicais livres (Prasad, 1995; Barbosa, 2011).

Nos solos, o cádmio está mais concentrado nos argilosos e depósitos de xisto. Contudo, os valores quantificados nunca serão muito elevados devido à mobilidade deste metal numa larga gama de valores de pH (Fergusson, 1990). Assim, o teor disponível de cádmio no solo depende do pH e também do teor de matéria orgânica, uma vez que pH influencia a capacidade da M.O complexar os elementos metálicos.

Na tabela 1.14 estão representadas as concentrações típicas de cádmio em diferentes matrizes em Portugal.

Segundo o relatório da qualidade do ar para o ano de 2011, em Portugal, o valor de cádmio no ar foi de 7 ng/m³, valor acima do limite para a média anual, segundo o Decreto-Lei 102/2010 de 23 de Setembro, que é de 5 ng/m³.

A dose tolerável máxima de cádmio estipulada pelas Nações Unidas é de 60 a 70 $\mu\text{g}/\text{dia}$.

Tabela 1.14 – Concentrações típicas de cádmio presentes em diversas matrizes, em Portugal.

Fonte	Teor em cádmio
Ar	7 ng/m^3 ⁽¹⁾
Solos agrícolas	0.01 – 0.23 mg/kg ⁽²⁾
Solos florestais	0.17-0.18 mg/kg ⁽²⁾
Folhas de choupo	0.18 mg/kg ⁽³⁾
Água superficiais (Oceano Atlântico)	2 ng/L ⁽⁴⁾

(1) APA – Relatório da qualidade do ar, 2012;

(2) Mano, 2012;

(3) Silva *et al.*, 2005;

(4) Cardoso e Chasin, 2001.

Apesar de se observar uma quebra significativa na produção e uso do cádmio, principalmente na União Europeia e nos EUA, este elemento continua a constituir um problema devido ao seu longo período de meia-vida (25 anos) e à sua tendência para se acumular nos tecidos (Bernhoft, 2013).

1.2.2.3. Crómio

O crómio (Cr) foi descoberto em 1797 pelo francês Louis Nicolas Vauquelin no mineral crocoíte – cromato de chumbo que era utilizado como pigmento. Quando foi descoberto que a cromite possuía crómio, esta começou também a ter a mesma utilização.

Nos dias de hoje o crómio é obtido do minério cromite e é largamente utilizado no aço inoxidável devido às suas propriedades químicas e físicas de dureza e resistência a fenómenos de corrosão e oxidação bem como em refractários, acabamentos metálicos, no curtimento de peles e na produção de fungicida, pigmentos de tintas, cimentos e produtos oxidantes e catalíticos.

O crómio encontra-se na natureza em três formas estáveis: Cr metálico, Cr (III) e Cr (VI). A química do crómio no solo é bastante complexa e baseia-se nos principais estados de oxidação em que o crómio pode ocorrer (Cr (III) e Cr (VI)) e que afectam a sua solubilidade e reactividade.

O Cr (III) é a forma estável de crómio que se encontra no meio ambiente e é considerada essencial para algumas funções biológicas como a manutenção de valores normais de açúcar no sangue, juntamente com a insulina, influencia o metabolismo de hidratos de carbono, lípidos e proteínas (OMS, 1998), não havendo evidências sobre a

toxicidade de compostos de crómio nesta forma, segundo o Programa Internacional de Segurança Química da OMS (IPCS, International Programme on Chemical Safety) (IPCS, 2008).

O Cr (VI), presente nos cromatos, tem fortes propriedades oxidantes, é tóxico para as plantas, animais e para o Homem podendo causar efeitos adversos imediatos na saúde. Quando está presente em produtos que contactam com a pele, pode causar reacções alérgicas como erupções cutâneas. Quando inalado pode causar irritações e sangramentos no nariz. Pode ainda provocar debilidade do sistema imunitário, cancro do pulmão, danos nos rins e no fígado, problemas respiratórios e digestivos (úlceras) e até morte (Lenntech, 2013).

O Cr (VI) é rapidamente transformado pela matéria orgânica em Cr (III), pelo que as quantidades significativas do primeiro são quase sempre resultado de acções humanas.

A maioria das pessoas está exposta apenas ao Cr (III), através da alimentação e, em menor quantidade, da água. O ar contribui com uma percentagem relativamente pequena, excepto na proximidade de certas fábricas.

O teor de crómio nos solos em geral situa-se entre 5 – 1000 mg/kg com uma média de 65 mg/kg em alguns tipos de solos (Kabata-Pendias, 2011, Benton Jones, 1997). A maior parte de crómio total não é disponível, pois encontra-se presente nos compostos insolúveis (óxidos combinados de ferro e alumínio) ou fortemente fixados pela argila e pela matéria orgânica (Pais e Benton Jones, 1997). O crómio imobiliza-se no solo, o que favorece a sua acumulação (Meza-Montenegro *et al.*, 2012). A acidificação do solo pode influenciar a captação de Cr (III) pelas plantas pois apesar de ser a forma essencial, quando em concentrações muito elevadas pode causar efeitos negativos.

O teor de crómio em solos de parques urbanos de seis cidades da Europa foi determinado por Madrid *et al* (2006). Na cidade de Aveiro, em Portugal, o teor encontrado deste metal foi o mais baixo, com um valor de 10 mg/kg. Em Itália, na cidade de Turim foi encontrado o valor mais elevado, com 188 mg Cr/kg.

A ingestão diária de crómio pode variar amplamente dependendo das proporções dos grupos de alimentos na dieta. A dose diária de ingestão de crómio para adultos é de 5 a 200 µg/dia, onde mais de 90% tem origem nos alimentos (IPCS, 2008). As crianças que são alimentadas com leite em pó recebem mais de 99 % da sua dose diária de Cr proveniente da água utilizada para reconstituir o leite.

O crómio pode estar contido numa série de grupos alimentícios, como por exemplo: carne (porco e frango), peixes, vegetais, leite, queijo, açúcar refinado e gema do ovo, variando a sua concentração de 5 – 250 mg/kg (IPCS, 2008).

1.2.2.4. Níquel

O uso do níquel (Ni) remonta ao século IV A.C normalmente junto com o cobre, uma vez que aparece com frequência nos minerais deste metal.

Manuscritos chineses sugerem que o “*cobre branco*” era utilizado no Oriente desde 1400 - 1700 A.C, contudo a facilidade de se confundir as minas de níquel com as de prata naquela época induzem a pensar que, na realidade, o uso de níquel foi posterior.

Em 1751, o químico Axel Frederich Cronstedt descreveu um tipo de substância metálica branca, referida mais tarde como níquel metálico, quando tentava extrair cobre da niquelina. A niquelina é um mineral composto essencialmente por níquel (42 %) e arsénio. No ano de 1755 o investigador sueco, Torbern Bergman, confirmou a descoberta de Cronstedt.

Desde a sua descoberta até 1820, o níquel teve pouca importância na economia industrial. Quando Michael Faraday, com a colaboração de seu associado Theodore Lothrop Stodard, foram bem-sucedidos na produção de uma liga sintética de ferro-níquel o níquel tornou-se uma substância de relevância económica. Esta descoberta foi o protótipo para a criação da liga níquel-aço primordial para a Revolução Industrial.

O níquel é considerado um micronutriente essencial para muitos microrganismos. Contudo, em concentrações milimolares (mmol), o níquel inibe o crescimento da maioria das bactérias naturais e é apenas tolerado por uma pequena parte de microrganismos (Burd, *et al.*, 1998). Estima-se que na crosta terrestre o níquel não exceda os 0.01 %, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Pode apresentar os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3, +4, sendo o mais comum, o estado +2. O níquel (II) forma complexos estáveis com vários tipos de ligandos inorgânicos, tais como, SO₃, NO₂, aminoácidos, polissacarídeos, substâncias húmicas, etc.

O níquel ocorre, naturalmente, em vários tipos de solos e rochas, podendo ter alta mobilidade dentro do perfil do solo (Meza-Montenegro *et al.*, 2012). Este elemento pode entrar no meio ambiente através de mecanismos de degradação da rocha (IPCS, 2008).

A distribuição de níquel nos perfis de solos está relacionada, essencialmente com a matéria orgânica e frações de argila, dependendo do tipo de solo (Kabata-Pendias, 2011). Geralmente, a solubilidade do níquel no solo é inversamente proporcional ao pH. Os hidróxidos de níquel existentes em pH > 6,7 são, predominantemente, insolúveis. Em solos tratados com cal, solos alcalinos, pode ocorrer uma redução da disponibilidade do níquel. Elevado conteúdo de níquel observado em solos é, geralmente, proveniente de actividades humanas. A concentração de níquel aumenta com a profundidade devido à sua elevada mobilidade (Kabata-Pendias, 2011; Pais e Benton Jones, 1997).

No solo, além da sua origem natural, o níquel pode também ser incorporado a partir dos esgotos das indústrias e através do uso de calcários e fertilizantes fosfatados, que podem conter até 300 mg/kg deste metal (Kabata-Pendias, 2011). As fontes de contaminação do solo com níquel são, essencialmente, os processos de meteorização das rochas e dos minerais, as aplicações das lamas residuais e de fertilizantes fosfatados e a actividade industrial, particularmente a combustão de carvão e de óleos (Congeevaran *et al.*, 2007). Nos solos contaminados, o níquel aparece na camada superficial, com efeitos nocivos na actividade microbológica daqueles, na germinação das sementes e no crescimento das plantas (Ashworth, 2004).

O conteúdo total de níquel no solo segundo Pais e Benton Jones (1997) é de 1 a 200 mg/kg e segundo o IPCS (2008), em solos agrícolas é de 3 a 1000 mg/kg. Contudo o teor médio de níquel nos solos varia entre 13 e 37 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011).

Nas seis cidades da Europa analisadas por Madrid *et al.* (2006), a cidade de Aveiro é a que apresenta um teor de níquel mais baixo com um valor de 11 mg/kg. Na cidade de Turim, Itália, foi encontrado o valor mais elevado com 207 mg Ni/kg.

Concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de enfarto do miocárdio e cancro (IPCS, 2008; OMS, 1998).

O efeito mais importante que o níquel pode provocar na população em geral é uma reacção na pele designada de dermatite por contacto com níquel. As poeiras da refinação do níquel podem provocar cancro do pulmão, da garganta e nasal. Os sais de níquel exercem a sua acção tóxica principalmente por acção gastrointestinal.

O níquel pode ser encontrado em alimentos tais como chá, café, cereais, frutas, batata e vegetais verdes. No entanto, existem poucos dados sobre a transferência de níquel para o Homem através de vegetais (Alina Kabata-Pendias, 2011; Déportes *et al.*, 1995). Aproximadamente metade da ingestão diária total de níquel é derivada do consumo de pães, cereais e bebidas (OMS, 1998).

Os níveis de níquel em comestíveis nos países Europeus e nos Estados Unidos, encontram-se, geralmente, entre 0.1 e 0.5 mg/kg, porém, por exemplo os legumes podem conter mais do que 1.0 mg/kg (IPCS, 2008).

Segundo a OMS a incorporação diária deste elemento através da ingestão varia de acordo com os hábitos alimentares da população. Enquanto no Reino Unido a ingestão média de níquel é de 140 a 150 µg/dia, nos Estados Unidos da América é de 69 a 162 µg/dia, e na Dinamarca de 60 a 260 µg/dia (OMS, 1998).

1.3. Poluição urbana: uma perspectiva global

Segundo o Decreto-Lei n.º102/2010 de 23 de Setembro, poluição urbana define-se como sendo “qualquer alteração às condições atmosféricas que comprometam a qualidade do ar ambiente, afectem a saúde pública e em particular a qualidade de vida dos cidadãos”. Nessa linha de visão, concentrações de poluentes na atmosfera que causem o aparecimento e/ou agravamento de doenças respiratórias, cardiovasculares, entre outras, na população, têm de ser combatidas de forma a proteger a saúde Humana e o ambiente.

Quando se fala de poluição urbana pode-se dividi-la em dois períodos, antes e depois da revolução industrial.

Antes da revolução industrial, a contaminação do ar estava, essencialmente, associada a processos naturais (fogos florestais, actividade vulcânica e processos metabólicos) e à utilização da madeira como combustível. Nas cidades pré-industriais a poluição do ar estava associada à queima de lenha e lixo para aquecimento das casas.

Com a revolução industrial os níveis da qualidade do ar agravaram-se. A contaminação atmosférica era, essencialmente, um problema das áreas urbanas onde se utilizava carvão como combustível doméstico e industrial e as fábricas estavam localizadas nas cidades para facilitar a acessibilidade dos seus trabalhadores.

Como exemplo da situação descrita pode realçar-se que nos anos 30 do século passado, chaminés a fumegar chegaram a ser consideradas um símbolo de crescimento e prosperidade como se mostra na figura 1.17, e as tentativas de combatê-las eram dispersas e ineficazes (Fenger, 2009), pois seria considerado como uma posição antagónica ao desenvolvimento industrial responsável pela criação de emprego e disponibilidade de bens.



Figura 1.17 – Anúncio para a exposição britânica em Copenhaga, em 1932 (Fenger, 2009).

Actualmente, com o crescimento mundial a população duplicou, o número de pessoas a viver nas grandes cidades aumentou drasticamente e o consumo global de energia subiu cinco vezes.

A nível global, o tráfego automóvel aumentou 10 vezes quando comparado com o período dos anos 70 e 80 (Fenger, 2009), tornando-se o principal responsável pelos elevados níveis de poluição nas grandes cidades.

Segundo os relatórios para a qualidade do ar e da contribuição dos transportes na qualidade do ar, emitidos pela Agência Europeia do Ambiente, a maioria das cidades europeias apresenta níveis elevados de poluentes atmosféricos causados pelo tráfego rodoviário (EEA-Report, 2013; EEA-Report, 2012 a; EEA-Report, 2012 b). Situação semelhante se verifica, há já algum tempo, noutras cidades do mundo (Fenger, 1999 e 2009; Mayer, 1999; Mage *et al.*, 1996). Apesar da evolução da indústria automóvel na produção de veículos menos poluentes, ou na utilização de combustíveis designados "amigos do ambiente", estas melhorias são superadas pelo aumento do parque automóvel em circulação, resultando num aumento global dos níveis de poluição. Em Portugal, onde a população aumentou somente 2 % ao ano na última década (INE, 2012), o número de veículos ligeiros de passageiros em 2011 era de 443 por 1000 habitantes (INE, 2012). Associado ao elevado número de veículos em circulação acresce o facto de a idade média do parque automóvel ter passado de 7 para 11 anos, sendo um dos mais velhos da Europa (INE-ETR, 2012; Autoportal, 2012).

No entanto, a poluição do ar é um assunto abrangente geográfica e temporalmente, com alcance que vai desde os problemas locais, designados "*here and now*", relacionados com a saúde humana e danos materiais, passando por fenómenos regionais como as chuvas ácidas até aos fenómenos globais como o aquecimento global da Terra, que ao longo dos próximos séculos pode mudar as condições de vida para o Homem e para a Natureza (Fenger, 1999).

Devido à permanência de alguns poluentes na atmosfera por largos períodos de tempo e às características da circulação atmosférica, a poluição do ar não é analisada como um problema apenas urbano mas sim com um carácter transfronteiriço, sendo responsável por alterações ao nível planetário, obrigando à conjugação de esforços a nível internacional.

Na figura 1.18, está representado um esquema da circulação dos poluentes na atmosfera, bem como as fontes e os factores que podem influenciar as suas concentrações.

A qualidade do ar urbano representa um importante problema de saúde pública. Na Europa, apesar de uma grande queda nos níveis de poluentes entre 1950 e 1980, com implementação da primeira directiva da Comissão Europeia sobre qualidade do ar ambiente, ainda permanecem grandes disparidades nos níveis de poluentes no ar dentro dos países europeus (Pascal *et al.*, 2013).

Segundo Janez Potočnik, Comissário da União Europeia para o Meio Ambiente, a poluição do ar reduz, a expectativa de vida humana em média mais de 8 meses e nas cidades e regiões mais poluídas, mais de 2 anos.

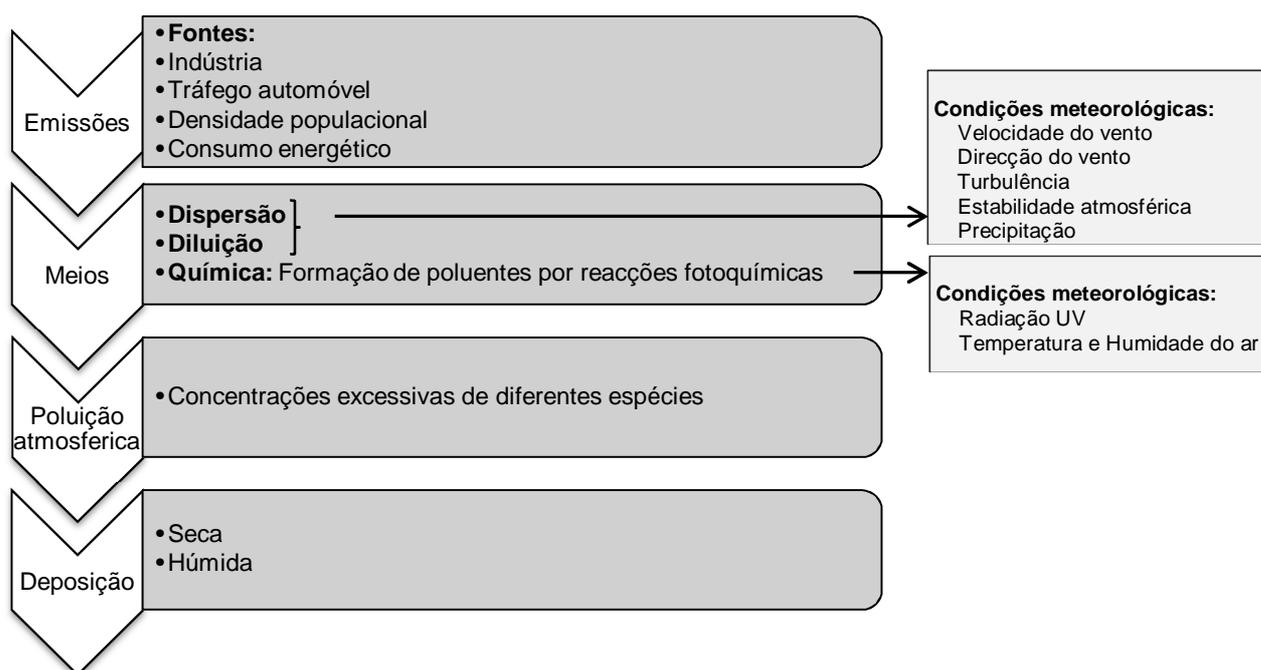


Figura 1.18 – Esquema da circulação dos poluentes na atmosfera (adaptado de Mayer, 1999).

A avaliação do impacto da poluição atmosférica nas cidades é de extrema importância, sendo essenciais várias etapas como a identificação, previsão e avaliação de variáveis críticas e possíveis mudanças de qualidade do ar (Shen, 1986).

Ao longo dos últimos 40 anos vários estudos por todo o mundo têm demonstrado a preocupação do Homem em monitorizar e controlar os poluentes, procurando uma solução para a sua diminuição na atmosfera e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de vida.

Em 1975, Lyndon R. *et al.* descreveram as relações entre uso da Terra e qualidade do ar, onde defendem que a qualidade do ar também pode ser influenciada pela alteração dos padrões de uso da Terra. Na década de 80, Jun Kagawa estudou os efeitos dos poluentes do ar na saúde, e como efectuar a gestão desses poluentes (Kagawa, 1984). Afirma que padrões de qualidade do ar são uma base para controlar poluentes perigosos no ambiente atmosférico protegendo a saúde humana e promovendo uma melhor qualidade do ar. No seu estudo ainda salienta a importância de estudos epidemiológicos e de exposição humana controlada, para avaliar os níveis mínimos de exposição que provavelmente podem causar efeitos adversos na saúde humana. É de referir que, passados 35 anos, esses estudos já são realizados e sujeitos a uma análise detalhada, o que reflecte a preocupação e sensibilidade para o controlo de poluentes na atmosfera (Wang *et al.*, 2015; Pio *et al.*, 2013).

Um dos primeiros estudos a nível mundial de poluição urbana surge em 1995 por Mage *et al.* com o título “Urban Air Pollution in Megacities of the World”. Este estudo menciona que a poluição atmosférica urbana é um problema ambiental existente sobretudo nos países em desenvolvimento. A OMS e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA ou UNEP, *United Nations Environment Programme*) elaboraram uma rede de monitorização da poluição atmosférica que cobre mais de 50 cidades em 35 países desenvolvidos em todo o mundo. Essa rede permite tirar conclusões sobre o comportamento e aprendizagem das várias cidades do mundo. Os resultados indicaram que as experiências anteriores dos países desenvolvidos (como o Reino Unido e Estados Unidos da América) não foram aprendidas pelos restantes países.

Já em 1995, a poluição do ar, em 20 das 24 megacidades do mundo (com mais de 10 milhões de habitantes), possuía teores elevados de poluentes com efeitos graves para a saúde. Foi então de extrema importância a implementação de estratégias de controlo de poluentes para as décadas seguintes (Mage *et al.*, 1996).

Em 1999, Helmut Mayer publicou um trabalho sobre poluição do ar nas principais cidades do mundo, onde concluiu que a poluição atmosférica aumentava à medida que a população, o tráfego, a indústria e o consumo de energia também aumentava nas cidades. No seu estudo verificou-se que os poluentes atmosféricos apresentaram ciclos diários, mensais e anuais típicos e que alguns dos poluentes, como as partículas, apresentaram níveis superiores aos recomendados pela OMS.

Em 1999, Jes Fenger, publicou um estudo sobre a qualidade do ar urbano na Europa, e mais uma vez factores como industrialização, elevada população, alto consumo de energia, elevada intensidade de tráfego automóvel estão na linha da frente das causas da perda de qualidade do ar nas principais cidades da Europa.

Na figura 1.19 apresenta-se um esquema proposto por Fenger, em 1999, para o desenvolvimento típico dos níveis de poluição do ar urbano. Dependendo do tempo de início do controlo de emissão de poluentes, a estabilização e posterior melhoria da qualidade do ar pode ocorrer mais cedo ou mais tarde na linha do nível de desenvolvimento.

Com o objectivo de correlacionar a poluição do ar com variáveis meteorológicas, Cogliani (2001) realizou um estudo sobre a previsão da poluição do ar feito através da medição dos índices de poluição de NO₂, CO e O₃ nas cidades de Milão, Florença e Vicenza.

Em 2003, Vanz *et al.* avaliaram a poluição do ar por chumbo no material particulado na cidade de Rio Grande, no Brasil. Os dados obtidos mostraram que existe um processo de contaminação atmosférica por chumbo na cidade, e que nalgumas regiões da cidade os teores de chumbo superam em determinados dias os limites legais estabelecidos para os países da Europa Oriental e pela OMS (500 ng/m³).

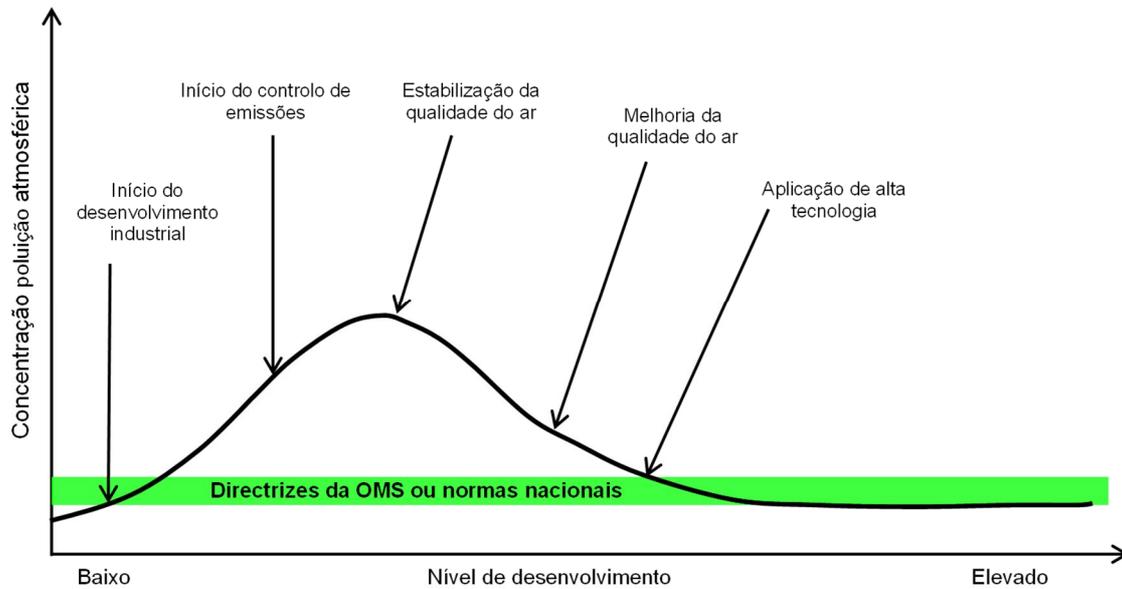


Figura 1.19 – Esquema de um desenvolvimento típico dos níveis de poluição do ar urbano (adaptado de Fenger, 1999; Mage *et al.*, 1996,).

Nicodemos *et al.*, em 2007 concluíram que um intenso e contínuo crescimento populacional de forma desordenada e sem planeamento, pode causar graves problemas de saúde pública devido à degradação da qualidade do ar. Na cidade de Uberlândia, no Brasil, a população passou de aproximadamente 126 mil para 608 mil habitantes. Mostrou também que as condições meteorológicas são fortemente correlacionadas entre si e com os poluentes atmosféricos.

Em 2008, Chan *et al.* publicaram um artigo de revisão sobre a poluição do ar em mega cidades da China. A China devido à sua rápida expansão económica e desenvolvimento industrial, é actualmente considerada o motor do crescimento económico do mundo. Esse crescimento económico tem sido acompanhado por um aumento da população em áreas urbanas e, conseqüentemente, o surgimento de uma série de megacidades, desde a década de 1990, o que resultou num grande aumento do consumo de energia, das emissões de poluentes atmosféricos e a perda da qualidade do ar nas cidades e no ambiente em seu redor. A poluição do ar tornou-se uma das principais preocupações ambientais. Actualmente, Pequim, Xangai e a região do Delta do Rio das Pérolas, incluindo Hong Kong, são as regiões economicamente mais desenvolvidas da China e, por conseguinte, as que apresentam maiores problemas de qualidade do ar.

A fim de proteger o ambiente e o ar urbano, os governos promoveram políticas e programas nas áreas da energia, do transporte, do ambiente, controlo da poluição industrial e gestão de resíduos perigosos e tóxicos nas suas cidades. Também no ano de 2008, na

Turquia, foi feito um trabalho de avaliação da qualidade do ar numa das principais cidades (Özden *et al.*, 2008).

No ano de 2009, salientam-se dois estudos, um que relaciona directamente a poluição do ar com o tráfego automóvel, usando como bioindicador as folhas das árvores, demonstrando que os teores de PM₁₀ estão directamente correlacionados com as propriedades magnéticas das folhas das árvores e que as partículas com diâmetro inferior a 0.1µm (PM_{0.1}) são altamente prejudiciais para a saúde (Mitchell *et al.*, 2009). No segundo trabalho Fenger apresenta uma perspectiva da poluição do ar nos últimos 50 anos mostrando que os dados do poluente SO₂, entre o período de 1980 a 2000, seguem o desenvolvimento típico dos níveis de poluição do ar urbano (ver figura 1.19) (Fenger, 2009).

Na figura 1.20, pode observar-se que os teores de SO₂, aumentaram até por volta de 1970, altura em que os acordos internacionais de redução dos teores de poluentes no ar entraram em vigor e posteriormente os teores reduziram drasticamente.

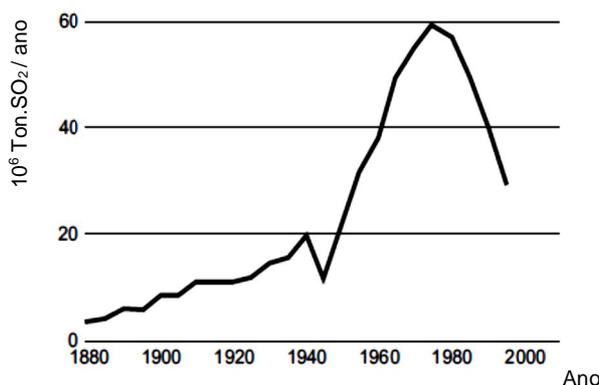


Figura 1.20 – Emissões europeias de dióxido de enxofre (SO₂) (Fenger, 2009).

Em 2011, vários estudos surgiram, avaliando a qualidade do ar (em diversos locais, incluindo túneis rodoviários) e os riscos para a saúde pública (Gao *et al.*, 2011; Ilić *et al.*, 2011; Fattore *et al.*, 2011; Peled, 2011; Oliveira *et al.*, 2011), determinando concentrações de poluentes primários e secundários como por exemplo, NO, NO_x, PM_{2.5}, PM₁₀, chumbo, SO₂, PAH e O₃, em diversas cidades da Europa e em diferentes locais das cidades.

Foi também analisado a composição da água da chuva na costa oeste de Portugal por forma a concluir sobre a qualidade do ar e comparar com dados de há 20 anos, onde se concluiu que a composição é sensivelmente a mesma (Santos *et al.*, 2011).

Um trabalho publicado em 2012, por Adame *et al.* dá a conhecer os resultados referentes a um curto período de tempo (12 e 13 de Agosto de 2006), onde uma variação na qualidade do ar ocorreu no sudoeste da Península Ibérica. Altas concentrações de ozono, de CO e PM₁₀ foram registadas em várias estações de qualidade do ar, e em alguns casos atingindo valores recorde. Durante o final da tarde e à noite, do período de análise, as informações e os limiares de alerta do ozono superficial nas estações costeiras foram excedidos, com picos de 270 µg/m³. As concentrações de CO e PM₁₀ chegaram a 1800 µg/m³ e 240 µg/m³ respectivamente. Os resultados indicam que o evento foi causado pelo transporte de longa distância de massas de ar a partir dos incêndios florestais que ocorreram no noroeste da Península Ibérica (Galiza e norte de Portugal) durante as duas primeiras semanas de agosto de 2006. Massas de ar carregadas de poluentes foram transportados cerca de 1000 km de norte a sul, ao longo de Portugal e do Oceano Atlântico, para alcançar o sudoeste da Península Ibérica, com o conseqüente impacte negativo sobre a qualidade do ar da região. Este trabalho vem evidenciar a importância das condições meteorológicas na avaliação da qualidade do ar.

Em 2012, Ji *et al.* deram a conhecer os teores de poluição do ar em algumas cidades do norte da China relativos ao ano de 2009. Os teores de PM₁₀ atingiram valores na ordem dos 600 µg/m³, valores muito superiores aos aceites pela Qualidade do Ar Ambiente Nacional (NAAQ, National Ambient Air Quality) do padrão do nível II (150 µg/m³) e nível III (250 µg/m³). Quando comparado com a directriz da OMS para a média anual de PM₁₀ (20 µg/m³) este valor está 60 vezes acima do recomendado. Se comparado com a média diária recomendada pela OMS para PM₁₀ (50 µg/m³) está 12 vezes acima do aconselhado.

Como forma de diminuir os teores de poluentes no ar, umas das possíveis soluções é a utilização de vegetação como filtro passivo do ar urbano. No Reino Unido, investigadores propuseram um modelo, designado por "Green roofs", para a redução dos teores de poluentes na atmosfera. Esta investigação comprovou a diminuição de poluentes recorrendo à plantação de vegetação nos telhados dos edifícios (Speak *et al.*, 2012).

A poluição do ar está associada a uma série de doenças e sintomas que prejudicam a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos nas cidades (Leiva G. *et al.*, 2013; Romero-Lankao *et al.*, 2013; Pascal *et al.*, 2013). Nos últimos 10 anos, na Europa, vários estudos epidemiológicos têm relatado a associação entre o aumento dos níveis diários de ozono (O₃), matéria particulada, metais tóxicos e outros poluentes, e um aumento da mortalidade e internamentos hospitalares, predominantemente relacionados com doenças respiratórias e cardiovasculares (Atkinson *et al.*, 2012; Orru *et al.* 2012; Garrett e Casimiro, 2011; Linares *et al.*, 2010; Stafoggia *et al.*, 2009; Samoli *et al.*, 2008; Ballester *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2004; Katsouyann, 2003).

Um dos projectos que visou a melhoria do conhecimento e comunicação para a tomada de decisão sobre a poluição atmosférica e saúde na Europa foi o projecto Aphekom - *Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe*. Este projecto, que decorreu entre 2008 e 2011, visou a criação de uma nova, clara e significativa informação sobre os efeitos na saúde da poluição do ar na Europa. Entre outros, o projecto avaliou os benefícios, monetários e na saúde, da redução da exposição a curto e longo prazo ao material particulado (PM) e ozono em 25 cidades europeias. Os impactes na saúde foram avaliados utilizando dados de qualidade do ar, sendo as pessoas seguidas através de exames médicos de rotina. Para este estudo foi considerado a diminuição dos níveis de poluentes atmosféricos em comparação com as directrizes da OMS para a qualidade do ar.

Este estudo permitiu concluir que o maior problema de saúde pública está relacionado com as doenças crónicas atribuídas aos impactes da exposição às PM_{2.5}. Ao cumprir o valor de referência da OMS de 10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/ano, a expectativa média de vida aos 30 anos aumentava até mais 22 meses, dependendo da cidade, correspondendo à redução de menos 19 mil mortes. O ganho monetário associado seria de 31 biliões de euros por ano, incluindo neste valor as poupanças em despesas de saúde. Contudo os custos associados ao bem-estar e ao aumento da expectativa de vida são incalculáveis.

Das 25 cidades estudadas pelo projecto Aphekom, entre Julho de 2008 e Março de 2011, a capital da Roménia ocupa o primeiro lugar das cidades mais poluídas. Em Bucareste, a redução de partículas finas no ar pouparia 22.1 meses de vida aos seus habitantes, quase dois anos. De facto, os investigadores destacaram os teores de PM_{2.5} em Bucareste, com uma concentração de 38.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este registro de poluição é particularmente atribuído ao tráfego rodoviário próximo das habitações.

É importante referir que Portugal não fez parte da rede Europeia do projecto Aphekom, como ilustra a figura 1.21.

Na figura 1.22 podem ver-se os resultados, retirados do relatório síntese do projecto Aphekom, do ganho médio previsto da expectativa de vida (meses) para pessoas com 30 anos de idade ou mais velhas em 25 cidades do projecto Aphekom, para uma diminuição do nível médio anual de PM_{2.5} a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (directriz da OMS).

Nas 25 cidades da Europa estudadas pelo projecto Aphekom, com aproximadamente 39 milhões de habitantes, valores anuais de PM_{2.5} superiores aos recomendados pela OMS resulta em 19 milhões de mortes, 15 milhões de doenças cardiovasculares e 31.5 mil milhões de euros em custos relacionados com a saúde.

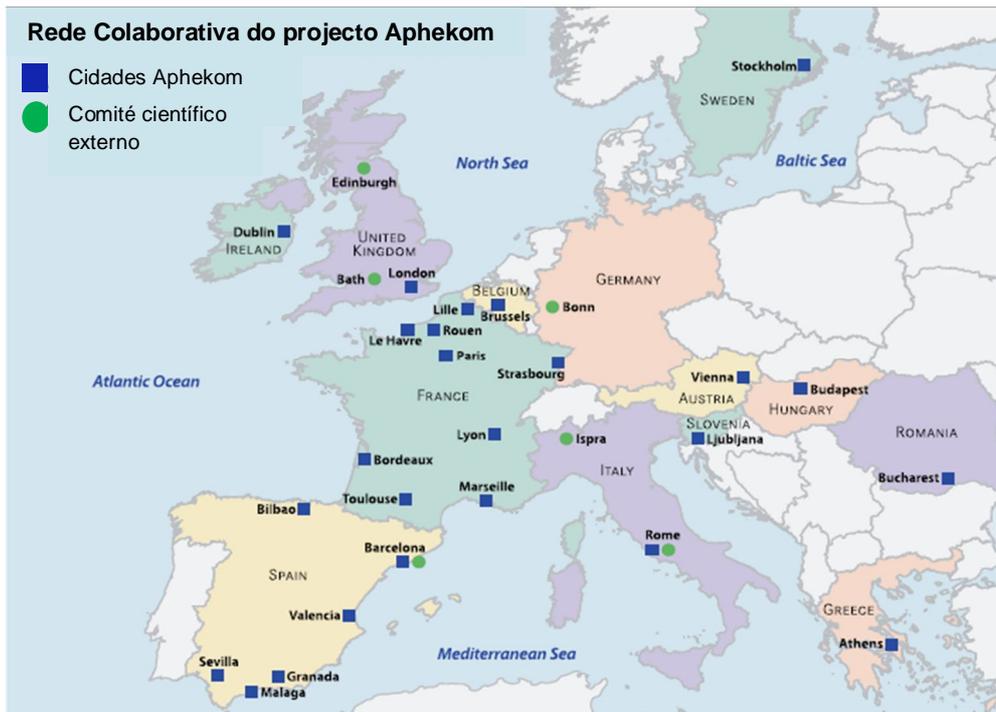


Figura 1.21 – Rede colaborativa do projecto Aphekom em 2009 (Relatório síntese do projecto Aphekom, 2009).

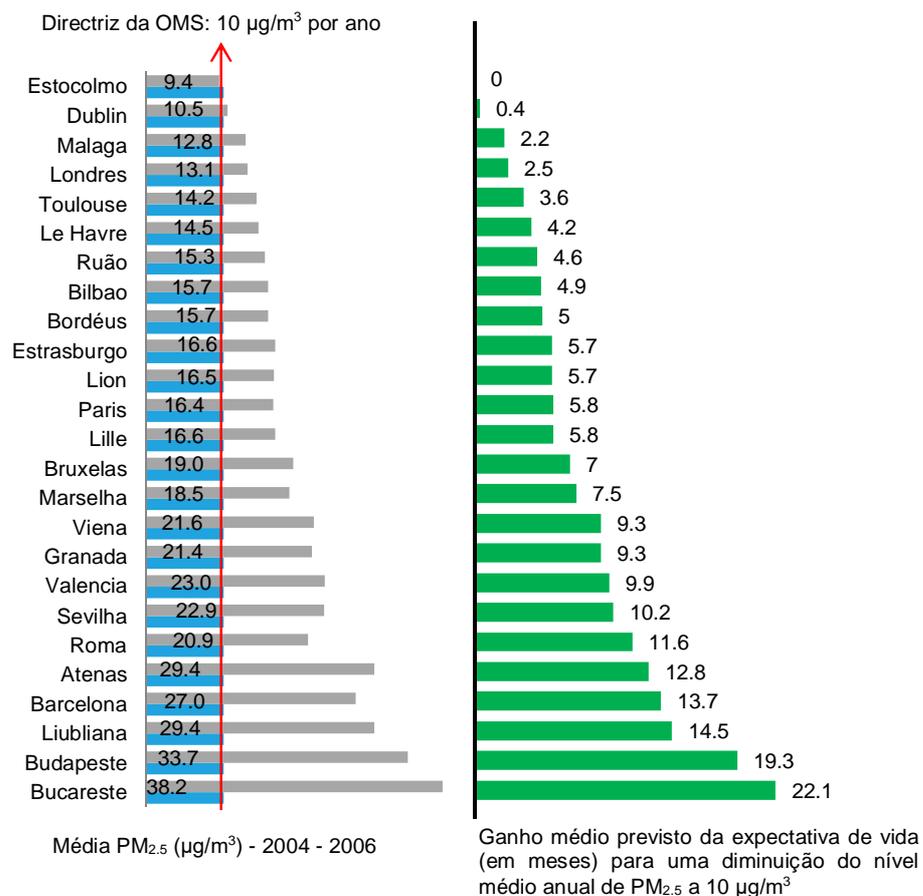


Figura 1.22 – Concentração média de PM_{2.5} (µg/m³) vs ganho médio previsto da expectativa de vida (em meses) (Adaptado do relatório de síntese do projecto Aphekom, 2009).

Como conclusão pode dizer-se que os cidadãos europeus ainda estão expostos a concentrações superiores às recomendadas pela OMS. O projecto Aphekom forneceu estimativas robustas que confirmam que a redução da poluição do ar urbano resultaria em ganhos de saúde e monetários significativos para a Europa.

No estudo divulgado pela OMS, em Setembro de 2011 (Urban outdoor air pollution database), apenas 5 cidades, em Portugal, contribuíram para a avaliação da qualidade do ar. Em Maio de 2014, o mesmo organismo divulgou um novo estudo, Ambient air pollution database, sobre a poluição atmosférica em várias cidades por todo o mundo, sendo que em Portugal 15 cidades foram alvo de avaliação em termos de PM₁₀ e PM_{2.5}.

As cidades e os teores de partículas no ar referentes aos anos de 2008 e 2011 estão apresentados na tabela 1.15.

Tabela 1.15 – Média anual de PM₁₀ e PM_{2.5} nas cidades Portuguesas, nos anos de 2008 e 2011 (OMS, 2011, 2014).

Cidade	2008		2011	
	PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2.5} (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2.5} (µg/m ³)
Almada	-	-	26	12
Amadora	-	-	21	9
Barreiro	-	-	25	11
Braga	28	-	20	9
Faro	-	-	22	10
Funchal (2010)	27	9	29	12
Lisboa	30	11.9	28	14
Maia	26	7.8	-	-
Matosinhos	23	-	30	13
Paredes	-	-	34	14
Porto	-	-	31	7
Seixal	-	-	39	17
Setúbal	-	-	26	11
Valongo	-	-	33	14
Vila Franca de Xira	-	-	20	8
Vila Nova Gaia	-	-	26	11

O estudo revela ainda que Portugal apresenta médias anuais de PM₁₀ e PM_{2.5} superiores aos valores recomendados pela OMS que são de 20 e 10 µg/m³ por ano, respectivamente. O país com menores valores tanto de PM₁₀ como de PM_{2.5} é a Islândia (9 e 5 µg/m³, respectivamente) e o mais poluído é o Paquistão, com valores de 282 e 101 µg/m³, respectivamente, chegando a atingir valores de 540 e 111 µg/m³, na cidade de Peshawar. Apesar do Canada apresentar duas das cidades menos poluídas do mundo, Kitimat (3 e 8 µg/m³ de PM₁₀ e PM_{2.5}, respectivamente) e Powell River (- e 2 µg/m³), o país não é o menos poluído, com valores de PM₁₀ de 11 µg/m³ e de PM_{2.5} de 8 µg/m³, ambos teores abaixo dos valores limites impostos pela OMS (OMS, 2014). De referir que apesar

dos Estados Unidos da América serem um país de elevada densidade populacional e bastante industrializado possui teores de partículas na atmosfera próximos dos limites impostos pela OMS, com a cidade de Lake Havasu como uma das menos poluídas a nível mundial (6 e 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$).

Os valores anuais relativos aos teores de PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ dos referidos países estão indicados na tabela 1.16.

Tabela 1.16 – Média anual de PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ em diferentes países (OMS, 2014).

Países	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Islândia (ano 2011)	9	5
Canadá	11	8
América (2012)	20	12
Portugal (ano 2011)	27	12
Paquistão (ano 2010)	282	101

O banco de dados da OMS contém resultados da monitorização da poluição do ar urbano de 1622 cidades de 91 países. A qualidade do ar é representada pela concentração média anual de partículas PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$.

A base de dados abrange o período de 2008 a 2013, com a maioria dos valores entre 2010 e 2012. As principais fontes de dados incluem relatórios nacionais disponíveis publicamente, redes regionais e publicações seleccionadas. A base de dados pretende ser a mais representativa da exposição que o ser humano está sujeito e, portanto, colecta, principalmente, as medições das estações de monitorização localizadas em meio urbano, tráfego urbano, áreas residenciais, comerciais e mistos.

A média anual de PM_{10} a nível mundial é de 58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e de $\text{PM}_{2.5}$ é de 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média obtida pelos dados fornecidos pelos 91 países participantes). Os teores das PM divulgados pela OMS são médias ponderadas considerando o número de habitantes.

Um estudo divulgado pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2012) revelou que no ano de 2011 na Avenida da Liberdade (Lisboa) o valor anual de PM_{10} foi ultrapassado, segundo o Decreto-Lei n.º 102/2010, em 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ obtendo-se um valor de 44.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Relativamente ao número de excedências permitidas (35 excedências/ano civil) do valor diário (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para as PM_{10} , segundo o mesmo decreto-lei, nesta estação foram registados 113 dias com valores acima das 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (APA, 2012).

Com o aumento da construção de túneis rodoviários nas cidades, a poluição no seu interior tornou-se uma preocupação. Os níveis elevados de poluição encontrados são uma causa pontual de contaminação do ar local, pois a exaustão desses poluentes, sem

qualquer tratamento, para céu aberto contribui para um aumento da poluição atmosférica (Pio *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2011).

O conhecimento de uma relação entre tráfego automóvel e a emissão de poluentes para atmosfera é de elevada importância e permitindo ter uma ideia do peso desta fonte comparativamente a outros igualmente importantes (Smit *et al.*, 2010; Baldasano *et al.* 2010).

Smit *et al.* (2010) publicaram um artigo de revisão sobre validação de modelos de emissão de poluentes que relacionam o tráfego automóvel e as suas emissões para atmosfera. Este artigo realça que existe pouca literatura relativa à validação de modelos de emissões do transporte rodoviário. Uma característica importante dos estudos de validação é que estes são muitas vezes conduzidos para situações específicas de tráfego local durante períodos de tempo relativamente curtos (horas ou dias). Isto significa, que estes estudos irão apenas validar parcialmente os modelos de emissão de poluentes causados pelo tráfego rodoviário. Como consequência, a informação de um único estudo não pode ser utilizada para a avaliação global do modelo. Isso leva a concluir que, neste momento, não existe uma compreensão global das incertezas em modelos de emissão de tráfego e os principais factores que afectam os erros de previsão.

No decorrer do ano de 2010, Baldasano *et al.* publicaram um trabalho que relacionou a diminuição dos limites de velocidade do tráfego automóvel com o impacto que essa medida poderia ter na qualidade do ar urbano, na cidade de Barcelona. Os dados foram baseados num modelo de emissão, que considera as velocidades médias hora a hora, a intensidade de tráfego por hora e o efeito do congestionamento do tráfego. De um modo geral essa medida teve um impacto directo nas emissões de poluentes que reduziram até 4 % na cidade. No entanto os efeitos locais desta redução conseguiram ter um impacto positivo nas áreas adjacente às estradas, atingindo uma redução de poluentes de 11 %. Neste sentido, os efeitos de limitação de velocidade avaliados, representam melhorias nos níveis de qualidade do ar entre 5 a 7 % nos poluentes primários, na área urbana, melhorando directamente o bem-estar de 1.35 milhões de habitantes (mais de 41 % da população da Região Metropolitana) e afectando 3.29 milhões de moradores que estão potencialmente a beneficiar desta estratégia para a gestão e melhoria da qualidade do ar (redução de 0.6 % nas taxas de mortalidade na área).

De forma a monitorizar e avaliar correctamente a qualidade do ar é cada vez mais importante a construção e validação de modelos fiáveis de transporte de poluentes atmosféricos (Brandt *et al.*, 2012). A avaliação do modelo DEHM (Danish Eulerian Hemispheric Model) para a Europa mostra que este modelo apresenta resultados satisfatórios para espécies tais como ozono, NO₂, SO₂ e aerossóis inorgânicos secundários (Brandt *et al.*, 2012).

Solazzo *et al.* (2012) estudaram um novo modelo para avaliar os teores de PM₁₀ e PM_{2.5}. O AQMEII (Air Quality Model Evaluation International Initiative) permitiu avaliar a concentração de partículas na Europa e América do Norte através de modelos interlaboratoriais, que contribuíram para uma análise estatística mais consistente

No ano de 2014 é de referir dois episódios de poluição atmosférica que ocorreram na Europa. O primeiro ocorreu a 16 de Março, onde a qualidade do ar na cidade de Paris atingiu um dos piores patamares da história, com teores de PM₁₀ diários de 180 µg/m³ (mais de 3 vezes superiores aos permitidos pela OMS, 50 µg/m³ dia), tendo o governo francês restringido a circulação de automóveis na cidade, rivalizando com a capital chinesa Pequim, que no ano de 2010 atingiu um teor de PM₁₀ de 121 µg/m³ e de PM_{2.5} de 56 µg/m³. O segundo episódio ocorreu a 4 de Abril. A capital Inglesa tinha atingido, nessa semana, indices históricos de poluição e perante a degradação da qualidade do ar, as autoridades apelaram para que a população ficasse em casa e que fosse evitado o exercício físico ao ar livre.

A 13 de Maio, do mesmo ano, vários jornais publicaram os teores de partículas no ar nas 15 cidades monitorizadas em Portugal concluindo que 13 ultrapassaram os limites da OMS de 2011.

Do levantamento feito pela Organização Mundial de Saúde, em Maio de 2014, pode concluir-se que aproximadamente nove em cada dez habitantes das cidades do mundo estão expostos a níveis de poluição acima dos limites considerados seguros para a saúde pública. A qualidade do ar na maioria das zonas urbanas do planeta piorou, aumentando os problemas de doenças respiratórias. No caso de Portugal pode concluir-se que todas as zonas urbanas monitorizadas apresentam níveis de poluição acima dos recomendados pela OMS, com excepção de Braga e Vila Franca de Xira. A cidade do Seixal é onde o ar atmosférico está mais poluído com quase o dobro do recomendado. O levantamento dos dados permitiu ainda concluir que apenas 12 % das cidades de todo o mundo respiram “ar limpo”.

1.4. Matrizes ambientais

A presença de metais tóxicos nas diversas matrizes ambientais estudadas, solos, folhas de choupo, ar (partículas) e água da chuva, pode ter origem natural e/ou antropogénica, sendo esta última a principal razão para o aumento da concentração de metais designados tóxicos, em especial em solos urbanos. (Meza-Montenegro *et al.*, 2012; Wuana e Oikieimen, 2011; Fiera *et al.*, 2009; Carneiro e Takayanagui, 2009). Estes tipos de matrizes são classificados como indicadores ambientais.

Os indicadores ambientais são considerados ferramentas de acompanhamento de alteração de padrões ambientais e de estratégia de acção sobre o meio ambiente através da análise sistemática das evoluções temporais, em relação a uma situação de referência, com o objectivo de estabelecer metas e verificar eficiência e eficácia das acções (Ribeiro *et al.*, 2008). Segundo a European Environment Agency, indicadores ambientais comunicam os aspectos considerados críticos ou típicos para as inter-relações complexas entre as espécies naturais e os componentes abióticos do sistema ambiental.

Segundo Danz *et al.* (2005) os indicadores ambientais são ferramentas que permitem medir e monitorizar ao longo do tempo diversos poluentes, bem como avaliar os impactes das actividades antropogénicas no sistema biológico. São considerados mecanismo para o desenvolvimento de políticas de decisão ambiental em diferentes escalas.

Uma grande vantagem na utilização de um indicador ambiental prende-se com a possibilidade de se poderem realizar estudos históricos que traduzam a variação da poluição ambiental num determinado local. Estes são usados na monitorização de poluentes como os pesticidas, metais e gases tóxicos. (Arias *et al.*, 2007; Dauwe *et al.*, 2002; Marques *et al.*, 1999).

Um indicador ambiental pode classificar-se como um bioindicador. Este é um organismo natural que permite obter informações, não só acerca das consequências de uma exposição directa a um agente poluente, mas também, relacionar os níveis de contaminação ambiental de um determinado local com o tempo ou tipo de exposição. Esta evidência é normalmente traduzida pela variação de um ou mais sinais ou parâmetros biológicos, químicos, celulares, fisiológicos ou comportamentais, provocada pela presença do agente tóxico (Pignata *et al.*, 2002; MacFarlane *et al.*, 2000).

A escolha de um indicador ambiental e em particular de um bioindicador deve ser efectuada com base em alguns requisitos: o mesmo deve ser abundante na área de interesse, de fácil identificação, apresentar um tempo de vida longo, ser relativamente tolerante e acumulador do agente agressor e providenciar uma quantidade suficiente de amostra para análise (MacFarlane *et al.*, 2000).

No caso particular da poluição atmosférica, as plantas, em alternativa aos habituais procedimentos analíticos de recolha de partículas aéreas, são frequentemente utilizadas como bioindicadores (Madejon *et al.*, 2013; Rodriguez *et al.*, 2012; Pignata *et al.*, 2002; Djingova *et al.*, 1999; Djingova *et al.*, 1995). No caso das árvores determina-se o teor médio de um dado poluente depositado nas suas folhas. Como exemplo é de salientar o caso da monitorização do chumbo presente no ar, em que este procedimento é muito importante uma vez que a quantidade deste elemento presente no solo tende a ficar retido nas raízes, não sendo transportado para o resto da árvore (ao contrário do que acontece, por exemplo,

com o cádmio, que apresenta uma elevada taxa de transferência solo-planta (Ciadamidaro *et al.*, 2013; Madejón *et al.*, 2004; Satarug *et al.*, 2003). Assim, consegue garantir-se uma correlação directa entre o teor de chumbo presente no ar e o depositado nas folhas da árvore (Hol *et al.*, 1997). Neste âmbito, líquenes e musgos são espécies vegetais também muito utilizadas (Giordano *et al.*, 2013; Zechmeister *et al.*, 2005; Carignan *et al.*, 2002).

Outros exemplos de indicadores ambientais utilizados na monitorização da poluição nos ecossistemas são os anéis resultantes do crescimento de árvores, frutos, sedimentos em mares, lagos ou pântanos, núcleos de blocos de gelo e a água da chuva (Madejón *et al.*, 2013; Ciadamidaro *et al.*, 2013; Rodriguez *et al.*, 2012; Fiera, 2009; Bellis *et al.*, 2002; Vallelonga *et al.*, 2002; Huh e Chen, 1999; Budd *et al.*, 1998).

A utilização de sangue humano, tecido dentário ou até mesmo cabelos são alguns exemplos da utilização do ser humano como bioindicador da exposição a metais (Black *et al.*, 2002; Furman e Laleli, 1999).

No caso das folhas de choupo, este indicador ambiental é classificado como bioindicador, com a função de detecção e monitorização de mudanças ambientais (McGeoch, 1998; Silva, 2010).

O solo apresenta uma elevada capacidade de retenção dos metais tóxicos, sendo utilizado como um indicador ambiental deste tipo de poluentes. Quando a capacidade é ultrapassada, os metais ficam biodisponíveis no meio, podendo contaminar a cadeia alimentar, através do cultivo do solo contaminado, ou serem lixiviados colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas. O solo é um exemplo de uma matriz ambiental que permite quantificar o teor de metais acumulados ao longo dos anos.

1.4.1. Solo: caracterização e composição

Os solos são sistemas heterogéneos, complexos e dinâmicos onde ocorrem múltiplas reacções físicas, químicas, biológicas e mineralógicas. São um recurso natural limitado, e não renovável na escala temporal humana, base de toda a vida terrestre, que pode estar mais ou menos modificado como resultado da acção do Homem.

A caracterização físico-química de um solo visa conhecer o pH, os sais solúveis, a capacidade de troca catiónica, a matéria orgânica, a matéria mineral, os elementos constituintes e os nutrientes, de modo a monitorizar o seu estado de poluição e a conhecer a sua fertilidade.

Ao efectuar um corte vertical no solo podem visualizar-se as variações acentuadas das suas características com a profundidade, denominando-se por horizontes do solo as diferentes porções, sendo irregulares mas paralelas à superfície do terreno. A diferenciação

de horizontes dá-se, essencialmente, como resultado de fenómenos de alteração e migração. A acção do clima, vegetação e microrganismos depende de factores como o relevo do terreno e o período temporal desde o início da diferenciação de horizontes. A distribuição dos constituintes minerais resulta de reacções químicas, bioquímicas, alterações físicas e migração em profundidade, levando assim à formação dos diferentes horizontes do solo.

Na figura 1.23 está representado o conjunto dos diferentes horizontes, representando o perfil de um solo.

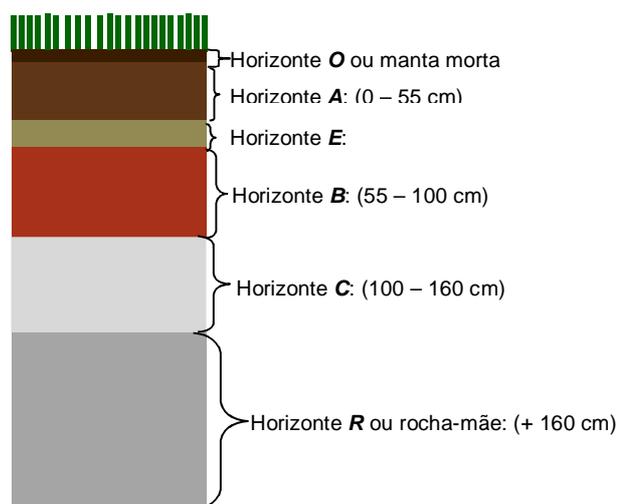


Figura 1.23 – Perfil típico do solo de um ambiente temperado (adaptado de Press e Siever, 1998).

O horizonte **O** ou manta morta é composto, essencialmente, por matéria orgânica em processo de decomposição, principalmente folhas, ramos e outros detritos soltos. Possui ainda uma vasta comunidade de microorganismos. O horizonte **A** é constituído por uma mistura de matéria orgânica e fracção mineral. Neste horizonte decorre uma elevada actividade biológica e verifica-se a influência de diferentes factores como o clima e actividade agrícola (Costa, 2004). O horizonte **E** possui reduzida quantidade de matéria orgânica. A percolação de água remove partículas finas deste horizonte e dissolve compostos inorgânicos que transporta para regiões mais profundas. O horizonte **B** constituído por uma camada formada em parte pela acumulação do material lixiviado das camadas superiores, é caracterizado por acumular minerais de argila, ferro, alumínio, entre outros como carbonatos e sílica. É ao conjunto destes três horizontes, **A**, **E** e **B**, que se dá o nome de solo. A camada do horizonte **C** é constituída por material mineral da rocha mãe pouco fragmentado. Por fim o horizonte **R** ou rocha-mãe, onde se encontra o substrato rochoso inalterado.

A matéria mineral sólida, resultante das rochas, (constituinte principal do solo), pode incluir quantidades extremamente variáveis de fragmentos de rocha, minerais primários (ex.: quartzo, micas, feldspato) e minerais de origem secundária, ou seja, resultantes da alteração dos primários, nomeadamente, minerais de argila, óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro e, em vários casos, carbonatos de cálcio, de magnésio e muitos outros.

A matéria orgânica do solo é constituída por resíduos de plantas e outros organismos em decomposição, produtos excretados pelos organismos vivos e produtos de síntese originados à custa dos anteriores. A matéria orgânica é habitada por grande número de microrganismos em actividade. Quando os solos contêm entre 20 e 30 % de matéria orgânica e em espessura são superiores 30 cm, são considerados como solos orgânicos, sendo em pequeno número em Portugal. Todos os restantes, que são os mais vulgares em Portugal, são os solos minerais, ou seja, a matéria mineral é dominante.

Pode então referir-se que a composição do solo compreende matéria mineral, matéria orgânica, água e ar.

O gráfico da figura 1.24 ilustra um esquema da composição do horizonte A de um solo mineral, onde a parte sólida é constituída por minerais e matéria orgânica.

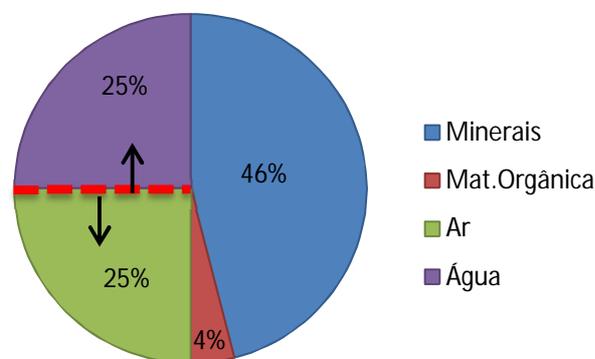


Figura 1.24 – Composição, média, típica de um solo mineral (horizonte A) (adaptado de Lepsch, 2011).

As partículas de solo apresentam formas e dimensões extraordinariamente variáveis. Na tabela 1.17 encontra-se a classificação das partículas de solo segundo a escala de *Atterberg* (Costa, 2004).

Na maior parte dos solos, mais de 90 % do peso seco da fracção inorgânica é constituída por óxidos de silício, de alumínio e de ferro, sendo 50 a 75 % óxido de silício. Os restantes, menos de 10 %, são constituídos por óxidos de cálcio, de magnésio, de sódio, de potássio, de titânio, de fósforo, de manganês, de enxofre, de cloro e de outros elementos.

Tabela 1.17 – Classificação das partículas de solo segundo a escala de *Atterberg* (adaptado de Costa, 2004).

Partícula	Diâmetro (mm)
Blocos	>200
Calhaus	200 – 100
Pedras	100 – 50
Pedras miúdas	50 – 20
Cascalho	20 – 5
Saibro	5 – 2
Areia grossa	2 – 0,2
Areia fina	0.2 – 0.02
Limo ou silte	0.02 – 0.002
Argila	<0.002

A fracção orgânica dos solos contém, geralmente, mais de 95 % do azoto total, cerca de 5 a 60 % do fósforo e 10 a 80 % do enxofre totais (Costa, 2004).

A fracção mineral dos solos é constituída por minerais primários constituintes da rocha (quartzo, feldspatos, micas, anfíbolos, etc.) e os minerais secundários provenientes da alteração dos materiais primários (minerais de argila, óxidos de ferro e alumina, óxidos de cálcio, etc.).

Considera-se que a fracção fina do solo é aquela que passa por um crivo de 2 mm de diâmetro e é esta porção que é normalmente submetida a análise, após tratamento preliminar.

É importante saber se os metais que se querem estudar se encontram naturalmente presentes no solo, e caso existam, em que quantidades. A mobilidade e a transformação dos metais nos solos dependem das propriedades e características físico-químicas e mineralógicas destes e das quantidades de metal introduzidas.

Na tabela 1.18 encontram-se os valores médios estimados da concentração de alguns metais presentes na litosfera (Shaw, 2000).

Tabela 1.18 – Concentração média estimada, em mg/l, dos metais presentes na litosfera (adaptado de Shaw, 2000).

Elemento	Concentração na litosfera	Solos	
		Minerais	Orgânicos
Cádmio	0.5	0.2	0.9
Níquel	75	16	70
Cobre	24	20	350
Zinco	70	50	66
Mercúrio	0.243	0.070	0.161
Chumbo	31.5	17	44

A concentração média estimada dos metais na crosta terrestre, segundo Mason, (Mason, 1982) está representada na tabela 1.19.

Tabela 1.19 – Concentração média estimada, em g/t, dos elementos na crosta terrestre (adaptado de Mason, 1982).

Elemento	Concentração média na crosta Terrestre	Elemento	Concentração média na crosta Terrestre
Alumínio	81 300	Molibdénio	1.5
Antimónio	0.2	Níquel	75
Arsénio	1.8	Nióbio	20
Bário	425	Platina	0.001
Berílio	2.8	Potássio	25 900
Bismuto	0.2	Terras raras	120
Boro	10	Ródio	0.005
Cadmio	0.2	Rubídio	90
Cálcio	36 300	Selénio	0.05
Crómio	100	Silício	277 200
Cobalto	25	Prata	0.07
Cobre	55	Sódio	28 300
Fluor	625	Estrôncio	375
Gálio	15	Enxofre	260
Germânio	1.5	Tantálio	2
Ouro	0.004	Telúrio	0.01
Índio	0.1	Tálio	0.5
Ferro	50 000	Estanho	2
Chumbo	13	Titânio	4 400
Lítio	20	Tungsténio	1.5
Magnésio	20 900	Vanádio	135
Manganês	950	Zinco	70
Mercúrio	0.08	Zircónio	165

Como foi referido anteriormente o solo apresenta uma elevada capacidade de retenção dos metais tóxicos, sendo utilizado como uma matriz ambiental que permite quantificar o teor de metais acumulado ao longo dos anos.

A biodisponibilidade e disponibilidade ambiental de elementos metálicos no solo são conceitos muito importantes quando se realiza um estudo da qualidade do solo.

Para Meers *et al.* (2007) o termo biodisponibilidade é um pouco vago, uma vez que existe uma interacção dos factores químicos, físicos e biológicos envolvidos no processo.

A biodisponibilidade de um elemento no solo deve ser vista de uma forma dinâmica, sendo um processo que envolve fenómenos de desorção, controlados por reacções físico-químicas, e um processo de absorção, controlado fisiologicamente. No caso dos elementos vestigiais que não são nutrientes, há ainda a componente de biodisponibilidade resultante

da entrada na planta desses elementos dissolvidos na solução do solo (Kabata-Pendias, 2011).

Segundo a norma ISO 11074:2005 – *Soil quality – Vocabulary*, o conceito de biodisponibilidade é descrito como o grau em que os elementos químicos presentes no solo podem ser absorvidos ou metabolizados pelo Homem, ou outros seres vivos, ou em que estão disponíveis para interacção com os sistemas biológicos.

A norma ISO 17402:2008, onde são descritos os requisitos e orientações para a selecção e aplicação de métodos para a avaliação da biodisponibilidade de contaminantes no solo, considera que a definição da ISO 11074:2005 é abrangente, mas não dá uma noção suficientemente explícita da biodisponibilidade como uma quantidade física mensurável. Esta pode ser considerada em termos de fluxo ou taxa (fluxo de um elemento para o organismo) ou de concentração (quantidade de um elemento que está presente no solo e poderá ser absorvido pela planta ou outro organismo durante o seu período de vida, expresso, por exemplo, em mg/kg).

A definição da biodisponibilidade em termos de concentração é mais fácil de medir e a mais frequentemente utilizada, mas sem esquecer que existe um fluxo do elemento desde o meio em que se encontra, o solo, até ao organismo vivo. A norma ISO 17402 define que o processo dinâmico envolve três etapas:

1. Disponibilidade ambiental – fracção do contaminante potencialmente disponível para os organismos por processos de desorção controlados por reacções físico-químicas;
2. Biodisponibilidade ambiental – fracção do composto ambientalmente disponível que é absorvida pelo organismo vivo, por processos fisiológicos;
3. Biodisponibilidade toxicológica – concentração do contaminante que se acumula no interior do organismo vivo e relacionada com um efeito tóxico.

A biodisponibilidade toxicológica é definida por outros autores como biodisponibilidade interna, que reflecte a capacidade do contaminante ser absorvido pelo organismo vivo, atingir tecidos alvo e exercer efeitos tóxicos. (Meers *et al.*, 2007).

Para Peijnenburg *et al.* (2007 a e b) o conceito de biodisponibilidade, como a fracção biodisponível de um elemento, é a fracção da quantidade total desse elemento presente num dado compartimento ambiental que, num dado intervalo de tempo, está

disponível ou pode ficar disponível para ser absorvida pelos (micro)organismos quer por ingestão, quer directamente do meio que o rodeia.

Na figura 1.25 está representado um esquema adaptado da norma ISO 17402:2008, referente às 3 etapas do processo de disponibilidade ambiental e biodisponibilidade.

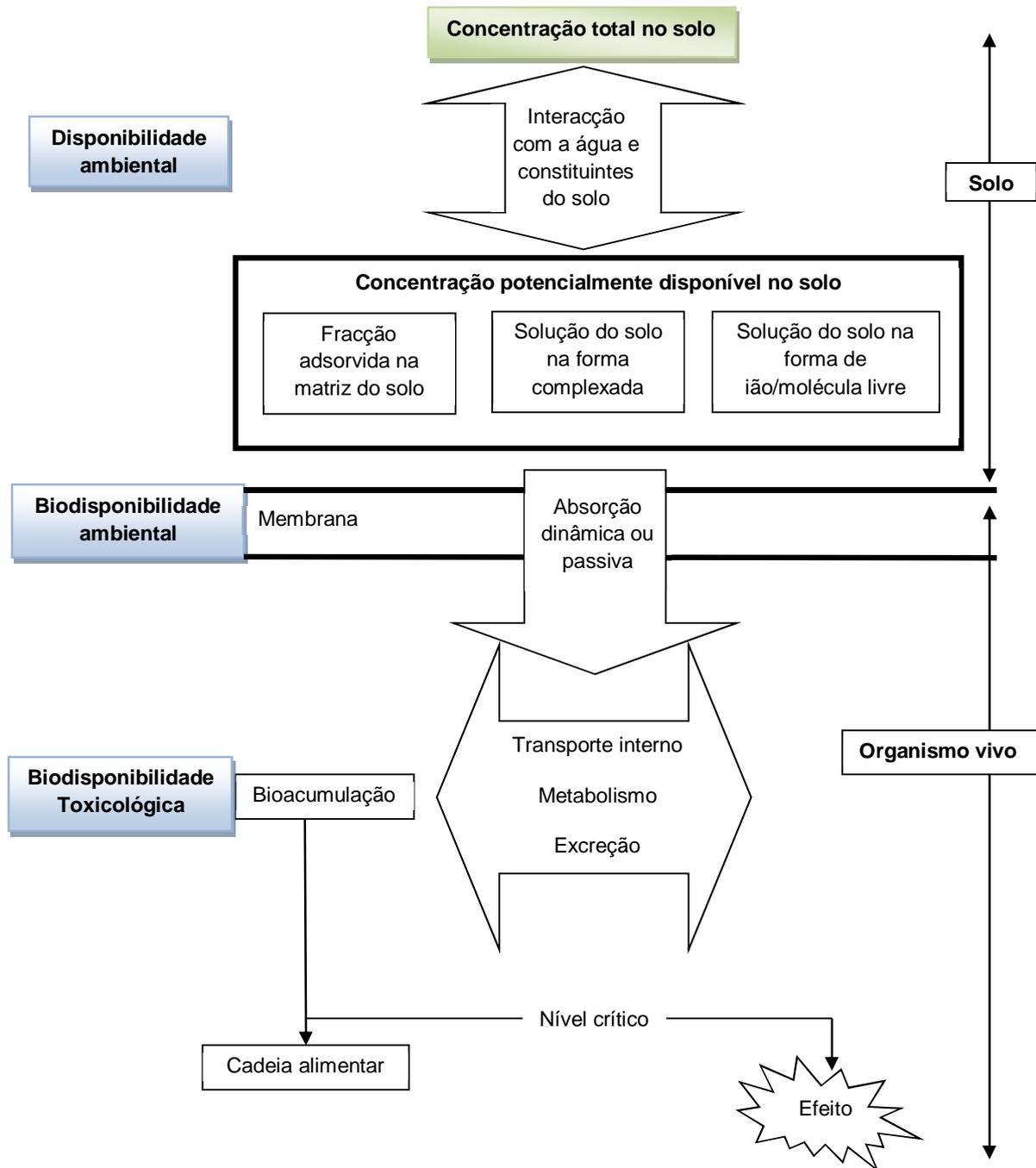


Figura 1.25 – Disponibilidade ambiental e biodisponibilidade de metais tóxicos nos solos (adaptado da norma ISO 17402:2008).

Wuana e Okieimen, 2011, referem, no seu artigo de revisão, que as gamas de concentração e os valores limite das directrizes de regulamentação, para alguns metais tóxicos nos solos dos Estados Unidos da América, têm os valores indicados na tabela 1.20.

Tabela 1.20 – Gama de concentração e valores das directrizes de regulamentação para alguns metais tóxicos no solo (Wuana e Okieimen, 2011).

Metal	Gama de concentração no solo (mg/kg)	Valor limite de regulamentação¹ (mg/kg)
Chumbo	1 - 6900	600
Cádmio	0.10 - 345	100
Crómio	0.05 - 3950	100
Mercúrio	0.01 - 1800	270
Zinco	150 - 5000	1500

1 – NJDEP –New Jersey Department of Environmental Protection

É ainda de referir que o solo é uma das principais matrizes onde os metais tóxicos, como o Pb, Cd Ni e Cr se podem acumular, o que faz com que estes metais estejam também presentes nas poeiras que se formam por acção do vento (Huang *et al.*, 2014; Garcia *et al.*, 1998; Miguel *et al.*, 1997). Este material, facilmente disseminado pelo vento, faz com que haja um permanente contacto das populações com estes agentes tóxicos, quer na rua, quer nas próprias habitações domésticas, colocando assim em perigo constante a saúde humana (Huang *et al.*, 2014; Wuana e Okieimen, 2011; Tong *et al.*, 2000).

1.4.2. Folhas de choupo

As árvores de choupo existentes na região de Lisboa são de dois tipos: choupo-branco (*Populus alba*) e choupo-negro (*Populus nigra*) ambos da família das Salicáceas. Caracterizam-se por serem árvores de crescimento rápido podendo atingir mais de 30 metros de altura. Possuem folhas largas, de forma triangular com margens finas e dentadas. Os choupos são árvores de folha caduca, preferindo regiões com solos húmidos sendo encontradas muitas vezes ao longo de rios e ribeiras. Apresentam muita resistência à poluição e exigem poucos cuidados. As folhas de choupo são utilizadas como bioindicadores em estudos de controlo de poluentes em cidades (Silva *et al.*, 2005; Klumpp *et al.*, 2001).

Ainda como curiosidade estas árvores têm um sistema radicular invasivo e, por isso, não devem ser plantadas perto de casas ou canalizações, uma vez que podem causar fracturas, na sua busca de água. Estas raízes muitas vezes dão origem a novas árvores e, por essa razão, os choupos podem sobreviver a fogos intensos.

No presente estudo da poluição integrada da cidade de Lisboa foi utilizado como bioindicador a folha do choupo branco (*Populus alba*), espécie abundante em toda a área de interesse (cidade de Lisboa) e que, por ser uma árvore de folha caduca, fornece novas folhas todos os anos. Desta forma garante-se que o teor em metais determinado diz respeito apenas a um ano meteorológico sendo possível comparar com os restantes anos de análise, podendo aferir-se a sua evolução.

1.4.3. Água da chuva

A água existente na Terra estima-se em $1,35 \times 10^9$ km³, distribuída pelos três reservatórios principais e que são, por ordem decrescente de importância, os oceanos, a atmosfera e os continentes. É uma das substâncias mais importantes existentes na natureza, não só por cobrir cerca de 70 % da superfície terrestre, mas também por ser uma substância fundamental para a sobrevivência dos seres vivos. A água doce representa apenas 3 % do total de água na natureza, sendo que os 97 % restantes se encontram nos oceanos e mares salgados. Desse total, somente 0,3 % representa a água doce explorável. (Conceição *et al.*, 2011; Hartman, 1994;).

Na tabela 1.21 apresenta-se a distribuição da água existente no planeta Terra.

Tabela 1.21 – Distribuição da água na Terra (adaptado de Hartmann, 1994; USGS, 2015).

Tipo	Ocorrência	Volume (km ³)	Porcentagem
Água doce superficial	Rios	1 250	0.00009
	Lagos	125 000	0.00919
Água doce subterrânea	Humidade do solo	67 000	0.00493
	Até 800 metros	4 164 000	0.30618
	Abaixo de 800 metros	4 164 000	0.30618
Água doce (gelo)	Icebergs e Glaciares	29 200 000	2.14706
Água salgada	Oceanos	1320 000 000	97.05882
	Lagos e mares salinos	105 000	0.00772
Vapor de água	Atmosfera	12 900	0.00095
Total		1 360 000 000	100.00

O ciclo hidrológico, representado na figura 1.26, descreve a circulação da água nos seus três estados (sólida, líquida e gasosa) bem como nos três principais reservatórios já referidos, sendo uma consequência do princípio da conservação da água na Terra.

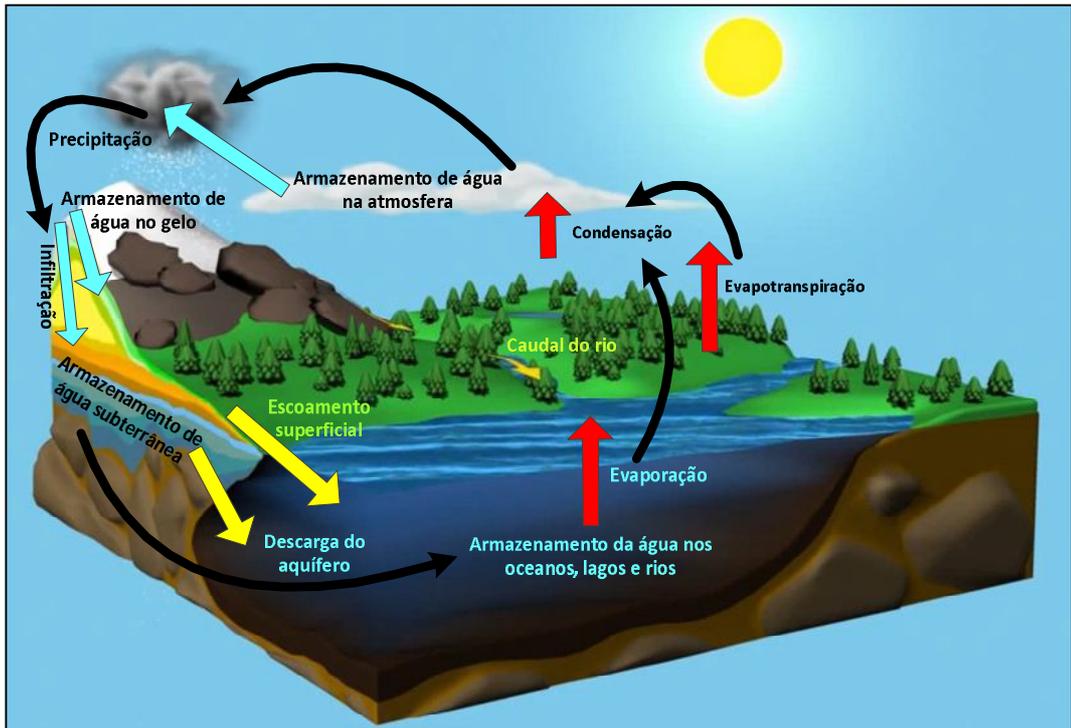


Figura 1.26 – Ciclo hidrológico terrestre (adaptado de Oki e Kanae, 2008).

No gráfico da figura 1.27 representa-se a distribuição da água na Terra pelos vários compartimentos, bem como as respectivas percentagens. Conclui-se que apenas 1 %, dos 2,8 % de água doce existente na Terra, corresponde a águas superficiais.

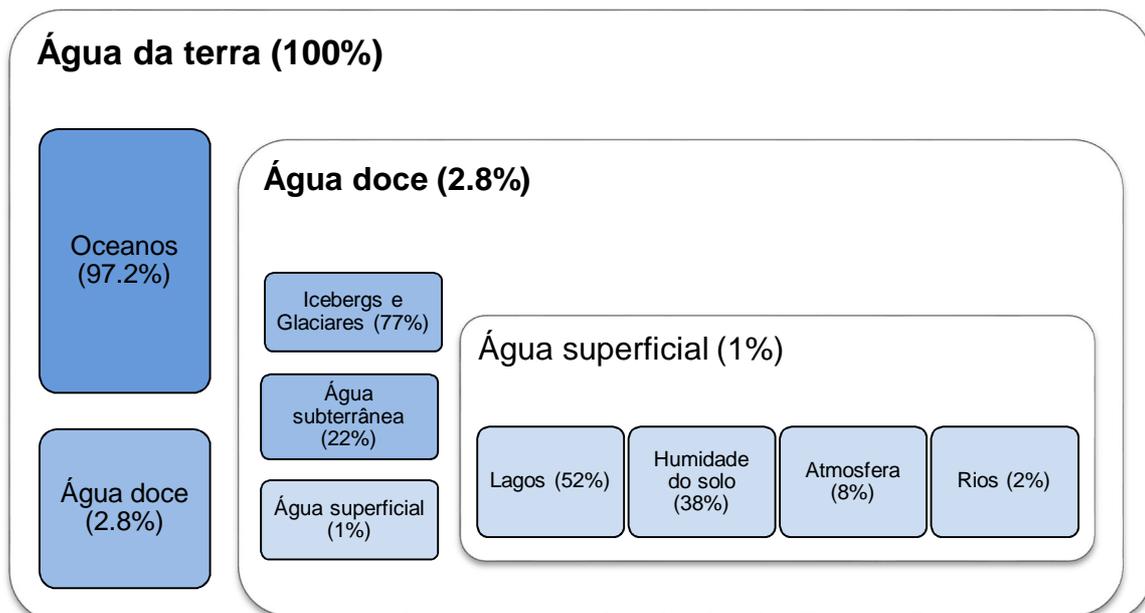


Figura 1.27 - Distribuição da água existente na Terra pelos vários compartimentos (adaptado de USGS,2015).

A água é um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. A evaporação e precipitação podem agir como um destilador, no entanto, muitas substâncias originárias da poluição atmosférica também podem ser depositadas no meio aquático. Os gases e materiais particulados presentes na atmosfera, durante a condensação (processo chamado *rainout*) e precipitação (lavagem da atmosfera denominada de *washout*), dissolvem-se nas gotas de chuva e acabam por ser depositados nas reservas de água doce explorável. As espécies dissolvidas, contidas nas águas pluviais, podem ser divididas em três grupos: derivados de aerossóis marinhos, derivados de aerossóis terrestres (poeira de solo e emissões biológicas) e derivados de fontes antropogênicas (Berner *et al.*, 2012; Conceição *et al.*, 2011; Négrel *et al.*, 1988).

A chuva é um processo eficiente de eliminação dos poluentes presentes na atmosfera e proporciona um caminho para que estes atinjam os ecossistemas terrestres e aquáticos (Santos *et al.*, 2011).

A água da chuva não tem a pureza que o senso comum lhe atribui (e que já teve em tempos remotos), pois metais tóxicos, como o chumbo, o cádmio, o níquel e o crômio, entre muitas outras substâncias são potenciais poluentes (Papai *et al.*, 2011; Fontenele *et al.*, 2009). A contaminação da água da chuva por metais tóxicos deve-se à degradação da qualidade do ar atmosférico, devido às fontes antropogênicas de emissão de poluentes para a atmosfera como as aglomerações industriais e a elevada frota automóvel (Santos *et al.*, 2011; Fontenele *et al.*, 2009).

A ocorrência de chuvas ácidas é um problema ambiental mundialmente conhecido, em particular nos países sem legislação para as emissões de enxofre e com elevada concentração industrial. A queima de combustíveis fósseis para produção de energia, bem como a queima de biomassa, as emissões industriais e dos veículos motorizados são as principais fontes de poluentes atmosféricos responsáveis pelo crescente aumento das concentrações de monóxido e dióxido de carbono, compostos de enxofre (dióxido de enxofre, sulfatos, ácido sulfúrico e sulfídrico), compostos de azoto (óxidos de azoto, nitritos, nitratos, amônio e ácido nítrico), compostos orgânicos de carbono (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos), compostos halogenados (ácidos clorídrico e fluorídrico, cloretos e fluoretos) e material particulado. Estes poluentes alteram as condições ácido-base dos aerossóis atmosféricos e, por consequência, a composição química da água da chuva.

A quantidade de substâncias depositadas e/ou transportadas pela chuva é influenciada, principalmente, pelas emissões locais e regionais, altitude e condições meteorológicas (Migliavacca *et al.*, 2005).

A água da chuva poderá, em certas regiões, apresentar um carácter levemente ácido devido à presença no ar de ocorrências naturais de compostos de enxofre, de azoto e de dióxido de carbono.

A água da chuva formada por condensação na atmosfera teria um pH de cerca de 7 se fosse constituída apenas por água. A dissolução natural de dióxido de carbono atmosférico tende a diminuir o pH da água da chuva para valores inferiores a 5.65, sendo considerada chuva ácida para valores inferiores a 5 (Berner *et al.*, 2012).

Determinações dos níveis de acidificação e alterações na composição química da água da chuva em ambiente rural e urbano têm sido estudadas ao longo das últimas décadas um pouco por todo o mundo, como por exemplo nos Estados Unidos, Brasil, México, China, Índia, Rússia, França e em Portugal (Wu *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2009; Báez *et al.*, 2007; Mouli *et al.*, 2005; Kulshrestha *et al.*, 2003; Lynch *et al.*, 2000). É ainda de salientar que alguns autores têm incluído nos seus estudos a determinação de metais, como o chumbo e o cádmio devido aos seus efeitos adversos para o ambiente, pelo facto de estes se acumularem na biosfera e serem tóxicos para os seres vivos (Al-Momani *et al.*, 2008; Migliavacca *et al.*, 2004; Al-Momani, 2003; Hu *et al.*, 2003; Al-Momani *et al.*, 2002; Luo 2001; Tanner *et al.*, 2000). Adicionalmente as chuvas ácidas, que podem ocorrer em atmosferas poluídas, favorecem a dissolução daqueles metais aumentando a sua biodisponibilidade (Baéz *et al.*, 2007; Howard *et al.*, 2004).

Se as concentrações dos metais vestigiais forem muito elevadas, estes podem prejudicar a saúde pública através do consumo de água potável ou de ecossistemas contaminados. Segundo vários estudos, cerca de 80 % dos metais depositados por via húmida são dissolvidos na água da chuva, atingindo o estrato superior dos solos na forma mais favorável para a sua absorção (Baéz *et al.*, 2007; Valenta *et al.*, 1986).

A análise da composição química da água da chuva não fornece apenas informações relevantes sobre as fontes que contribuem para possíveis alterações químicas mas também permite a compreensão da dispersão local dos poluentes, aferindo o estado da qualidade do ar no local em estudo (Santos *et al.*, 2011).

1.5. Enquadramento do trabalho de investigação

Os estudos de investigação que impulsionaram este trabalho iniciaram-se em 1998 com a análise dos teores de chumbo na cidade de Lisboa, de forma a aferir a variação do seu teor ao longo dos anos e relacioná-lo com o tráfego automóvel existente na cidade.

Esta iniciativa prendeu-se com o facto de o chumbo ser reconhecido como um dos poluentes mais perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente. Este elemento

encontra-se presente num grande número de ecossistemas, com particular destaque para a atmosfera aparecendo no material particulado que pode ser transportado em massas de ar, ao longo de grandes distâncias, impondo a necessidade de se considerar a poluição pelo chumbo, não apenas localmente (em zonas de elevada densidade populacional e actividade industrial), mas a uma escala global (Aberg *et al.*, 1999).

Este metal foi, durante anos, emitido para a atmosfera através da utilização da chamada "gasolina com chumbo" (Datko-Williams, *et al.*, 2014; ATSDR, 2007; Aberg *et al.*, 1999; Jin *et al.*, 1997). Devido à sua não biodegradabilidade o chumbo permanece nos ecossistemas urbanos, nomeadamente nos solos, durante longos períodos (Chen *et al.*, 2005). Um estudo recente que veio corroborar as conclusões anteriormente referidas foi o da análise de chumbo em solos dos Estados Unidos, durante o período de 1970 a 2012, demonstrando que os níveis de chumbo nos solos são mais elevados nas grandes áreas urbanas e que este metal tende a permanecer no solo por longos períodos de tempo (Datko-Williams, *et al.*, 2014).

Em 1998, altura em que se soube que a gasolina com chumbo ia ser substituída pela gasolina aditivada em Portugal (Decreto-Lei n.º186/99 de 31 de Maio), iniciou-se um estudo intitulado "Os choupos (*Populus*) como bioindicadores da poluição atmosférica pelo chumbo na cidade de Lisboa". Os resultados preliminares foram apresentados por Matos *et al.* (2000) despertando o interesse da comunicação social através da publicação de uma notícia, intitulada "Choupos chumbados", no jornal "O Público" de 11 de Março de 2000.

O projecto teve como objectivo principal a determinação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo, em diversos locais da cidade de Lisboa, tendo-se então constatado que os teores daquele metal nesta espécie bioindicadora baixaram de modo significativo nos anos seguintes à abolição da "gasolina com chumbo" (1999 a 2001) e que, depois deste decréscimo, o teor se manteve quase inalterado (Silva, 2006). Este facto levou a ponderar a existência de elevados teores de chumbo e outros metais tóxicos (como cádmio, níquel e crómio) nos solos, iniciando-se em 2003 a recolha de solos nos mesmos locais de recolha de folhas de choupo.

Em paralelo, durante os anos de 2003 e 2004, novas preocupações surgiram relativas a partículas metálicas presentes nos gases emitidos por parte dos veículos automóveis, associadas à utilização dos catalisadores. Metais como a platina, o paládio e o ródio, (PGEs, Platinum Group Elements), que até então não eram considerados perigosos para a saúde pública e para o ambiente, começaram a ser preocupantes. Nesse sentido, tornou-se imperativo quantificar e monitorizar a sua presença nos mais diversos ecossistemas, com particular destaque para o ambiente urbano (Silva *et al.*, 2007).

As amostras ambientais estudadas consistiram em solos recolhidos em vários locais da cidade de Lisboa nos anos de 2003 e 2004. A sua recolha teve por base um plano

de amostragem, aceite internacionalmente pela American Society for Testing and Materials (ASTM), e idêntico para todos os anos (ASTM E1727-04/05). Os resultados obtidos por Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), permitiram concluir que os teores mais elevados dos metais em estudo se verificaram no Marquês de Pombal e na 2ª Circular e que a principal razão para esses valores se prendia com a elevada intensidade de tráfego nesses locais (Silva *et al.*, 2007; Silva, 2006). Este trabalho deu origem à tese de Mestrado, publicada em Março de 2006, intitulada "Quantificação de emissões metálicas em ambiente urbano originadas pela utilização de catalisadores em veículos automóveis".

Estudos a nível da qualidade do ar nas grandes cidades e o seu impacte na saúde pública têm sido alvo de grande atenção nos últimos 20 anos um pouco por todo o mundo, como foi referido no ponto 1.3 deste capítulo.

Datko-Williams *et al.* (2014) concluíram que apesar das emissões de chumbo para a atmosfera terem diminuído, com a eliminação da gasolina com chumbo, o seu teor nos solos continua elevado. Verificaram também que o teor de chumbo encontrado em solos urbanos é muito superior ao dos solos suburbanos ou rurais.

Outro estudo importante é o de Fenger, em 2009. O autor publicou um trabalho com o título "*Air pollution in the last 50 years – From local to global*" em que afirma que os problemas com a poluição do ar em áreas urbanas já eram conhecidos há milénios, mas a atitude em relação a esses problemas era ambígua. Até certo ponto chegaram a ser considerados um símbolo de crescimento e prosperidade, e as tentativas de combatê-los eram dispersas e ineficazes. Contudo a poluição do ar no mundo industrializado tem mudado drasticamente nos últimos 50 anos (Fenger, 2009), bem como as suas preocupações. Depois da segunda Guerra Mundial o composto urbano mais preocupante foi o dióxido de enxofre combinado com a fuligem do uso de combustíveis fósseis. Quando o problema foi parcialmente resolvido pela substituição de combustíveis mais limpos, o tráfego automóvel crescente e os gases de combustão em áreas urbanas deram origem aos óxidos de azoto (NO e NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV). A libertação desses compostos foi parcialmente solucionada com o uso de catalisadores nos veículos automóveis. Nos últimos 10 anos a preocupação centra-se nas pequenas partículas (PM₁₀ e PM_{2.5}) e agora mais recentemente nas PM_{0.1}.

A poluição do ar pode ser regulada de várias formas, por normas de emissão, pelos padrões de qualidade do ar ou imposição de impostos sobre emissões. Aliado a estas directrizes deve estar sempre a monitorização contínua da qualidade do ar através de vários parâmetros.

No trabalho de investigação realizado pelo grupo procedeu-se à monitorização do chumbo, cádmio, níquel e crómio em diferentes matrizes (folhas de choupo, solos, ar, água

da chuva e pó-de-estrada) recolhidas em vários pontos da cidade de Lisboa e local de fundo (Mira/Cavadas). Relativamente aos solos e folhas de choupo, estes foram recolhidos desde o ano de 2003 até ao ano de 2011 por forma a obter resultados passíveis de uma conclusão sustentada com vista a uma possível prevenção, remediação e controlo integrados da poluição em consonância com a directiva 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Janeiro de 2008, relativo à prevenção e controlo integrados de poluição.

A União Europeia definiu as obrigações a cumprir pelas actividades industriais e agrícolas de forte potencial poluente. Para tal, estabeleceu um procedimento de licenciamento dessas actividades e definiu exigências mínimas a incluir em todas as licenças, nomeadamente em termos de emissões de substâncias poluentes. O objectivo é evitar ou reduzir as emissões poluentes para a atmosfera, a água e o solo, bem como os resíduos provenientes das instalações industriais e agrícolas, de modo a alcançar um nível elevado de protecção do ambiente.

O real conhecimento da poluição dos solos na cidade de Lisboa será de extrema importância para uma melhor tomada de decisão quanto à sua utilização e ponderação sobre a implementação de medidas correctivas e de remediação.

Actualmente é evidente o aumento da carga de poluentes nos centros urbanos, nomeadamente nas cidades de intenso volume de tráfego automóvel, podendo Lisboa ser incluída na classe de cidades cuja qualidade do ar é apenas aceitável.

Para minimizar e tentar corrigir os elevados teores em matéria particulada na cidade de Lisboa, estão a ser implementadas, pelas autoridades competentes, algumas medidas como a construção de ciclovias e a limitação de circulação de veículos automóveis na "baixa da cidade", zona onde os teores de poluentes são, em média, mais elevados.

A poluição atmosférica por partículas chega também às águas superficiais através do seu arrastamento pelas chuvas dos meios onde estas estão depositadas e pela lixiviação dos solos. Este é, no entanto, um parâmetro menos importante na cidade de Lisboa em que as águas subterrâneas não são usadas para consumo humano. Continua no entanto a constituir um problema de poluição a nível global pois estas águas e os seus poluentes são arrastados para o Tejo e para o mar entrando assim no ecossistema global.

Deste modo, o trabalho visa também a análise dos mesmos metais pesados nas águas da chuva recolhidas junto das Estações da rede de Qualidade do Ar de Lisboa e Vale do Tejo, nomeadamente a da Av. da Liberdade e dos Olivais, bem como na zona de Chelas (junto ao ISEL) e em Mira (junto da localidade de Cavadas), local escolhido como "padrão de fundo".

Face à complexidade e forte interacção dos sistemas ambientais em meio urbano interessa enquadrar a poluição como um sistema integrado em que se consideram as diversas partes do ecossistema citadino na sua globalidade, considerando as suas fortes

interacções e dependências, bem como as correlações existentes (Moaref *et al.*, 2014). Com a utilização de modelos integrados poder-se-á descrever e perceber melhor a poluição na cidade, produzindo-se ferramentas úteis para os decisores por oposição aos modelos discretos agora existentes e baseados numa rede que mede poluentes atmosféricos apenas num compartimento ambiental (EcoSenseWeb, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Morselli *et al.*, 2002).

1.6. Objectivo do estudo: medidas integradas de poluição

O objectivo deste trabalho foi estudar, de modo integrado, a poluição por metais tóxicos (Pb, Cr, Cd e Ni) na cidade de Lisboa. Estudaram-se teores destes metais nos solos, na vegetação (folhas de choupo), na atmosfera (partículas) e na água da chuva.

Para a biomonitorização dos metais foram escolhidas as folhas dos choupos (*Populus alba*) como espécie vegetal a monitorizar. Em Lisboa a utilização dos choupos é favorecida pela sua abundância na cidade e porque é uma espécie de folha caduca em que a exposição das folhas se confina a um único ano.

A variabilidade das condições meteorológicas e outras ambientais implica a recolha de dados durante vários anos para reforçar a validade dos mesmos. Por essa razão o estudo envolveu análise de folhas e solos durante o período de 2003 a 2011.

Foram escolhidos diversos locais na cidade de Lisboa, por forma a avaliar os teores de metais tendo em conta a intensidade e tipo de tráfego automóvel, bem como as características habitacionais de cada local, nomeadamente: Marquês de Pombal, 2ª Circular, Calçada da Carriche, Belém, Cabo Ruivo e Monsanto.

Relativamente à recolha de partículas e água da chuva, foram considerados dois pontos de recolha junto às estações de Medição da Qualidade do Ar em Lisboa, nomeadamente na Av. da Liberdade e nos Olivais. Estes locais foram escolhidos atendendo a que o primeiro é um local de influência directa do tráfego automóvel e o segundo é considerado pela APA (Agência Portuguesa do Ambiente) um local “de fundo”. Os dados aí recolhidos foram comparados e/ou completados com os dados recolhidos por essas estações de monitorização, relativos a outros poluentes. Foram também utilizados os dados meteorológicos, fornecidos pelo Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) à data designado por IM (Instituto de Meteorologia) essenciais para a correlação com os teores de poluentes na atmosfera.

Os dados foram sujeitos a procedimentos de tratamento estatístico como a análise de componentes principais (ACP/PCA) e análises de correlação. Foram também calculadas

as incertezas associadas aos resultados bem como as bandas de dispersão e intervalos de confiança superiores e inferiores das respectivas calibrações.

A estrutura da tese é composta pelos seguintes pontos:

1. Introdução;
2. Amostragem;
3. Técnicas analíticas;
4. Procedimentos experimentais;
5. Discussão de resultados;
6. Análise integrada dos resultados;
7. Perspectivas futuras;
8. Anexos;
9. Bibliografia.

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Capítulo 2

Amostragem

2.1.Introdução

No procedimento analítico de medição química (CMP – Chemical Measurement Process) poderão considerar-se vários subpassos de operações preliminares. A amostragem, o armazenamento, a preservação e o tratamento da amostra são algumas das operações preliminares que envolvem uma participação activa do operador e geralmente são difíceis de automatizar (Kellner *et al*, 2004).

A amostragem pode ser considerada a primeira etapa das operações preliminares do CMP, contudo muitos autores consideram-na como um passo separado do processo analítico (Kellner *et al*, 2004).

A amostragem pode ser definida de diferentes formas, consoante o seu objectivo:

1. O procedimento prático usado para seleccionar uma única ou várias porções (alíquotas) a partir do material (objecto) em estudo;
2. A ligação entre o objecto e as outras etapas do processo analítico;
3. A forma de alcançar a representatividade dos resultados analíticos no que se refere a um conjunto específico de características do objecto, tendo em conta as características em análise e as informações necessárias sobre o assunto.

A amostragem reveste-se de uma importância inegável na qualidade dos resultados analíticos, pois uma amostragem incorrecta e não representativa do objecto em estudo pode conduzir a um resultado que não descreve com exactidão a situação real do assunto em causa, independentemente da precisão analítica do resultado.

2.2. Factores limitantes da amostragem

A amostragem, pela sua complexidade poderá não ser uma operação de fácil implementação. Na verdade, a amostragem adequada implica superar vários problemas que a tornam uma das operações mais difíceis da CMP. As principais fontes de problemas/limitações da amostragem são:

1. Definição de objectivos: o rigor e a precisão definem a informação química necessária para resolver o problema analítico abordado e, portanto, o objectivo da amostragem;
2. Características do objecto: a natureza e as propriedades do objecto alvo (heterogeneidade, estado de agregação, composição, estabilidade, disponibilidade e distância ao laboratório de análise), são muito importantes para a amostragem. Uma falha de uniformidade espacial e/ou temporal no objecto alvo é um dos maiores obstáculos para esta operação analítica.
3. No procedimento experimental:
 - a. O plano de amostragem deve estar devidamente estabelecido tendo em conta a realização da análise, que pode ser no local de recolha da amostra ou no laboratório;
 - b. O número, a dimensão e o local de recolha das amostras deve garantir um grau elevado de representatividade do local amostrado e estar concordante com o procedimento de análise previamente estabelecido;
 - c. O procedimento de amostragem deve garantir a preservação e o transporte da amostra.

Em resumo, de forma a minimizar os aspectos que podem limitar um procedimento de amostragem eficaz, uma vez que este é um aspecto importante da CMP, este deve ser concebido com todos os detalhes e deve ser constantemente gerido e avaliado ao longo de todas as suas etapas (Kellner *et al.*, 2004).

2.3. Abordagens para a realização de planos de amostragem

O plano de amostragem bem definido compreende várias etapas que podem envolver a selecção, recolha, armazenamento, transporte e preparação da amostra recolhida. Por essa razão há que planear programas de amostragem com definição clara dos seus objectivos, pois eles são os factores principais na escolha dos locais de amostragem, da sua frequência, da duração, dos procedimentos a utilizar. O tratamento das amostras e o método de análise poderão também condicionar o procedimento de amostragem.

Os objectivos do plano de amostragem variam, dependendo da área em estudo e do problema em análise. Alguns exemplos no âmbito da análise ambiental:

1. Determinação do destino e forma de transporte de poluentes e avaliação da eficiência de sistemas de saneamento;
2. Detecção de libertações acidentais e avaliação do risco e toxicidade para os ecossistemas;
3. Quantificação de poluentes introduzidos no meio ambiente por emissões, descargas (de águas residuais ou outras) com o intuito de cumprir os requisitos regulamentares;
4. Quantificação de poluentes para avaliação dos graus de poluição e identificação de tendências a curto e longo prazo (Zhang, 2007).

Contudo, seja qual for a área em estudo, um plano de amostragem deve responder a curtas questões como:

1. Onde? (locais de onde as amostras devem ser recolhidas);
2. Quando? (frequência de amostragem nos locais previamente definidos);
3. Quantas? (número de amostras a serem recolhidas);
4. Que tamanho? (a massa ou volume da amostra a ser recolhida);
5. Como? (a forma como cada amostra vai ser obtida, transportada e armazenada).

As etapas de um plano da amostragem podem ser resumidas no esquema da figura 2.1.

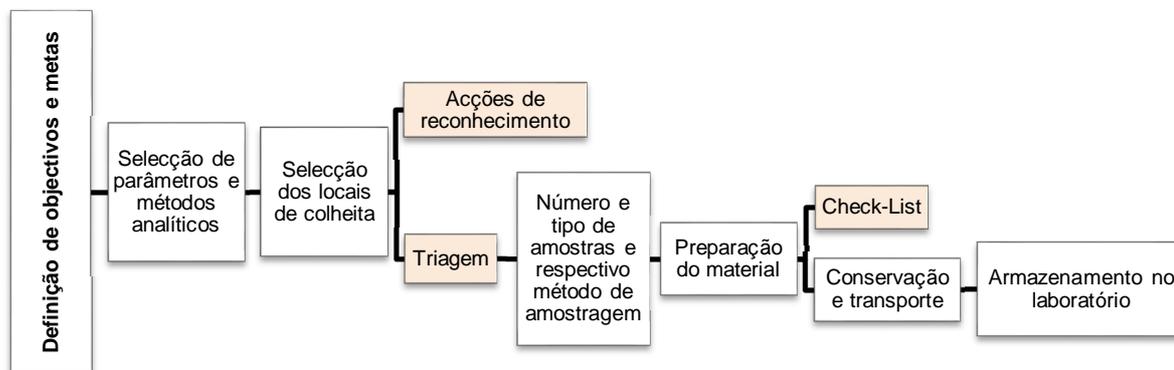


Figura 2.1 – Etapas do plano de amostragem (adaptado de Moura, 2005).

As abordagens para a amostragem podem ser de dois tipos consoante esta dependa ou não de critérios de probabilidade (estatísticos).

Na amostragem que tem por base critérios não probabilísticos, partes do objecto são assumidos como tendo uma probabilidade nula de serem recolhidos. A amostragem não probabilística pode ser intuitiva ou orientada. Na amostragem intuitiva, o analista, com base na sua experiência escolhe o objecto e respectiva porção a ser amostrada para posterior tratamento e análise. A amostragem orientada é escolhida quando o problema de análise requer um plano de amostragem bem definido e altamente específico, como por exemplo a análise de metais em diversas matrizes ambientais (partículas, solos, água naturais).

Na amostragem com abordagem probabilística esta depende de parâmetros estatísticos que permitem estabelecer um conjunto de regras específicas para a recolha do objecto amostrado. Este tipo de amostragem é a mais adequada quando a informação disponível sobre o objecto de recolha é insuficiente assumindo-se que não existe uniformidade na composição do objecto sendo este bastante heterogéneo.

A abordagem probabilística pode ser sistemática ou aleatória. Na amostragem sistemática as amostras são recolhidas em intervalos espaciais e/ou temporais específicos de acordo com o plano de amostragem definido. Este é o método de amostragem mais utilizado. Normalmente o objecto amostrado pode ser dividido usando dois tipos de modelos. O modelo de área quadrangular, frequentemente utilizado para dividir o objecto em porções de forma regular, e o de forma triangular, menos utilizado (Cicchella *et al.*, 2003; Stoeppler, 1997).

No modelo quadrangular, as amostras podem ser recolhidas de forma sistemática em cada ponto (figura 2.2 **a**) ou usando um modelo misto, sistemático - aleatório, representado nas figuras 2.2 **b**) e **c**). No modelo de amostragem representado na

figura 2.2 **b)** a amostra pode ser seleccionada a partir de qualquer ponto sobre a superfície da grelha, já no modelo representado na figura 2.2 **c)** podem ser recolhidas várias amostras do mesmo ponto da grelha.

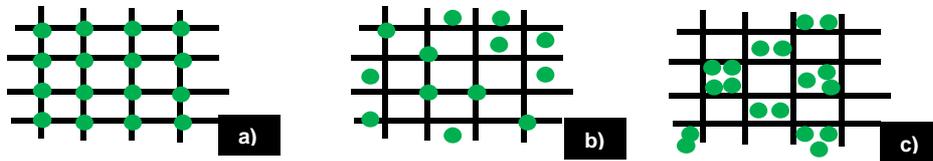


Figura 2.2 – Modelo de amostragem probabilística: **a)** sistemático **b)** e **c)** aleatório (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

Em amostras ambientais que têm de ser recolhidas em largas áreas a amostragem deve seguir um modelo em forma de W ou X , como está representado na figura 2.3 **a)** e **b)**.



Figura 2.3 – Modelo de amostragem probabilística: **a)** sistemático em W **b)** aleatório X (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

Quando a localização da fonte de um dado analito é conhecida ou suspeita, mas a extensão da poluição não é conhecida (Stoepler, 1997), é utilizado um modelo de círculos concêntricos (figura 2.4), aplicados perto da fonte, para se proceder à recolha da amostra (Kellner *et al.*, 2004; Stoepler, 1997).

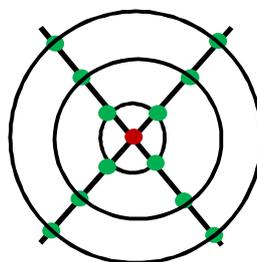


Figura 2.4 – Modelo de amostragem probabilística em círculos concêntricos (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

As abordagens para a realização da amostragem podem ser resumidas no esquema da figura 2.5.

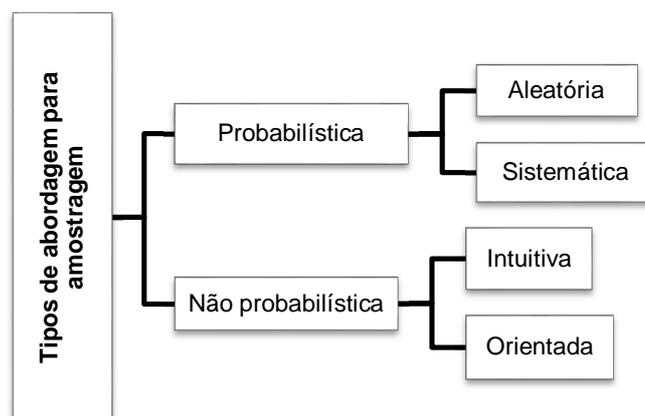


Figura 2.5 – Principais tipos de abordagem de amostragem (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

É de referir que na abordagem probabilística a amostragem pode ser realizada não apenas de forma sistemática ou aleatória mas assumir uma mistura de ambas. Salienta-se ainda que quer na abordagem probabilística quer na não probabilística a amostragem é baseada em protocolos e realizada de forma estratificada, indicando-se o número de amostras a realizar em cada local.

2.4. Erros de amostragem

Como nos outros passos do processo analítico, a amostragem pode ser sujeita a uma estimativa de erro elevada. Esses erros podem ser de dois tipos: erros sistemáticos, de fonte identificável sendo possível a sua eliminação, e erros aleatórios, de fonte desconhecida, impossíveis de eliminar (Zhang, 2007).

Os erros sistemáticos podem surgir de deficiências bem definidas no procedimento de amostragem, como por exemplo a utilização de equipamento inadequado para a amostragem, condições de armazenamento inadequadas, ganhos ou perdas de analito através da interação da amostra com as paredes do recipiente de transporte. Estes erros têm impacte directo na exactidão dos resultados, introduzindo um desvio positivo ou negativo adicionando desta forma erros sistemáticos provenientes de outras etapas do processo analítico.

Os erros aleatórios resultam da variabilidade inerente ao processo de amostragem e em especial à heterogeneidade da amostra. Desde que a heterogeneidade esteja conforme a distribuição gaussiana, esses erros podem ser quantificados. Os erros aleatórios têm influência directa na precisão do resultado e são expressos como um desvio padrão.

Os erros aleatórios podem ser minimizados estimando o número óptimo de amostras e a quantidade a ser retirada para realização da análise.

2.5. Tipos de amostras

As amostras podem ser classificadas de acordo com dois critérios. Na forma como é realizada a recolha, tendo por base o tipo de abordagem utilizado para a amostragem; e tendo por base o tamanho e a proximidade da amostra com o alvo de amostragem.

Na figura 2.6 podem ver-se vários tipos de amostra classificados de acordo com os dois critérios acima definidos.

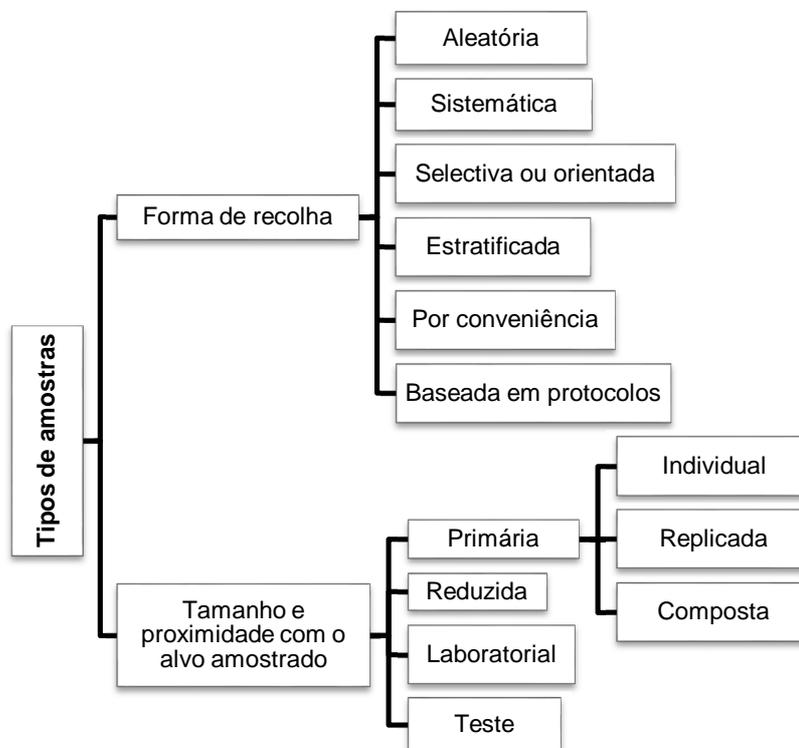


Figura 2.6 – Principais tipos de amostras (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

Uma amostra representativa, que simula o mais possível a composição e propriedades de todo o material, pode ser individual ou composta com dois ou mais incrementos. A amostra representativa, que é preferencialmente efectuada através de recolha directa do material a analisar, é aquela que mantém intacta as características do sistema global.

Relativamente à amostra selectiva ou orientada, esta é realizada quando existe uma probabilidade de encontrar o analito pretendido nas áreas em estudo. A amostra

protocolo é realizada quando existem procedimentos previamente acordados por regulamentações institucionais.

Quando se querem eliminar os erros relativos à selecção da amostra pode escolher-se uma amostra aleatória onde a recolha é realizada ao acaso e por fim quando se têm efeitos sistemáticos, como o tempo ou a temperatura, podem recolher-se amostras de forma sistemática, sendo a recolha realizada de acordo com um plano sistemático e adequado às condições em questão.

A utilização de uma amostra reduzida é o resultado de uma divisão sistemática da amostra inicial em porções mais pequenas, mantendo a sua representatividade. A redução da quantidade/tamanho da amostra é feita usando equipamentos/procedimentos adequados. No caso de amostras sólidas a redução da amostra envolve procedimentos de divisão, homogeneização, trituração e peneiração.

O processo de redução da amostra inicial pode também ser utilizado na obtenção de uma amostra composta. A amostra composta é obtida pela mistura de várias amostras individuais com o objectivo, por exemplo, de determinar uma composição média do local amostrado.

Na figura 2.7 está representado um esquema de classificação das amostras de acordo com o seu tamanho e proximidade à amostra inicial.

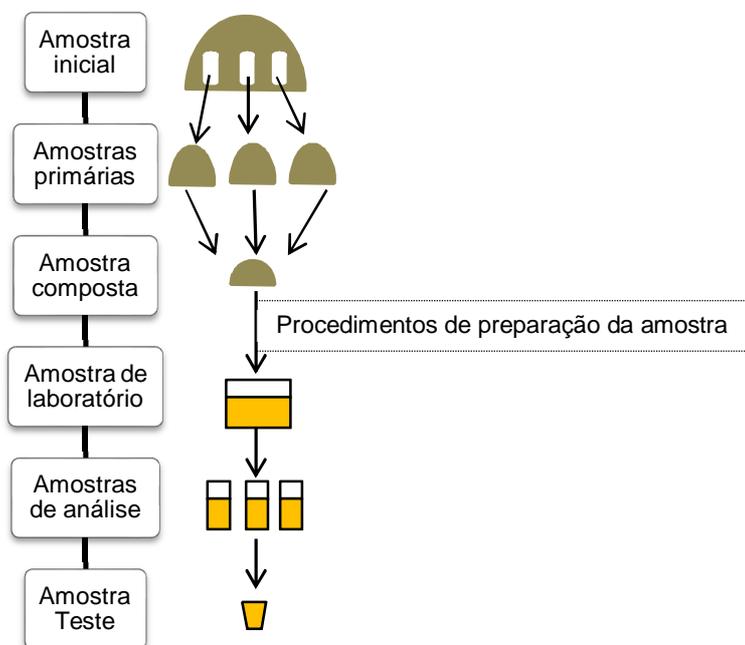


Figura 2.7 – Classificação das amostras de acordo com o seu tamanho e proximidade com a amostra inicial (adaptado de Kellner *et al.*, 2004).

Pode concluir-se que a teoria da amostragem estuda as relações existentes entre uma população e as amostras extraídas dessa população. É útil para avaliação de grandezas desconhecidas da população, ou para determinar se as diferenças observadas entre duas amostras são devidas ao acaso ou se são verdadeiramente significativas.

É importante referir que os resultados analíticos podem depender do método analítico utilizado mas são sempre dependentes do método de amostragem. Um procedimento analítico correcto e conduzido adequadamente não resolve o problema de um procedimento de amostragem inadequado e mal executado.

2.6. Amostragem em diferentes matrizes

Na prática a escolha do procedimento de amostragem depende do local de amostragem, da matriz amostrada, da amostra e das suas características físico-químicas, entre outras. Cada problema analítico em geral, e cada amostra de analito em particular, requerem a implementação de procedimentos de amostragem dedicados e a utilização de equipamentos específicos. Para realizar uma amostragem o mais representativa possível do objecto em estudo é necessário responder a 4 questões essenciais:

1. Que tipo de informação se quer obter?
2. Porque é necessária essa informação?
3. Para que servirão os resultados?
4. Quais as acções que se seguirão?

Em seguida será feita uma breve descrição da amostragem nas diversas matrizes utilizadas neste trabalho.

2.6.1. Solos

Na amostragem de solos para o estudo da poluição num determinado local, o objectivo é a colheita de uma porção de solo representativa do local a ser estudado.

Na amostragem de solos existem vários factores a ter em conta, onde se incluem o modo (aleatório ou sistemático), o local (se sujeito a poluição ou descarga), o tipo de solo (ex.: arenoso, argiloso), o objectivo e os analitos a determinar, que condicionarão os utensílios com os quais se procede à amostragem (escolha do material do qual é feito o amostrador e os recipientes de recolha de amostras).

Na literatura encontram-se diversas aproximações à amostragem de solos. Com o objectivo de avaliar a potencial acumulação de PGEs junto à estrada, Jarvis *et al.* (2001) e Whiteley *et al.* (2003) utilizaram nos seus estudos amostras da camada superficial do solo, até uma profundidade de 4 cm. Tüzen (2003) amostrou solo até 15 cm de profundidade no estudo da concentração de metais pesados. Gil *et al.* (2004) e Lin *et al.* (2013) realizaram amostragens de solo até 20 cm de profundidade tendo como objectivo a avaliação da qualidade de solos. É de referir que a amostragem de solos pode ser feita a diversas profundidades quando o objectivo da análise é avaliar a mobilidade dos metais em estudo (Madrid *et al.*, 2006; Sherene, 2010).

Na amostragem de solos deve ser preparada uma amostra composta, quando o objectivo do estudo for a determinação da composição média do local amostrado (Kellner, 2004; Silva, 2006).

Se o objectivo da amostragem for a análise de metais devem ser usados utensílios de plástico (ex.: PVC) durante o processo de amostragem assim como no armazenamento (Silva, 2006). Caso se utilizem utensílios de metal, os materiais com menores possibilidade de interferência no resultado da análise são, o alumínio, o aço inoxidável e o titânio, sendo este o mais adequado para análise de metais (Stoeppler, 1997).

2.6.2. Folhas

Na amostragem de plantas e folhas para análise deverão observar-se os seguintes princípios gerais:

1. Recolher o tipo de folha adequado à época do ano em que vai decorrer a amostragem bem como ao objectivo do estudo;
2. Se existir mais do que um tipo de folha adequado, escolher o mais abundante no local onde a amostragem vai ser realizada;
3. Não se deve recolher após chuva intensa;
4. Recolher a quantidade adequada de folhas, que deve rondar os 200 g em base húmida (ISSI Consulting Group, 1999);
5. Seleccionar a parte da folha a analisar de acordo com o tipo de estudo que se pretende realizar;
6. As folhas devem ser recolhidas para sacos de plástico escuros (para que o material fique ao abrigo da luz) e levadas para o laboratório num prazo máximo de 24 h;

7. As folhas devem ser manipuladas com todo o cuidado e o operador não deve tocar na parte que será sujeita a análise;
8. Identificar correctamente as amostras: espécie, local de amostragem e data.

Como foi referido no subcapítulo 1.4 as plantas são frequentemente utilizadas como bioindicadores (Madejon *et al*, 2013; Rodriguez *et al*, 2012) em alternativa aos habituais procedimentos analíticos de recolha de partículas aéreas. No caso das árvores determina-se o teor médio de um dado poluente depositado nas suas folhas. Como exemplo é de salientar o caso da monitorização do chumbo presente e depositado nas folhas das árvores (Hol *et al*, 1997; Silva, 2005).

2.6.3. Partículas no ar

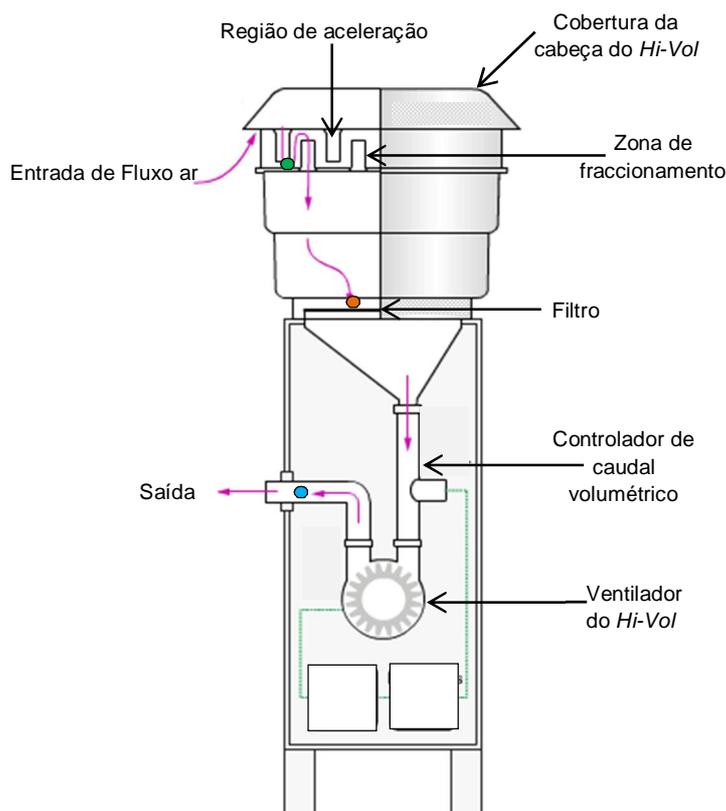
A determinação da concentração de partículas na atmosfera é parte integrante da medição da qualidade do ar. Actualmente existem diversos instrumentos que permitem determinar a concentração de partículas no ar ambiente. Estes equipamentos podem ser divididos em dois tipos, os amostradores manuais ou gravimétricos, considerados de referência de acordo com as normas EN 12341:1999 e EN 14907:2005, e os equipamentos automáticos.

Os amostradores gravimétricos permitem a determinação do teor de partículas. Estas são recolhidas por método de filtração, usando amostradores de alto e baixo volume. A amostragem requer tempos elevados, sendo por essa razão que os amostradores gravimétricos são tipicamente utilizados para a determinação do teor médio, de PM, de 24 h.

Como amostradores de alto volume têm-se os *Hi-Vol* (High Volume). Estes equipamentos são uma unidade compacta que inclui uma estrutura metálica de sustentação e protecção, um dispositivo de sucção, um controlador de caudal e um porta-filtros. O princípio de funcionamento do amostrador de elevado caudal baseia-se na sucção de ar (Boubel *et al*, 1994; Oliveira, 2006). As partículas em suspensão no ar são aspiradas através da abertura circular na parte superior da cobertura. No interior da cabeça de amostragem, o fluxo de ar é acelerado através de 9 orifícios do impactor e em seguida é dirigido para a superfície de impacto (zona de fraccionamento). Subsequentemente o fluxo de ar é conduzido por via de 16 tubos de saída através de uma rede para o filtro sobre o suporte do filtro (local onde as partículas se depositam). O suporte do filtro deve ser adequado à colocação de filtros rectangulares com as dimensões de 203 mm x 254 mm. A área livre de passagem do ar amostrado através do filtro deve ser de 180 mm x 220 mm.

Estas medidas correspondem a um *design standard* do amostrador. A morfologia da cabeça de amostragem permite apenas a entrada de partículas de diâmetro inferior a 10 µm. A massa de partículas depositada é determinada pela diferença de massa referente às pesagens do filtro antes e após a amostragem. O amostrador de referência de PM₁₀ – HVS (HVS - High Volume System) deve trabalhar a um caudal constante de (68 ± 2) m³/h.

O esquema do amostrador de PM₁₀ – *Hi-Volume System* está representado na figura 2.8.



O ar passa completamente através do sistema de filtro e pelo amostrador ●

As partículas são conduzidas através da cabeça do amostrador passando pelo impactor e ficando retidas no filtro ●

As partículas maiores do que 10 µm ficam retidas na zona de fraccionamento e não atingem o filtro ●

Figura 2.8 – Hi-Volume air sampler System - PM₁₀ (imagem adaptada de QG-PM₁₀, 2015).

Com os *High Volume System* é possível recolherem-se partículas de diferentes dimensões, PM_{2.5}, PM₁₀ ou Partículas Totais em Suspensão (PTS) (EN 12341:1999).

Amostradores de alto volume podem ser também usados para a determinação de outros poluentes como por exemplo os PAHs, sendo estes compostos absorvidos por cilindros de espuma de poliuretano (PUF) colocados na tubagem central (figura 2.9 c)).

Na figura 2.9 está ilustrado o amostrador usado neste estudo, assim como o interior da cabeça do amostrador, a região de colocação do PUF e o suporte de filtros utilizado.

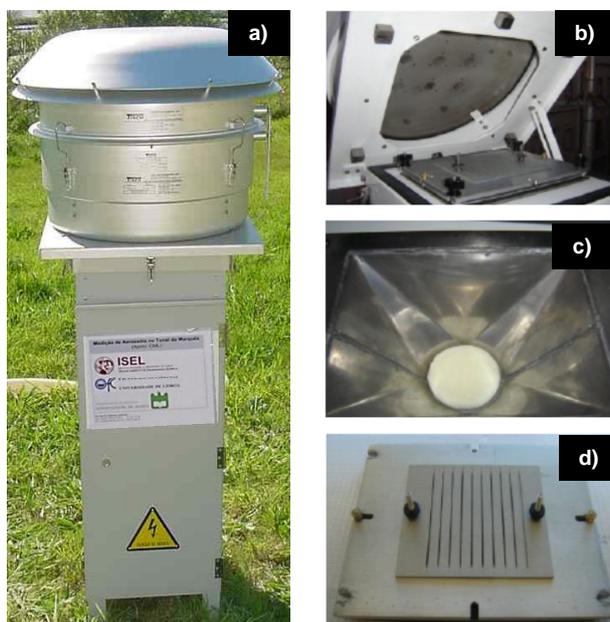


Figura 2.9 – **a)** Hi-Volume air sampler System PM₁₀ (caudal de 68 m³/h), **b)** Interior da cabeça do amostrador, **c)** região do PUF, **d)** suporte dos filtros.

A Norma Europeia 12341:1999 estabelece condições de funcionamento tanto para amostradores de alto volume como para amostradores de baixo volume.

Como exemplos de amostradores de baixo volume são de referir os amostradores *Partisol* e *Gent*. O método utilizado para determinação da concentração de partículas através dos amostradores *Gent* é designado por método gravimétrico de baixo volume (caudal de ar aproximado de 16 - 18 l/min). Este amostrador foi desenvolvido na Universidade de Gent na Bélgica (Maenhaut *et al.*, 1994; Hopke *et al.*, 1997), encontrando-se representado na figura 2.10.

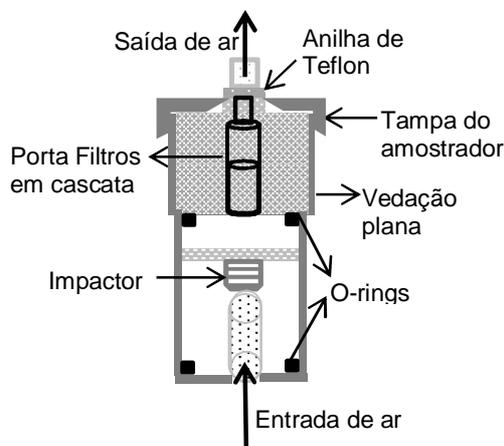


Figura 2.10 – Esquema do amostrador *Gent* (adaptado de Maenhaut *et al.*, 1994; Hopke *et al.*, 1997)

Com o amostrador tipo *Gent*, figura 2.11, é possível recolher separadamente fracção grossa ($PM_{2.5-10}$) e a fracção fina ($PM_{2.5}$) do material particulado inalável através de membranas de policarbonato, com diâmetro de poro de 8 e 0,4 μm , respectivamente. Estas membranas são colocadas em cascata no porta-filtros, acomodado no interior do amostrador *Gent*.

O sistema Partisol, representado na figura 2.12, que permite recolher amostras diárias de partículas em filtros, na sua configuração padrão trabalha com um fluxo de ar de 1 m^3/h . O amostrador pode ser equipado com uma secção de entrada de PM_{10} e $PM_{2.5}$, bem como uma saída para PTS.



Figura 2.11 – Amostrador do tipo *Gent*.



Figura 2.12 – Partisol-FRM Model 2000 Air Sampler (LSA, 2015).

Segundo a norma europeia EN 14907:2005, e em conformidade com o anexo VI da Directiva 2008/50/CE relativa à qualidade do ar, para a determinação de $PM_{2.5}$ é usado o método de referência gravimétrico.

A norma EN 14907:2005 permite o uso de um de dois amostradores: um amostrador de alto volume (Hi-Vol) e outro de baixo volume. Em ambos os amostradores gravimétricos de $PM_{2.5}$, o ar aspirado deve manter-se a um caudal constante, através de uma entrada especialmente desenhada onde as partículas em suspensão são separadas, por inércia, numa ou mais fracções. O volume total aspirado durante um período de 24 h é medido através de um contador volumétrico de gás.

Nas estações de monitorização em Portugal, o método usado na medição da concentração de PM é o método de absorção de raio- β , através da implementação de equipamentos comerciais de medição automática, como o *Environnement S.A Modelo: MP101M* (Environment, 2009). Quando os raios- β de baixa energia radioactiva são expostos às partículas, são absorvidos através da colisão com electrões como consequência da sua penetração no material. Assim, a quantidade de raios- β absorvida

pelas partículas é geralmente proporcional à massa da matéria atravessada pela radiação, independentemente da sua natureza físico-química (Kim *et al.*, 2005; Oliveira, 2006).

A determinação da concentração de partículas atmosféricas pelo método de referência é mais dispendiosa e requer mais tempo do que o resultante dos métodos automáticos. A utilização de métodos automáticos permite a disponibilização da informação diária ao público em tempo útil (APA, 2008).

A microbalança de elemento cónico oscilante (TEOM, Tapered Element Oscillating Microbalance) que está representada na figura 2.13, é também usada para a determinação de PM₁₀ e PM_{2.5}. O ar, pré aquecido a 50 °C, passa através de uma entrada específica para PM₁₀ ou PM_{2.5}. O aquecimento do ar tem como finalidade eliminar a água das partículas. A amostra é recolhida num filtro acoplado ao elemento vibratório da balança oscilatória. A frequência de vibração monitorizada continuamente, é alterada com acumulação de partículas no filtro, sendo que a massa das partículas é medida em cada dois segundos (Cyrus *et al.*, 2001, Charron *et al.*, 2004).

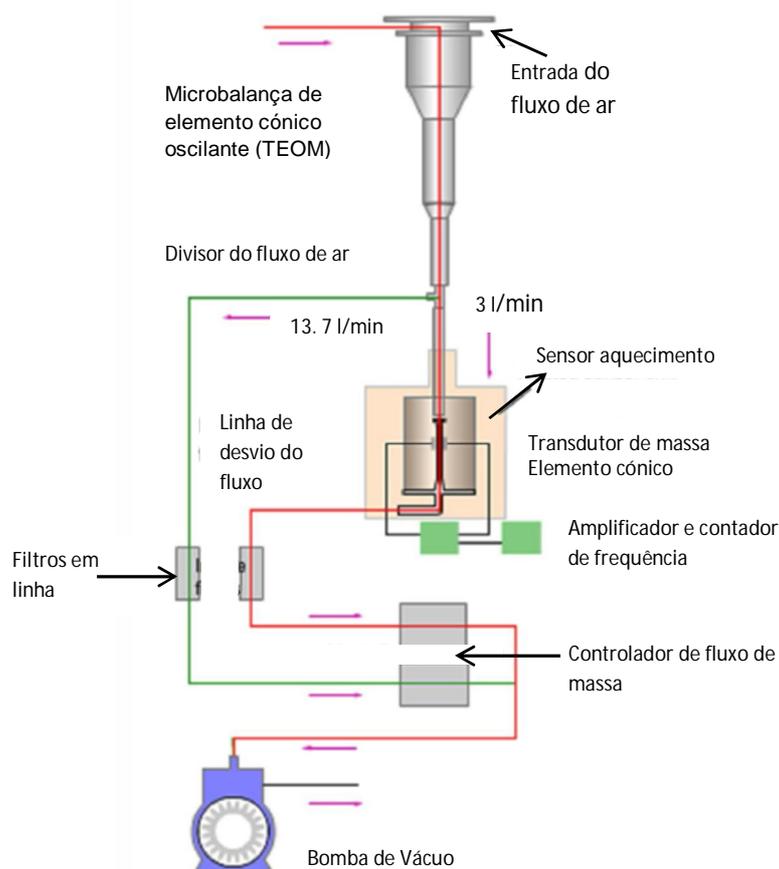


Figura 2.13 – Esquema do amostrador TEOM (imagem adaptada de QG-TEOM, 2015)

A escolha dos filtros a usar na amostragem de material particulado irá depender dos instrumentos e do tipo de análise a realizar após a colheita. A selecção terá de ser feita, tendo em atenção a estabilidade mecânica, química e térmica, a eficiência de recolha, a resistência ao caudal, a capacidade de carga e o custo dos filtros.

Para a amostragem de PM₁₀, especialmente para a amostragem de elevado volume, é necessário o uso de material filtrante resistente a fluxos elevados, a fim de manter a velocidade do fluxo pretendido, como por exemplo os filtros de fibra de quartzo. Estes filtros possibilitam uma boa filtragem, com alto fluxo, queda de pressão baixa e a sua eficiência de recolha para partículas pequenas é excelente. Podem ser usados quando se pretende quantificar, por exemplo, o carbono elementar e orgânico (CE/CO), pois têm a vantagem de poderem ser aquecidos a 500 °C antes de usados, o que pode ser necessário para as medições da fracção orgânica, evitando brancos com elevados valores.

Para amostragens de baixo ou médio volume são normalmente usados filtros de Teflon, de policarbonato. Para a análise da poeira mineral são utilizados, preferencialmente, filtros de membrana. Para a amostragem de metais pesados, é largamente recomendável usar os de Teflon ou de quartzo.

2.6.4. Águas Pluviais

As águas pluviais possuem teores em matéria orgânica relativamente baixos. No entanto, podem apresentar concentrações significativas de metais, alguns tóxicos, devido à sua passagem por arruamentos, auto-estradas, telhados e parques de estacionamento, originando escorrências pluviais contaminadas. Contudo, quando se quer avaliar a qualidade do ar urbano, as águas pluviais podem ser um bom indicador, quando recolhidas directamente. Neste caso os teores de metais encontrados estarão relacionados com a poluição que possa existir no ar.

A amostragem de águas pluviais pode dar origem a amostras pontuais ou compostas (Moura, 2005). As recolhas das amostras podem ser realizadas de forma manual ou automática dependendo da dificuldade de acesso ao local, duração da recolha, condições do caudal, estratificação (existência de partículas em suspensão, pH, temperatura), tipo de análises, disponibilidade de meios e recursos humanos.

Os intervalos de amostragem devem ser escolhidos com base na frequência com que as modificações ocorrem, e o número mínimo de amostras independentes que devem ser colhidas depende dos processos temporais que se pretendem investigar e das variações esperadas para os componentes mais relevantes. Relativamente ao volume de amostra este depende do número de parâmetros a determinar, do método a usar e da concentração

expectável dos analitos. A amostra recolhida deve ser suficiente para realizar todos os ensaios e repetições de análise.

Na recolha de águas pluviais os recipientes devem ser de plástico (polipropileno ou polietileno de alta densidade), com excepção das amostras para detecção de mercúrio que devem ser recolhidas em recipientes de vidro escuro.

As amostras, de preferência, devem ser recolhidas directamente no recipiente em que vão ser transportadas, sendo que esse recipiente deve ser previamente descontaminado com uma solução de ácido nítrico a 10 %, preparada a partir de ácido nítrico 65 % Suprapur®, e passado abundantemente por água ultra pura.

É de salientar que quando a recolha de águas pluviais se destina à análise de metais, devem ser tidos em atenção determinados princípios:

1. Metais totais – encher o recipiente completamente e adicionar ácido nítrico até um valor de $\text{pH} < 2$;
2. Metais dissolvidos – filtrar no local com membrana filtrante de $0.45 \mu\text{m}$ e adicionar ácido nítrico ao filtrado até um valor de $\text{pH} < 2$;
3. Metais particulados – guardar, no frigorífico, a membrana usada na filtração.

Em análise de águas, o método de conservação das amostras é muito importante. Um dos métodos utilizado é o ajuste de pH com adição de um ácido forte até se atingir um valor de $\text{pH} < 2$ com o objectivo de diminuir a actividade biológica e química, prevenindo também a floculação de metais e a sua adsorção às paredes do recipiente que contém a amostra. Pode também fazer-se a conservação das amostras adicionando uma base forte até se atingir um valor de $\text{pH} > 10$ de forma a retardar a actividade biológica e impedir a volatilização de compostos mais voláteis como o H_2S e HC_n . Poderá proceder-se à adição de outros conservantes químicos para inibir a actividade biológica, estabilizar e fixar compostos (hidróxido de sódio e acetato de zinco) e (oxigénio dissolvido e sulfuretos) (Moura, 2005; Stoeppler, 1997).

Os conservantes não devem interferir com as medições analíticas subsequentes e idealmente os ensaios devem ser realizados o mais rapidamente possível, pois quanto menor for o período de tempo decorrido entre a colheita e a análise mais os resultados se aproximam do valor real. As amostras devem ser mantidas a temperaturas baixas ($4 \text{ }^\circ\text{C}$), uma vez que a refrigeração a essa temperatura, na ausência de luz, dificulta a actividade biológica.

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Técnicas Analíticas

3.1. Introdução

Neste capítulo serão descritos os procedimentos utilizados na análise das diferentes matrizes usadas (solo, folhas de choupo, ar, água da chuva e pó-de-estrada) neste trabalho com o objectivo de determinar e quantificar teores de metais tóxicos existentes na cidade de Lisboa.

Será apresentada uma introdução à espectrometria de Absorção Atómica e Emissão de Raios-X Induzida por Protão, descrevendo os princípios fundamentais do seu funcionamento, os seus componentes e a sua aplicação.

3.2. Espectrometria de Absorção Atómica

3.2.1. Introdução

A espectrometria de absorção atómica (AAS, Atomic Absorption Spectrometry) foi a técnica responsável pelo avanço na determinação dos elementos metálicos durante as décadas de 50 e 60 do século XX. Esta técnica, que consistia na introdução de uma solução da amostra num atomizador com chama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry), através de um sistema de nebulização, foi proposta e desenvolvida nos anos 50 por Alan Walsh.

Em 1959, o russo Boris V. L'vov, introduziu o conceito de atomização electrotérmica (ETA, Electrothermal Absorption), contudo, só em 1961, esta técnica foi publicada tornando-se conhecida. Em 1968, Massmann produziu a câmara (forno) de grafite em ambiente aberto, sendo por fim comercializada em 1970 (Massmann, 1968).

Na atomização electrotérmica a amostra era depositada na superfície de um eléctrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida num tubo de grafite aquecido electricamente e revestido por uma folha de tântalo. Esse sistema possibilitava a atomização da amostra numa única etapa, fornecendo assim uma nuvem atómica mais concentrada e,

dessa forma, uma maior sensibilidade com um consumo menor da amostra face ao método de atomização por chama (Ribeiro *et al.*, 2002).

Em 1969, Holak introduziu o conceito da técnica de geração de hidretos (HG, Hydrides Generator), na qual a amostra acidificada, ao misturar-se com um agente redutor reage e forma hidretos voláteis de algumas espécies.

A espectrometria de absorção atómica é um método de determinação analítica que se baseia na medição da quantidade de radiação absorvida por átomos não excitados de um elemento, no estado gasoso. A absorção total devida a uma transição do estado fundamental para um nível energético superior dependerá assim do número de átomos presentes e do grau em que eles absorvam a radiação.

A elevada sensibilidade desta técnica baseia-se essencialmente, no facto de se seleccionar um comprimento de onda característico do analito cuja energia corresponda à transição entre os átomos no estado fundamental e os átomos num estado excitado, ou seja, no facto da radiação que incide nos átomos ser caracterizada por um comprimento de onda correspondente à transição mais provável desses átomos.

As transições ópticas usadas em AAS são, geralmente, entre o estado fundamental, ou estados próximos do estado fundamental e o 1º nível excitado. Os níveis de energia variam de E_0 (estado de energia fundamental) a E_n (estado de energia excitado), por absorção de luz (fotão) ou calor.

Num espectrómetro de absorção atómica a radiação emitida pela fonte passa através da câmara de atomização cuja função principal consiste em produzir átomos do elemento a analisar, sendo parte da radiação absorvida pelos átomos, o que provoca um enfraquecimento na intensidade da radiação transmitida que é função do número de fotões absorvidos na excitação dos átomos presentes. Comparando a intensidade da radiação na presença e na ausência de átomos, determina-se a absorção total, ou seja a absorvância. Esta é função da concentração de elemento na amostra, isto é, o valor da absorção está directamente relacionado com o número de átomos no estado fundamental, ou seja com a concentração do analito.

O processo de atomização mais comum passa pela utilização de uma chama para onde a solução do elemento a analisar é aspirada, produzindo-se de seguida um aerossol. Este é depois injectado numa chama onde são produzidos átomos livres. Este é o método utilizado nos espectrómetros com chama.

Na Absorção Atómica com Câmara de Grafite (GFAAS, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) a etapa de atomização é feita utilizando técnicas electrotérmicas. Este processo, pela sua eficácia, conduz a melhorias muito significativas, ao nível da sensibilidade e do limite de detecção (LD). O método analítico, utilizado no trabalho de investigação, será descrito com maior detalhe no sub-capítulo 3.2.4.

Em termos gerais, pode dizer-se que a espectrometria de absorção atómica é uma técnica sofisticada que permite a determinação, em quantidades vestigiais (na ordem dos mg/l para FAAS ou µg/l para GFAAS), de um grande número de elementos metálicos. Podem ser analisadas amostras provenientes de diversas matrizes (Sun e Wu, 2010; Bidabadi *et al.*, 2009), tais como solos (urbanos, agrícolas, etc), sedimentos e plantas (Sardans *et al.*, 2011; Wei e Yang, 2010; Tuzen, 2003), fluidos biológicos (Magalhães *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 1999), proteína humana (Sun e Wu, 2010), alimentos (Ieggli *et al.*, 2011; Bakkali *et al.*, 2009; Tuzen, 2003,) ou águas de diversas origens (López-García *et al.*, 2012; Terrés-Martos *et al.*, 2002; Karadede e Ünlü, 2000).

3.2.2. Análise quantitativa: Lei de Lambert – Beer

O tratamento quantitativo da absorção de energia radiante é feito com base na lei de Lambert – Beer, e assenta nos mesmos princípios da espectrometria de radiação visível ou ultravioleta (Gonçalves, 2001; Haswell, 1991). Essa quantificação só é possível se a absorção de radiação estiver directamente relacionada com a concentração do analito. Assim, quando o comprimento de onda da radiação emitida pela fonte de radiação é idêntico a um dos comprimentos de onda absorvidos pelo analito, dá-se o processo de absorção de radiação e pode calcular-se a absorção de luz incidente.

A lei de Bouguer-Lambert - Beer, vulgarmente conhecida por lei de Lambert-Beer é descrita como:

$$A = a l c \quad (\text{Eq.3.1})$$

ou

$$A = \varepsilon l c \quad (\text{Eq.3.2})$$

onde A é a absorvância, l é o percurso óptico da radiação, c a concentração atómica da espécie absorvente e a o coeficiente de absorvância, que representa a maior ou menor capacidade de absorção de uma determinada substância. Esta varia com o comprimento de onda da radiação incidente, com o tipo de elemento a analisar e com a temperatura. Quando a concentração do analito se exprime, especificamente, em molaridade o coeficiente de absorvância passa a designar-se por coeficiente de absorvância molar, representando-se por ε . Para outras unidades de concentração mantém-se o termo a , e a designação de coeficiente de absorvância.

A lei de Lambert-Beer mostra que para uma dada espécie absorvente, a um determinado comprimento de onda, a absorvância é directamente proporcional à

concentração da espécie, mantendo o comprimento do percurso óptico, ou proporcional ao comprimento do percurso óptico mantendo constante a concentração.

3.2.3. Componentes de um espectrómetro de Absorção Atómica

Os componentes básicos usados em absorção atómica de chama (FAAS) e em absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS) são muito semelhantes (figura 3.1) diferindo essencialmente no dispositivo de atomização, podendo ser distinguidos os seguintes sistemas instrumentais: de emissão, de absorção, de selecção, de detecção e o de registo (Gonçalves, 2001; Christian *et al.*, 1986;).

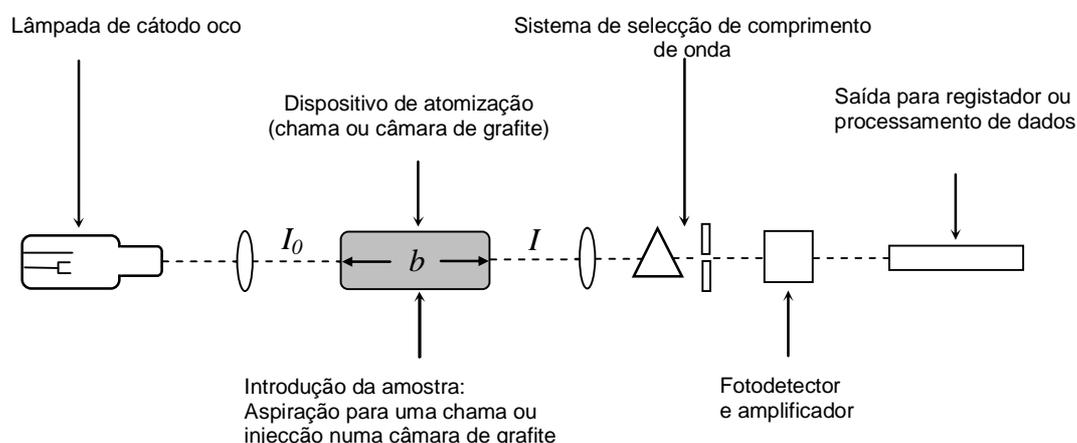


Figura 3.1 - Representação simplificada do posicionamento relativo dos sistemas instrumentais num espectrómetro de absorção atómica (Silva, 2006).

O sistema de emissão consiste numa fonte de radiação, que emite o espectro do elemento a analisar, ou seja, emite um feixe de luz com um comprimento de onda requerido.

Das fontes de radiação as mais conhecidas são as lâmpadas de cátodo oco. Os componentes activos da lâmpada são o cátodo, constituído ou revestido do elemento a analisar (metal de alta pureza), geralmente na forma de um cilindro fechado numa extremidade, com 1 cm de profundidade e de diâmetro, e um ânodo que é, normalmente, um fio metálico de tungsténio (Dean, 1998). O cátodo e o ânodo, designados vulgarmente por eléctrodos, encontram-se numa câmara, a lâmpada, hermeticamente fechada que contém um gás inerte (designado gás de enchimento), normalmente néon ou árgon. Quando se aplica, entre os eléctrodos, uma diferença de potencial, dá-se uma descarga eléctrica que provoca a ionização do gás inerte, e os iões positivos resultantes colidem com o cátodo. O

choque faz com que os átomos do metal que reveste o cátodo passem para a fase gasosa, e sejam posteriormente excitados por colisão com os electrões resultantes da ionização do gás raro e com alguns átomos não ionizados do próprio gás inerte. Quando regressam ao estado fundamental, os átomos do elemento que constitui o cátodo emitem a sua radiação característica (luz monocromática). A intensidade da radiação é proporcional à corrente eléctrica aplicada na lâmpada. Na figura 3.2, apresenta-se um esquema de uma lâmpada de cátodo oco.

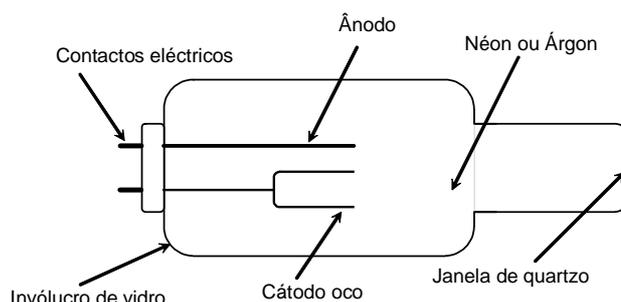


Figura 3.2 - Representação de uma lâmpada de cátodo oco (Silva, 2006).

Outra fonte de radiação possível de utilizar é a lâmpada de descarga sem eléctrodos (EDL, Electric Discharge Lamps). Estas lâmpadas consistem em tubos de quartzo selados, de vários centímetros de diâmetro e com alguns miligramas do elemento em estudo na forma de metal puro ou halogeneto. O argon, que está no interior da lâmpada a pressão reduzida, é acelerado pela alta-frequência (o tubo é introduzido numa bobina de um gerador de corrente alterna a alta frequência) do campo até ter energia suficiente para excitar o átomo de metal. Como o próprio nome indica não têm eléctrodos. A energia é-lhe fornecida por um campo de radiações na zona da frequência rádio ou microondas.

Na figura 3.3, apresenta-se um esquema de uma lâmpada de descarga sem eléctrodos.

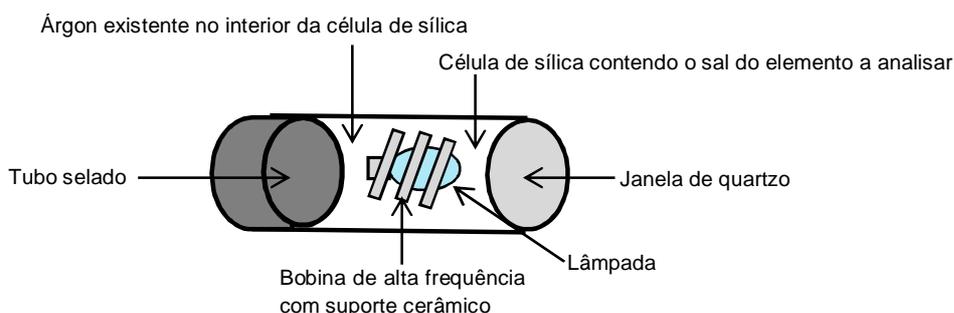


Figura 3.3 – Representação de uma lâmpada de descarga sem eléctrodos (adaptado Silva, 2006).

O sistema de absorção é formado, essencialmente, pelo vapor atómico gerado na chama (atomizador com chama) ou na câmara de grafite (atomizador electrotérmico), que vai absorver parte da radiação do mesmo comprimento de onda emitida pela fonte. Este sistema compreende, ainda, todos os dispositivos envolvidos na produção do vapor atómico, tais como, a chama, o queimador (onde se produz a chama), a câmara de nebulização, os capilares de aspiração da solução, os sistemas de injeção, os reguladores de pressão dos gases, combustível, comburente ou outros, o sistema de exaustão de gases de combustão.

O sistema de selecção engloba o dispositivo de selecção da risca espectral pretendida, constituído por um filtro ou monocromador de prismas ou rede, bem como a fenda de saída e outros acessórios mecânicos.

O sistema de detecção no qual a risca seleccionada é enviada ao detector (fotodetector ou um tubo fotomultiplicador), converte a corrente de fótons numa corrente de electrões (corrente eléctrica), ou seja, o sinal luminoso é convertido num sinal eléctrico.

O sistema de registo, processa o sinal produzido. Este sistema pode ser um ecrã, uma impressora ou, actualmente um computador, entre outros (Gonçalves, 2001; Beaty, *et al.*, 1993; Haswell, 1991).

3.2.4. Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite

3.2.4.1. Introdução

Na espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS), as soluções são atomizadas na câmara de grafite, onde um pequeno volume das mesmas é injectado dando-se a sua atomização à custa do calor gerado pela aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois contactos eléctricos ligados às extremidades da câmara de grafite. Esta ddp origina a passagem de uma corrente eléctrica e consequente aquecimento por efeito de Joule da câmara de grafite vaporizando assim a amostra.

As dimensões típicas de uma câmara de grafite são de 5 cm de comprimento por 8 mm de diâmetro (ou menores), o que é suficiente para a atomização de 1 mg de sólido ou de 5 a 30 µl de solução (figura 3.4). A câmara de grafite é ajustada aos dois contactos eléctricos localizados nas suas duas extremidades.

A grafite foi escolhida para material de construção das câmaras devido à sua elevada condutividade eléctrica e resistência a temperaturas elevadas. A câmara é constituída por grafite revestida a grafite pirolítica, o que faz com que as perdas por difusão dos átomos no substrato sejam minimizadas. Este modelo de câmaras de electrografite revestidas piroliticamente é designado por câmaras pirolíticas. Estas câmaras têm vantagens relativamente as não revestidas, permitindo a utilização de temperaturas de

calcinação e atomização mais elevadas, reduzir as perdas de vapor aumentando o tempo de residência dos átomos na câmara e desta forma aumentar a sensibilidade do método (Ribeiro, 2005). Comercialmente são designadas por *Extended Life cuvette* (ELC).

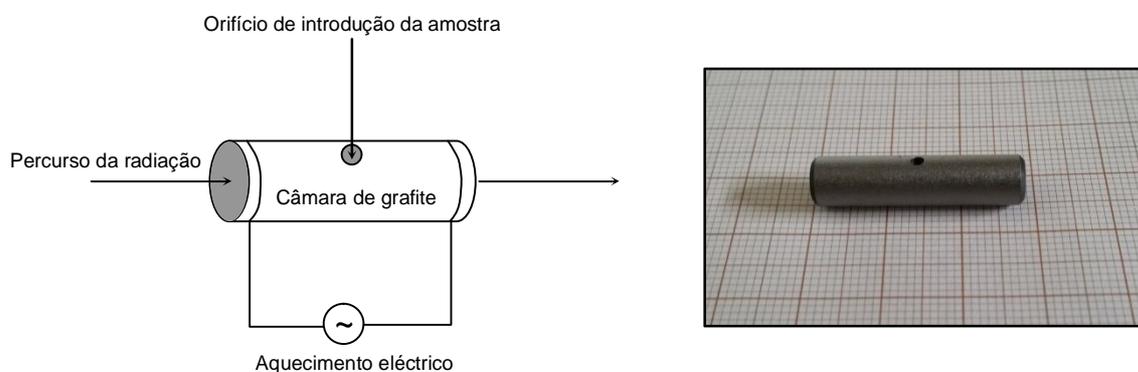


Figura 3.4 – Representação esquemática e fotografia de uma câmara de grafite Thermo Scientific™ Extended Lifetime Cuvettes (ELC), (Silva, 2006).

As ELC apresentam o inconveniente do revestimento ir desaparecendo progressivamente ao longo do tempo de análise, expondo a electrografite, por essa razão mais recentemente surgiram as câmaras totalmente pirolíticas (Ribeiro, 2005).

Na figura 3.5 representa-se o esquema pormenorizado de um atomizador de câmara de grafite montada no espectrómetro de absorção atómica.

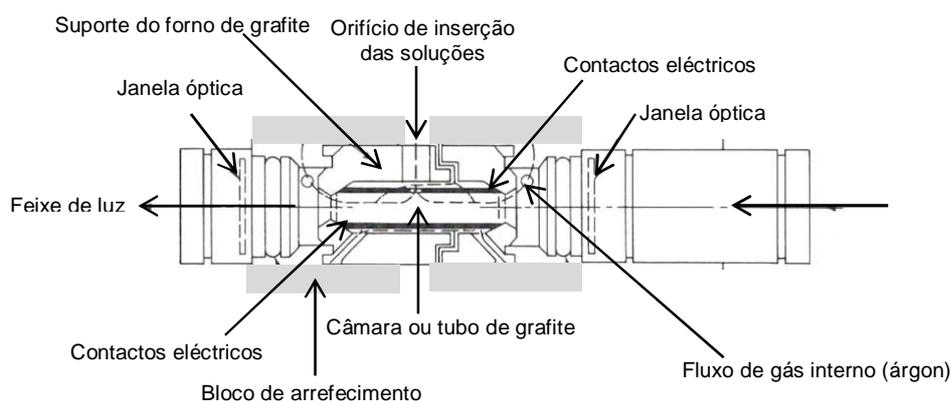


Figura 3.5 – Representação esquemática do atomizador de câmara de grafite (adaptado de Kauer, 2008, Silva, 2006).

Com este tipo de atomização consegue-se que quase toda a amostra colocada na câmara de grafite seja atomizada aumentando a eficácia e diminuindo a quantidade de amostra necessária para a análise.

Uma das grandes vantagens desta técnica diz respeito ao facto de se trabalhar em atmosfera inerte. Desta forma evita-se a formação de óxidos e a desintegração da câmara de grafite por oxidação do próprio material.

Como tal, o sistema de absorção contém duas correntes de gás inerte, uma interna e outra externa. A interna tem como função transportar os gases produzidos pela matriz durante a fase de aquecimento, enquanto a externa evita a entrada de ar que levaria à incineração da câmara.

Por outro lado, a introdução de volumes fixos de amostra ou padrões na câmara de grafite, faz com que a influência de propriedades físicas como a viscosidade ou a tensão superficial se torne nula, ao contrário do que acontece no método de chama, em que durante o período de aspiração o volume introduzido pode variar e, conseqüentemente, provocar oscilações no sinal lido. Também a desvantagem de uma pulverização ou nebulização insuficiente é evitada, uma vez que a amostra é introduzida directamente na câmara aumentando, inclusivamente, o tempo de residência dos átomos no percurso luminoso que melhora, consideravelmente, a sensibilidade do método em relação à absorção atómica com chama.

Tal como no método de chama, a atomização é um passo de extrema importância em absorção atómica com câmara de grafite. O processo pelo qual uma população de átomos livres é formada na câmara assenta num controlo rigoroso do aquecimento desta, e engloba cinco fases (Metcalf, 1994; Dean, 1998).

A primeira fase, fase da secagem, assegura a dessolvatação da amostra e evaporação do solvente, eliminando-se algum efeito interferente que este possa ter, antes da atomização do elemento em análise. Este passo é normalmente efectuado mantendo a temperatura da câmara de grafite ligeiramente acima do ponto de ebulição do solvente (no caso da água poderá rondar os 110 °C) durante um intervalo de tempo adequado. Elementos que tenham um ponto de ebulição elevado (como ácidos, por exemplo) devem ser removidos de forma semelhante num segundo passo de temperatura. Nesta fase o caudal de argon deve estar ligado (caudal médio de 0.2 a 0.3 l/min) para manter a atmosfera inerte e evitar que a própria câmara de grafite reaja formando óxidos.

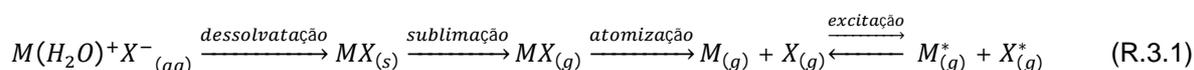
O tempo de secagem é influenciado pela complexidade da matriz da amostra e pelo volume injectado, sendo aconselhável, quando em presença de matrizes complexas, a redução da velocidade de variação da temperatura, principalmente no final do processo de secagem, variando entre 15 segundos para um volume de 10 µl a 60 segundos para um volume de 100 µl.

O tempo da primeira fase poderá ser dividido em dois, dando origem a duas subfases de secagem, em que na primeira há um ligeiro aumento da temperatura até se atingir a temperatura de secagem, para que a temperatura aumente gradualmente, e, um segundo patamar em que a temperatura se mantém constante durante um certo período de tempo.

A segunda fase, fase da calcinação, assegura a remoção ou minimização dos efeitos de matriz. Nesta fase são destruídos os componentes orgânicos da matriz da amostra utilizando-se temperaturas entre 350 e 1500 °C. Numa situação ideal os componentes orgânicos da matriz são totalmente removidos, podendo o elemento ser determinado sem interferências. No entanto, neste passo isso nem sempre é possível, recorrendo-se, para tal, à adição de modificadores químicos. Também aqui o caudal de argon deve estar ligado.

Na terceira fase, fase da atomização, ocorre a dissociação das espécies moleculares do analito e a formação dos átomos livres. A temperatura da câmara de grafite situa-se entre os 1000 °C (cádmio), 1900 °C (chumbo) e os 2500 °C (níquel e crómio), permitindo a atomização da espécie de interesse. É apenas nesta fase final da atomização que a absorção de radiação pelo vapor atómico é medida, e o caudal de argon tem de estar desligado.

A obtenção do espectro de absorção atómico passa pelas seguintes etapas, esquematizadas na reacção 3.1.



Quando a atomização ocorre em atmosfera de argon, o processo envolve predominantemente a dissociação térmica de óxidos de acordo com a reacção 3.2 (Ribeiro *et al.*, 2002).



A quarta fase, fase de limpeza da câmara de grafite, é de elevada importância uma vez que a permanência de restos da amostra anteriormente analisada pode influenciar, negativamente, os valores posteriormente obtidos. Neste passo, a temperatura normalmente utilizada é de 2500 °C, podendo ir aos 2600 °C durante um período de tempo reduzido mas suficiente para o valor da absorvância voltar à linha de base. Não deverá no entanto exceder os 5 segundos.

A última fase do programa de atomização consiste no arrefecimento da câmara para depois se reiniciar o processo (Dean, 1998; Gonçalves, 2001).

Os programas de temperatura utilizados dependem da volatilidade do elemento a analisar e da matriz. São geralmente constituídos pelas cinco fases referidas: secagem, calcinação, atomização, limpeza e arrefecimento. Na figura 3.6 mostra-se um exemplo de um perfil de temperaturas utilizado para a atomização do chumbo.

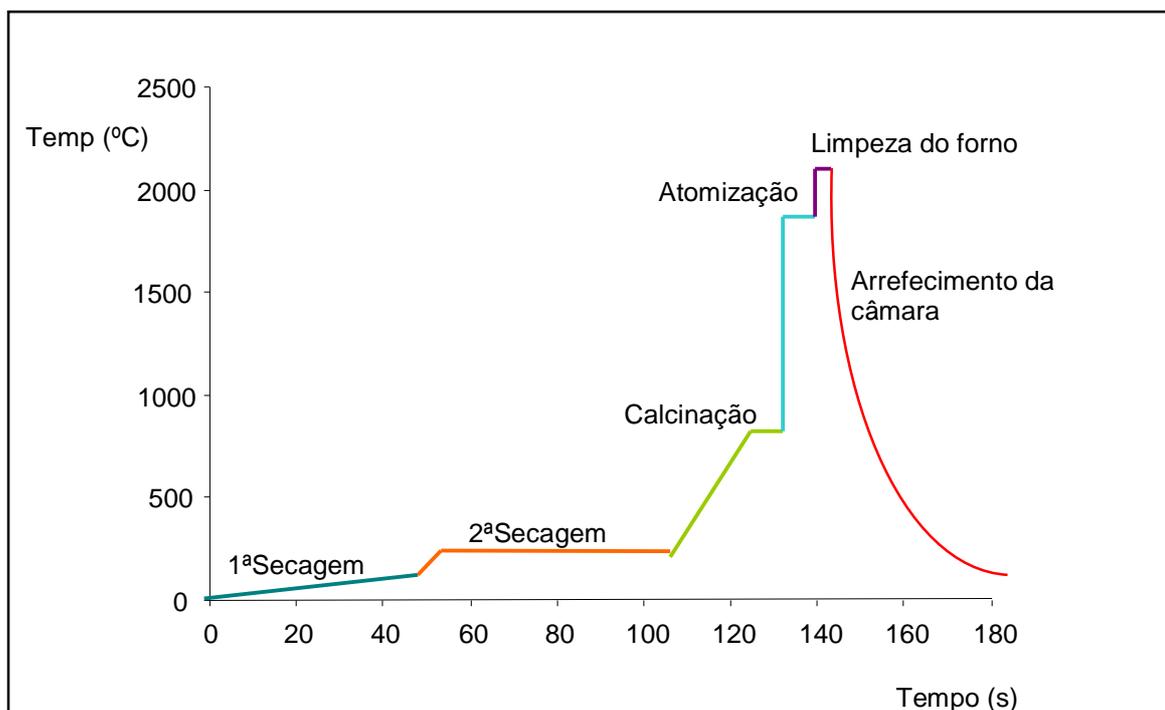


Figura 3.6 – Representação do perfil de temperaturas utilizado na atomização do chumbo.

Para a definição dos perfis de pré-tratamento e atomização, é necessário realizar um estudo extensivo dos ciclos de temperatura até se chegar à selecção correcta dos perfis. O programa de atomização pode variar das amostras reais para os padrões, uma vez que a temperatura de volatilização de um elemento pode alterar-se quando em presença de outros sais inorgânicos.

A sensibilidade deste método depende de alguns factores como o gás de arraste utilizado e o tempo de atomização. O gás de arraste tem de apresentar uma elevada pureza, recorrendo-se geralmente ao argon uma vez que não ataca a câmara de grafite a altas temperaturas, não causando desta forma interferências de fundo durante a análise, evitando-se a formação de óxidos devido à sua presença. O tempo da atomização pode influenciar o processo de atomização, existindo uma diminuição na formação dos átomos livres com o aumento do tempo de atomização.

Na técnica de GFAAS, o sinal de absorvância é um pico, como se pode ver na figura 3.7. A produção dos átomos e o aparecimento dos mesmos no percurso óptico, levam ao aparecimento do sinal de absorvância. O sinal pode ser avaliado em termos da sua altura ou área (absorvância integrada).

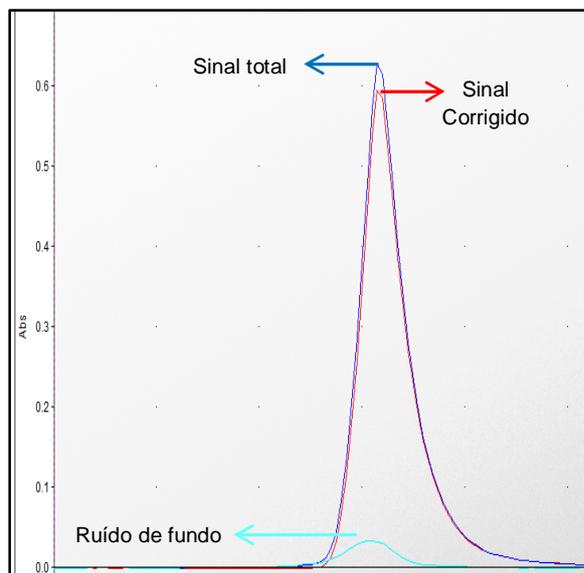


Figura 3.7 – Pico de resposta do equipamento num programa de atomização para o chumbo (retirado do software do equipamento SOLAAR).

3.2.4.2. Interferências e correcções

Em GFAAS, devido à remoção do solvente e constituintes da matriz antes da atomização do elemento a analisar, as interferências são menos significativas do que em FAAS. Quanto mais efectiva for esta remoção, mais livre de interferências será a análise. No entanto, este método, como qualquer outro método, não está livre de interferências (Dean, 1998).

Existem quatro factores que podem influenciar a precisão do método de GFAAS e que são: o tipo de câmara de grafite, a influência dos solventes, a natureza química da amostra e o uso de micropipetas.

A câmara de grafite seleccionada para a análise deve ter em conta o tipo de amostra em estudo e a temperatura de atomização, uma vez que estes podem levar à degradação da câmara. A câmara de grafite poderá desenvolver um efeito de memória e apresentar perdas, o que levaria a leituras incorrectas, justificando a importância do caudal de gás de arraste e o seu grau de pureza, bem como o programa de temperaturas definido. Outro factor que pode influenciar a precisão dos valores é o posicionamento da gota na

câmara. Para que os valores apresentem uma boa precisão é importante que a gota seja introduzida de uma forma reprodutível (Havezov, 1996; Gonçalves, 2001).

A influência que os solventes podem ter na precisão dos valores está relacionada com o estado da câmara ao longo do período de análise, pois alguns solventes podem levar à deterioração da câmara.

A natureza química da amostra pode igualmente afectar a precisão da análise, uma vez que podem fazer parte da sua constituição compostos, como por exemplo cloretos que, devido ao baixo ponto de ebulição que apresentam, podem levar à ocorrência de perdas. Compostos como nitratos e sulfatos são menos voláteis, pelo que, na sua presença, não ocorrerão perdas do elemento em análise (Gonçalves, 2001).

A determinação de um elemento com câmara de grafite é realizada utilizando um volume reduzido de amostra, pelo que a medição desta é uma fonte de imprecisão. A forma de reduzir a contribuição dessa imprecisão consiste na utilização da mesma ponta de injeção (designada por *tip*) na análise de um conjunto de valores. Contudo, e sempre que a amostra apresente uma elevada viscosidade ou haja uma utilização prolongada do *tip*, poderão ocorrer variações nos volumes medidos justificando-se assim a importância do posicionamento da gota na câmara de grafite.

Uma vez que a quantificação das amostras é realizada por comparação com padrões, poderão surgir na amostra factores que possam levar ao aparecimento de interferências de diferentes tipos (físicas, químicas, de ionização e de fundo e espectrais).

As interferências físicas são devidas a propriedades como a viscosidade ou a tensão superficial da solução em análise, sendo no caso da tensão superficial pouco significativas. No entanto, as diferenças físicas entre padrões e amostras, se estes não tiverem a mesma matriz, podem conduzir a erros de pipetagem, sobretudo para volumes da ordem dos microlitros.

As interferências químicas estão relacionadas com a perda das espécies voláteis na etapa de calcinação (dissociação dos compostos em átomos), o que leva ao uso de modificadores de matriz. Estas interferências passam pela formação de compostos voláteis contendo o elemento a analisar perdidos numa fase anterior à atomização do analito.

Metais como o chumbo, o estanho ou o zinco são algumas espécies que formam, por exemplo com o ião cloreto, compostos voláteis eliminados numa fase prematura do ciclo de temperaturas. Este efeito pode ser minimizado pela utilização de modificadores de matriz que provocam a retenção dos compostos mais voláteis até se atingir o passo da atomização. Por outro lado, pode verificar-se a formação de compostos estáveis com a espécie a dosear que não são totalmente atomizados à temperatura seleccionada (Dean, 1998).

Por fim, a formação de carbonetos com a superfície interna da câmara de grafite, ou com produtos resultantes da calcinação da matriz da amostra (como por exemplo pequenas partículas de carbono), pode ser minimizada através de uma limpeza adequada da câmara de grafite, pela otimização do programa de temperaturas, revestindo o interior da câmara com tântalo e/ou carbono por electrodeposição ou ainda utilizando uma câmara de atomização de material diferente, como o tungstênio (Dean, 1998; Majidi *et al.*, 2000; Zhou *et al.*, 2002).

Existem outras interferências de natureza química que podem surgir uma vez que poderão ocorrer reacções químicas entre as diferentes espécies presentes, como a formação de halogenetos voláteis ou a diminuição no sinal de alguns elementos devido à presença de ácido perclórico. Os ácidos podem influenciar a análise uma vez que estes poderão favorecer a formação de compostos voláteis. A questão das substâncias voláteis pode ser prevenida por adição de um modificador de matriz em excesso, como é o caso, por exemplo, do nitrato de amónio, retendo os compostos voláteis até ao passo de atomização (Dean, 1998; Volynskii, 2003).

Neste caso o produto formado, cloreto de amónio, volatiliza durante a fase de calcinação, permitindo a presença do analito na amostra até ser atingida a fase de atomização.

No que diz respeito às interferências de ionização na câmara de grafite, estas não são significativas uma vez que existe uma grande pressão parcial em electrões no interior da câmara.

Em ETAAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry), as interferências químicas têm sido minimizadas pela utilização de atomizadores aquecidos transversalmente, pelo uso de plataformas como suporte de atomização e por modificadores químicos.

As interferências espectrais, que acontecem quando componentes da matriz absorvem a um comprimento de onda muito próximo do analito, são raras.

As interferências de ruído de fundo, são resultantes da dispersão da radiação incidente ou absorção não atómica na câmara de grafite. Nesta técnica este problema é bastante significativo devido ao elevado tempo de residência da amostra no percurso luminoso. Torna-se por isso essencial corrigir o ruído de fundo, o que pode ser conseguido utilizando, por exemplo, uma lâmpada de deutério. É ainda de referir que estas interferências estão relacionadas com a impossibilidade de comparação com riscas espectrais próximas. Estas poderão ser atenuadas com a redução da quantidade de amostra em análise, o aumento da temperatura, do tempo de pré-tratamento e do caudal de gás de arraste, ou utilizando uma rampa de atomização em vez de uma atomização rápida, diminuindo desta forma a absorvância de fundo, ou por modificação da matriz. Esta última

pode ser realizada de dois modos distintos, com o pré-tratamento da amostra, que leva à oxidação da matéria orgânica num processo de digestão ácida ou por degradação em mufla. Pode ainda recorrer-se a outras técnicas como a permuta iónica ou extracção por solventes.

Outra forma de se ultrapassar a interferência da matriz consiste em tornar o elemento em análise menos volátil ou aumentar a volatilidade da matriz da amostra.

3.2.4.3. Modificadores químicos

A modificação química é o termo utilizado para designar o processo através do qual se estabiliza o analito ao longo do programa de temperaturas, até que a fase da atomização seja atingida (Zhou *et al.*, 2002). As principais funções de um modificador podem ser resumidas nos seguintes pontos (Tsalev *et al.*, 2000):

1. Promover a formação de compostos de menor volatilidade com o analito, permitindo a utilização de temperaturas de calcinação mais elevadas com vista a uma remoção mais eficaz dos constituintes da matriz;
2. Permitir a alteração da temperatura de atomização para valores mais altos ou mais baixos, de modo a facilitar uma formação adequada de vapor atómico;
3. Estabilizar o elemento de interesse numa determinada forma química, impedindo a sua reacção sob a forma de carboneto;
4. Promover a formação de compostos de maior volatilidade com os interferentes, de modo a removê-los numa fase inicial do programa de temperaturas.

Ediger em 1975 propôs a utilização de um modificador químico (Ediger *et al.*, 1975), possibilitando a separação térmica mais eficiente dos interferentes da matriz da amostra antes da fase de atomização. Em 1986, Schlemmer e Welz propuseram uma mistura de nitratos de paládio e de magnésio como um modificador químico adequado para mais de 20 elementos, resultando em temperaturas de calcinação e temperaturas de atomização muito mais elevadas (Schlemmer *et al.*, 1986). Desde então, muitos trabalhos utilizando os mais diferentes tipos de modificadores químicos são encontrados na literatura, com o objectivo de aumentar as temperaturas da fase de calcinação e atomização sem perdas do analito (Golasik *et al.*, 2014; Sardans *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2010; Volynskii *et al.*, 2003).

Os modificadores químicos devem ser adicionados em excesso de forma a garantir que o elemento a analisar se converta num componente termicamente mais estável. Estes modificadores podem ser sais inorgânicos na forma líquida, aditivos orgânicos, ácidos, etc. Um exemplo de modificador químico de matriz é o nitrato de amónio usado para a eliminação de ião cloreto. Este forma compostos voláteis com alguns metais, como por exemplo o chumbo, que são eliminados antes de ser atingida a fase de atomização. No entanto, a adição de nitrato de amónio pode eliminar esta interferência, de acordo com a reacção 3.3 (Volynskii, 2002).



Neste caso o produto formado, cloreto de amónio, volatiliza durante a fase de calcinação, permitindo a presença do analito na amostra até ser atingida a fase de atomização. O nitrato de sódio não interfere na fase de atomização. Em vez do nitrato de amónio é também comum a adição de hidrogenofosfato de amónio, sobretudo na determinação de chumbo em amostras de sangue ou urina (Zhou *et al.*, 2002).

Um outro modificador químico utilizado é o ácido fosfórico. Este forma compostos de baixa volatilidade com o chumbo, permitindo a utilização de temperaturas de calcinação e atomização mais elevadas, aumentando a eficiência do processo de atomização (Alvarenga, 1997).

Bruhn, concluiu que o ganho proporcionado pelo uso de modificadores químicos não é significativo quando as análises são realizadas com a amostra em solução, resultantes de digestão ácida, pois a solução é de matriz menos complexa e mais diluída. É de salientar que o tungsténio, como não é muito susceptível a interferência, pode ser utilizado como modificador químico em GFAAS com o objectivo de minimizar efeitos de memória e formação de carbonetos refractários. Desta forma, muitas das interferências observadas na câmara de grafite podem não ser evidenciadas quando se usa a técnica de ETAAS com filamento de tungsténio (Bruhn *et al.*, 1999). Pode concluir-se que a maioria dos trabalhos utilizando essa técnica não usam modificadores químicos (Ribeiro *et al.*, 2002; Bruhn *et al.*, 1999).

3.2.5. Processo de análise

A espectrometria de absorção atómica é um método adequado para análise quantitativa, uma vez que a escolha da lâmpada de cátodo oco a utilizar, como fonte de radiação, implica um conhecimento prévio do elemento a analisar. É um método relativo em

que os resultados só podem ser obtidos por comparação com soluções de concentração conhecida do elemento a analisar, ou seja, soluções padrão (Gonçalves, 2001). Constrói-se uma curva de calibração de modo a cobrir a gama de concentrações apropriadas à análise em questão, geralmente padrões que produzam uma absorção de 0 a 80 %. Fixa-se a escala de comprimentos de onda nos valores desejados, e o valor de 100 % de energia que chega ao detector é definido com uma solução em branco, acertando-se a largura das fendas para o valor óptimo e ajustando-se a intensidade da fonte. Sendo assim, no método da curva de calibração o valor de absorvância da amostra é comparado com o sinal obtido para um conjunto de soluções padrão. Na maior parte das vezes obtém-se uma relação linear entre a absorvância e a concentração, de acordo com a lei de Lambert-Beer.

A recta de calibração é estabelecida representando a leitura de absorvância dos padrões em função das respectivas concentrações. Uma vez lida a absorvância da amostra, cujo valor deve estar compreendido entre as leituras dos padrões, determina-se, por interpolação, a sua concentração. A solução de concentração “zero”, ou “branco da amostra”, serve para calibrar a linha de base do espectrómetro, cujo valor de absorvância é zero (ou muito próximo de zero, pois se se utilizar um branco “atacado”, ou seja, um branco que sofreu o mesmo processo de digestão das amostras, pode não ter o valor de zero). A leitura das soluções padrão e das amostras deve ser intercalada com a leitura da solução em branco, de modo a garantir a estabilidade da linha de base. Para minimizar as interferências físicas, a amostra e os padrões devem ter, tanto quanto possível, matrizes de composição idêntica.

Outro método que pode ser usado, para além do método da curva de calibração, é o da adição de padrão, o qual permite minimizar as diferenças de matriz entre amostras e padrões. Assim, as soluções a analisar têm igual quantidade de amostra e diferentes quantidades de uma solução padrão. Do mesmo modo que no método anterior, constrói-se um gráfico que representa a relação linear entre a absorvância e a concentração (ou o volume) de padrão adicionado ao volume fixo de amostra. O valor da abcissa na origem permite determinar directamente a concentração de elemento presente na amostra (por extrapolação).

Por último pode também utilizar-se o método do padrão interno, onde se compara o sinal do elemento a dosear com o sinal de um elemento diferente, de concentração conhecida. Este padrão interno é adicionado em quantidade fixa aos padrões e à amostra. Após excitação, mede-se, simultaneamente, a energia emitida pelo elemento em análise e pelo padrão interno. A relação da intensidade de emissão da risca analítica relativamente à do padrão interno é registada num gráfico contra a concentração do elemento em análise, em coordenadas logarítmicas.

As características deste método de análise são:

1. A sensibilidade que está relacionada com a concentração característica, sendo esta usada como parâmetro de controlo de qualidade da sensibilidade (limite de sensibilidade de 1 % de absorvância);
2. Erro relativo associado à AAS na chama é de 2 a 5 % e na câmara de grafite é de 10 a 20 %);
3. A precisão que é quantificada pelo desvio padrão - na chama é de 1 a 2 % e na câmara de grafite é de 10 %.

A absorção atómica com câmara de grafite, em comparação com outros métodos, tem como vantagens a obtenção de limites de detecção mais baixos, a utilização de menor volume de amostra, um custo de análise moderado, ser um equipamento relativamente compacto e apresentar poucas interferências espectrais. No entanto, apresenta algumas limitações como é o caso do elevado tempo de análise, as interferências químicas e limitações em termos do número de elementos a analisar. Em comparação com a atomização por chama, a câmara de grafite tem um aumento na sensibilidade da análise e menor susceptibilidade a interferências.

3.3. Emissão de raios-X Induzida por protão - PIXE

3.3.1. Introdução

A descoberta dos raios-X ocorreu em 1895, quando o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen realizava ensaios de descargas eléctricas dentro de um tubo de vidro onde o ar fora rarefeito. Os resultados desses ensaios com raios catódicos levaram a que lhe fosse atribuído o prémio Nobel em 1901 (Govil, 2001; Kabir, 2007).

Os raios-X, são uma radiação electromagnética com um curto comprimento de onda que vai dos 5 picómetros até 1 nanómetro. Como não têm carga não podem ser desviados por campos eléctricos ou magnéticos. No vácuo propagam-se com a velocidade da luz em todas as direcções e em linha recta. Os raios-X tornam-se mais penetrantes quando têm energia mais alta, comprimento de onda curto e frequência alta e quando passam por materiais absorventes.

A primeira aplicação dos raios- X foi realizada na área da medicina e só mais tarde se estendeu a outros domínios, como a física e a química. A emissão de raios-X a partir de

fontes radioactivas usando iões de elevada massa molecular (partículas-alfa) foi observada pela primeira vez por Chadwick em 1912 (Govil, 2001). Este investigador descobriu a emissão de raios-X com baixa intensidade, descoberta que veio a ter interesse para a física nuclear quando foram desenvolvidos os primeiros aceleradores de partículas.

Em 1914, Moseley foi o pioneiro no estudo das energias dos raios-X característicos de diferentes elementos da tabela periódica (Debastiani, 2009)

Na fase inicial do desenvolvimento da espectrometria de raios X, constatou-se que este método oferecia a possibilidade de uma análise sistemática e multielementar mesmo em matrizes complexas. Em 1922 o geólogo Assar Hadding relatou nos seus trabalhos a possibilidade de se efectuar uma análise qualitativa de vários minerais. Ao comparar os seus resultados com os resultados obtidos pelos métodos convencionais Hadding verificou uma elevada concordância. Infelizmente não pode alcançar/atingir resultados quantitativos, devido à falta de conhecimento sobre os parâmetros analíticos (Kabir, 2007).

Em 1950 Raimond Castaing desenvolveu a espectrometria de emissão de raios-X mostrando que os raios-X emitidos por uma determinada espécie poderiam ser usados num microscópio electrónico para análise multi-elementar (Castaing, 2014). Ainda na década de 50 do século passado, o desenvolvimento de detectores de estado sólido e o avanço da física nuclear fez gerar um enorme interesse potenciando a investigação da emissão de raios X (Reis, 1998).

Actualmente os raios-X são utilizados nas mais variadas linhas de investigação, como por exemplo difratometria e fluorescência de raios-X, possibilitando a determinação da composição química de elementos presentes em amostras e permitindo uma análise não só qualitativa como também quantitativa. Contudo existe outra técnica de grande interesse que utiliza os raios-X característicos de cada elemento para análises qualitativas e quantitativas que se designa por Emissão de raios-X Induzida por Protão (PIXE, Particule Induced X-ray Emission).

O nome inicial Particle Induced X- ray Emission tem, no entanto, vindo a ser alterado para Proton Induced X-ray Emission, dado o maior volume de dados experimentais e aplicações da técnica com protões, em detrimento de outras partículas (Reis, 1988).

No decorrer da década de 70, Johansson e os colaboradores do Lund Institute of Technology mostraram que a combinação de protões com 2 MeV e detecção de raios-X utilizando um detector de Si(Li) constituia um método altamente sensível para a análise multielementar de elementos vestigiais. Johansson e Johansson propõem o método PIXE (Govil, 2001; Kabir, 2007), em que se induz a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de iões com alguns MeV de energia. Demonstraram que muitos elementos podem ser detectados, simultaneamente, mesmo presentes em quantidades da ordem dos picogramas.

A técnica PIXE, permitindo uma análise não-destrutiva da amostra, tem vindo a desenvolver-se como técnica analítica devido às suas características como elevada sensibilidade, rapidez nas respostas e baixo limite de detecção, tem sido amplamente usada na análise de amostras biológicas e ambientais, como alimentos (Sugai *et al.*, 2014; Debastiani, 2009), água da chuva (Hansson *et al.*, 1988), arte e arqueologia (Rizzutto *et al.*, 2007) e aerossóis/qualidade do ar (Maenhaut *et al.*, 2014; Díaz *et al.*, 2014; Almeida *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012; Prodi *et al.*, 2009; Ruth *et al.*, 2008; Moffet *et al.*, 2008; Johnson *et al.*, 2008; Reddy *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2000; Dutta *et al.*, 1998; Makra *et al.*, 1999; Kauppinen *et al.*, 1990; Desaedeleer e Winchester, 1975). Esta técnica possui uma exactidão e precisão comprovadas em análise de filtros de aerossóis como confirmam as referências atrás citadas e também Queiroz *et al.*, (2007).

O PIXE é uma das técnicas mais poderosas para a análise do material particulado, recolhido da atmosfera, uma vez que a preparação da amostra é geralmente simples e o tempo de análise é rápido. Esta técnica não exige a digestão do material particulado, ao contrário da técnica de GFAAS, nem qualquer outra pré-preparação da amostra, o que não só facilita o processo e o torna mais rápido, como também evita as contaminações e perdas inerentes à preparação das amostras (Almeida, 2004). Pode facilmente analisar-se, simultaneamente, vários elementos com número atómico abaixo de 12.

A análise de PIXE realiza-se em três etapas. A primeira consiste na identificação dos elementos (espécies atómicas) na amostra através das energias dos picos característicos no espectro de emissão de raios-X. A segunda etapa consiste no bombardeamento da amostra e na detecção dos picos e a terceira consiste na determinação da quantidade de um dado elemento presente na amostra a partir da intensidade da sua emissão no espectro característico de raios-X.

Kauppinen e Pakkanen (1990) no seu estudo sobre aerossóis provenientes da queima do carvão mostraram que os resultados obtidos por PIXE são inferiores aos de GFAAS. Já Hansson *et al.*, (1988), no seu estudo sobre análise da água da chuva, não verificaram essa mesma tendência. Desta forma pode concluir-se que os resultados do PIXE são muitas vezes comparados com os determinados por GFAAS.

3.3.2. Princípios básicos da técnica de PIXE

Como foi referido no subcapítulo 3.3.1., a técnica de PIXE baseia-se na produção de raios-X devido à interacção entre um feixe de partículas carregadas e os átomos dos elementos presentes na amostra. Quando uma partícula carregada incide num alvo, existe uma probabilidade de um electrão de uma camada interna ser ejectado como resultado da

colisão da partícula com um átomo da amostra. A ejeção do electrão resulta na criação de uma lacuna deixando o átomo num estado excitado. O átomo volta ao estado fundamental quando um electrão de uma camada ou subcamada imediatamente superior preencher essa lacuna. O tempo médio gasto por este processo é da ordem de 10^{-9} segundos (Zayas, 2003). A energia libertada pode ser cedida a um electrão ou emitida na forma de raios-X característico. Esse raios-X deve-se ao facto dos fotões emitidos serem monoenergéticos e revelarem detalhes da estrutura atómica do elemento químico. A sua energia e intensidade relativa permitem a identificação e quantificação do elemento de origem. Se essa lacuna for produzida nas camadas mais internas K e L, quando o electrão da camada mais externa preencher a lacuna, liberta energia, que pode ser cedida a outro electrão (emissão Auger ou electrão Auger) ou emitida em forma de fotões (raios-X) (Johansson *et al.*, 1995).

O esquema simplificado do processo de emissão de raios-X induzidos pela colisão de partículas está representado na figura 3.8.

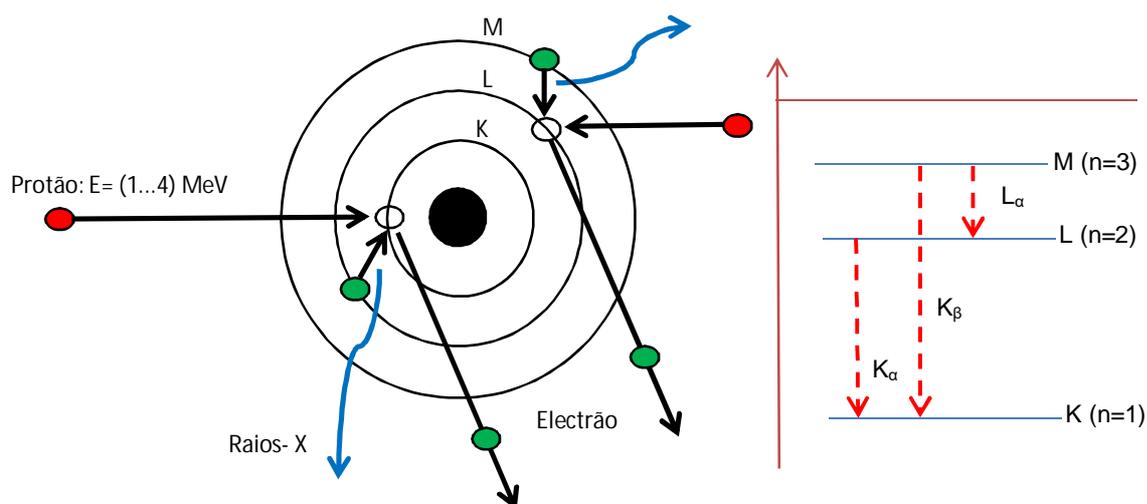


Figura 3.8 – Esquema simplificado do processo de emissão de raios-X pela colisão de partículas carregadas (adaptado de Lima, 2008).

Os feixes de partículas que podem ser usados são, em geral, compostos por protões ou partículas α monoenergéticos, com energia na ordem de 1 a 4 MeV. A vantagem sobre os métodos de análise que utilizam electrões para induzir raios-X característicos nas amostras é que a massa dos protões ou partículas α são muito superiores, o que vai originar uma menor imobilização no interior das amostras. Tal facto implica uma radiação de fundo (*bremstrahlung* ou radiação de paragem - radiação produzida quando as cargas eléctricas sofrem aceleração, estando relacionado com a paragem de partículas carregadas na

matéria) muito menor, originando deste modo limites de detecção mais baixos. A passagem das partículas ioniza os átomos da amostra por remoção de electrões das camadas electrónicas internas. Na reorganização do cortejo electrónico para essas camadas ocorre a emissão de raios-X. O número de raios-X emitido é proporcional ao número de partículas que atinge o alvo e à massa do elemento alvo, permitindo a quantificação do elemento, ou seja, o PIXE é um método quantitativo que permite a determinação das massas dos elementos presentes na amostra devido à relação entre o número de raios-X emitidos por cada elemento e o número de átomos do elemento.

O número (N_x) de raios-X emitidos por unidade de volume depende da secção de choque do elemento para produção de raios-X por protões de energia (E), do número de átomos do elemento presentes na amostra e do número de protões que incidem sobre a amostra (Johansson *et al.*, 1995).

No entanto, apenas uma fracção dos raios-X emitidos pelos elementos presentes no alvo são analisados e contados no detector, ou seja, uma fracção do número total de raios-X induzidos na amostra é auto-absorvida. Esta fracção pode ser quantificada considerando-se a espessura da amostra (z) e o coeficiente de atenuação da amostra (μ).

O número de raios-X depende da eficiência de detecção do detector, da geometria do arranjo experimental, da espessura da amostra (efeito de auto-absorção) e da atenuação dos raios-X no meio entre a amostra e o detector (Lima, 2008).

Normalmente as emissões de raios-X são medidas por um detector de Si (Li) com como já referido, e armazenadas num analisador multicanal. Com base nos espectros de raios-X pode então identificar-se e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra.

No caso de alvos finos pode considerar-se que as partículas incidentes não sofrem perda de energia ao atravessar a amostra, mantendo-se constante a secção de choque de produção de raios-X (Johansson *et al.*, 1995).

A utilização de um difusor, permite considerar que a densidade do feixe incidente na amostra é homogénea.

O número total de átomos (N), relaciona-se com a massa (m) do elemento presente na amostra através da equação 3.3 (Johansson *et al.*, 1995).

$$N = \frac{m \times N_a}{A} \quad (\text{E.q. 3.3})$$

onde:

- m – massa do elemento presente na amostra (g);
 N_a – número de Avogrado (6.02×10^{23} átomos/mol);
 A – massa atómica do elemento (g/mol).

Assim o número de raios-X (N_x) produzidos por um feixe de protões com energia E_0 é determinado pela equação 3.4 (Johansson *et al.*, 1995; Lima, 2008).

$$N_x = \sigma_x(E_0) \times \epsilon \times \frac{\Omega}{4\pi} \times \frac{Q \times m}{2.66 \times 10^{-9} \times S \times A} \quad (\text{E.q. 3.4})$$

onde:

- m – massa do elemento presente na amostra (μg);
 $\frac{\Omega}{4\pi}$ – ângulo sólido do detector (esterradiano, sr);
 S – área coberta pelo feixe (mm^2);
 Q – carga total que atravessa a amostra (μC);
 $\sigma_x(E_0)$ - secção de choque do elemento para produção de raios-X induzida por protões de energia E_0 (barn, b);
 2.66×10^{-9} – factor de correcção de unidades.

A partir da E.q. 3.4 pode determinar-se a massa do elemento presente na amostra relacionando-a com o número total de átomos.

3.3.3. Fontes de incerteza que afectam a técnica de PIXE

A espessura do alvo, a não homogeneidade do feixe e o aquecimento da amostra são as principais fontes de incerteza no método PIXE.

Como as amostras não têm espessura nula, esta provoca a diminuição da energia dos protões ao penetrar no material, causando uma variação na secção de choque de ionização e, conseqüentemente, no número de raios-X emitidos. Estes efeitos podem conduzir a uma quantificação incorrecta dos elementos presentes. Ao efectuar as correcções para amostras espessas ou preparar amostras suficientemente finas (alvos

finos) para que a perda de energia e a auto-absorção possam ser consideradas nulas, consegue-se que a incerteza se torne desprezável (Johansson *et al.*, 1995; Reis, 1998).

Como a distribuição dos elementos na amostra geralmente não é homogénea é necessário utilizar um feixe homogéneo para bombardear as amostras. Ao utilizar um difusor, que produz um feixe com uma distribuição aproximadamente gaussiana, e o facto de este atravessar o colimador, com um diâmetro menor do que a largura gaussiana, permite que só a parte central do feixe atinja a amostra. Desta forma é possível obter um feixe uniforme, de modo que a taxa de raios-X emitidos por cada elemento corresponda apenas ao número de átomos do mesmo presente na amostra (Reis, 1998; Lima; 2008).

Para garantir que apenas a zona activa do cristal detectada pelo alvo deve colocar-se um colimador entre o detector e o alvo, como representado na figura 3.9. Só os raios-X compreendidos entre os raios limite atingem o detector.

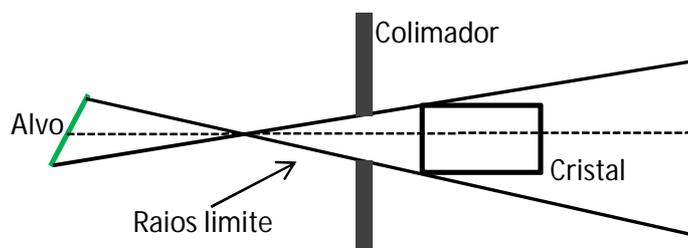


Figura 3.9 – Esquema do efeito do colimador na limitação dos raios-X que atingem o cristal do detector (adaptado de Reis, 1998).

Quando o feixe é muito intenso e incide sobre a amostra pode provocar aquecimento e perda de massa de elementos voláteis. Para minimizar esta fonte de incerteza deve ser utilizado um feixe de baixa intensidade (Johansson *et al.*, 1995).

Para se proceder à identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra é necessário conhecer a contribuição de cada elemento presente no espectro de raios-X total. Essa análise é realizada com os espectros padrão obtidos a partir da irradiação de amostras monoelementares de elevado grau de pureza, nas mesmas condições de análise da amostra (Reis, 1998).

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Procedimentos Experimentais

4.1. Introdução

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a análise do teor de metais tóxicos nas diversas matrizes estudadas (solos, folhas de choupo, ar, águas pluviais e pó-de-estrada).

Serão referidos os principais critérios que estão na base da escolha dos locais de amostragem, os procedimentos para a preparação das amostras, os passos envolvidos na caracterização das propriedades físico-químicas, nomeadamente o teor de matéria orgânica, pH, humidade e condutividade.

Será feita uma descrição dos processos de digestão ácida das diferentes matrizes usadas, bem como dos procedimentos de análise e parâmetros de validação dos métodos utilizados.

4.2. Solos

4.2.1. Amostragem

4.2.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem

A escolha dos locais de amostragem foi efectuada tendo em conta critérios como: a intensidade de tráfego automóvel, a densidade populacional, a existência de espécie indicadora e a topologia do local ao nível da maior ou menor dificuldade na dispersão dos poluentes. Os locais seleccionados são identificados na figura 4.1 **a)** e **b)**.

Na tabela 4.1 apresentam-se os critérios para a escolha de cada um dos locais seleccionados tendo em conta as características referidas no parágrafo anterior.

Na figura 4.2, pode observar-se a envolvência dos locais amostrados na cidade de Lisboa.

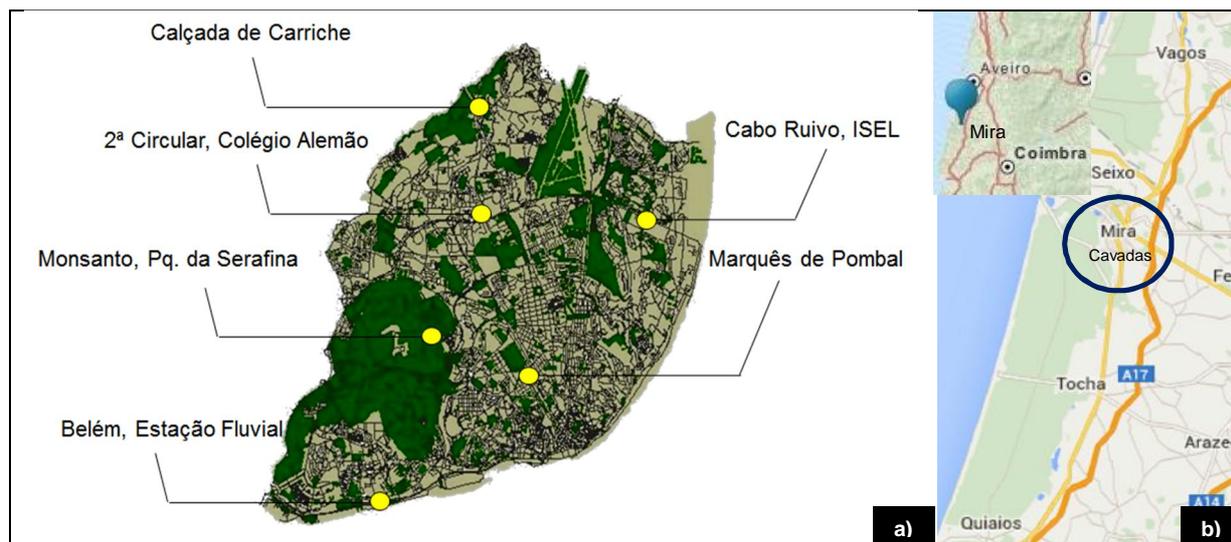


Figura 4.1 – Localização dos pontos de amostragem seleccionados de acordo com os critérios referidos: **a)** Lisboa, **b)** Mira (Cavadas) (Google maps, 2015).

Tabela 4.1 – Critérios para a escolha dos locais de amostragem e sua ponderação.

Local	Tráfego	População residente/trabalhadora	Topologia
Belém (B)	++++	++++	Aberta
2ª Circular (2C)	+++++	++	Aberta
Monsanto, Parque da Serafina (PS)	+	+	Encosta
Marquês de Pombal (MP)	+++++	++++	Vale
Calçada de Carriche (CC)	+++++	+++++	Vale
Cabo Ruivo - ISEL (CR)	+++	+++++	Aberta
Mira (Cavadas)	+	+++	Aberta



Figura 4.2 – Locais de amostragem seleccionados em Lisboa: **a)** Belém, **b)** 2ª Circular, **c)** Calçada de Carriche, **d)** Marquês de Pombal, **e)** Cabo Ruivo (ISEL), **f)** Monsanto (Parque da Serafina).

Na figura 4.3 mostra-se a envolvimento do local escolhido para amostragem de fundo, localizado no distrito de Coimbra, concelho de Mira, localidade das Cavadas.



Figura 4.3 – Local de fundo Mira/Cavadas: **a)** Fotografia de satélite da localidade das Cavadas (Google maps), **b)** Fotografia do local de amostragem nas Cavadas.

4.2.1.2. Procedimento de amostragem

Perante situações em que a extensão da poluição não é conhecida adopta-se geralmente uma amostragem concêntrica relativamente à fonte de poluição. Como se pretende relacionar o teor dos elementos em estudo no solo com o nas folhas das árvores de choupo, optou-se por uma amostragem concêntrica, com os círculos centrados na árvore da qual foram recolhidas as folhas. Esta distribuição de amostragem foi escolhida com base num plano de amostragem aceite internacionalmente (*American Society for Testing and Materials*, ASTM E1727; Sampling and Analysis of soil, part IIIa), e idêntico para todos os locais, esquematizando-se, de um modo geral, na figura 4.4.

A profundidade de recolha das amostras de solos foi de 20 cm, uma vez que as raízes finas dos choupos se encontram concentradas até uma profundidade de 15 cm, sendo estas responsáveis pela alimentação e respiração da árvore (Puri, 1994).

As amostras de solos foram recolhidas anualmente durante o período de 2003 a 2011, entre os meses de Outubro e Novembro. No último ano de amostragem, em três dos locais estudados (Calçado de Carriche, 2ª Circular e Marquês de Pombal), foi recolhido solo a duas profundidades (0-10 e 0-20 cm) a fim de se estudar a distribuição dos teores dos metais. Nesse mesmo ano foi recolhido o solo de um local (Mira/Cavadas) sujeito a reduzido tráfego automóvel, sendo considerado como "padrão de fundo" para o teor de metais no solo.

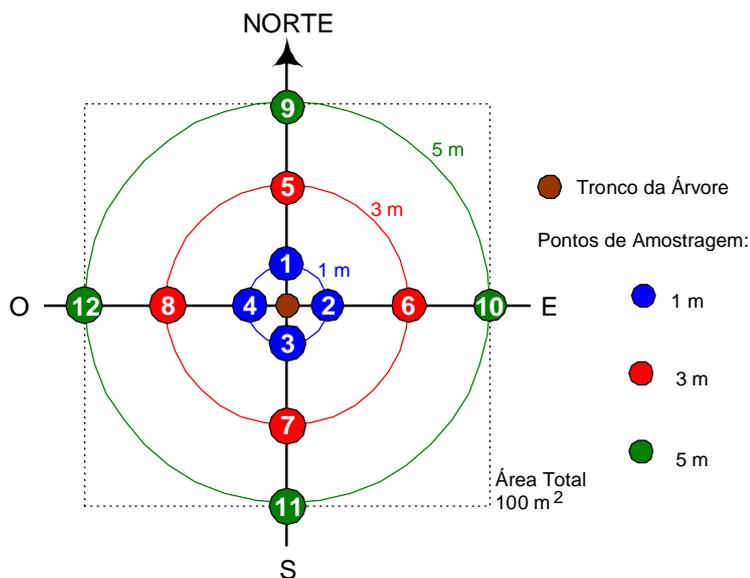


Figura 4.4 – Esquema representativo do plano de amostragem dos solos.

Para se proceder à amostragem foi necessário uma bússola, um fio-guia com a marcação de 1, 3 e 5 m, tubos de PVC com 3.5 cm de diâmetro interno e com uma marcação exterior de 10 e 20 cm, um maço de borracha, sacos de plástico escuros e etiquetas.

Depois de identificar a árvore na qual se recolheram as amostras de folhas, com a ajuda de uma bússola localizou-se o norte e esticou-se o fio-guia nessa direcção fazendo-se a recolha do solo a um, três e cinco metros do tronco da árvore com a ajuda do maço de borracha e do tubo de PVC para perfurar o solo a uma profundidade de 20 cm (este procedimento foi realizado para os 4 pontos cardeais). O conteúdo recolhido pelo tubo foi colocado em sacos de plástico escuros devidamente etiquetados. As amostras recolhidas foram identificadas de uma maneira sistemática de modo a evitar a troca ou mistura das mesmas. O rótulo de identificação de cada lote de solos contemplou a identificação do local de amostragem, o ano em estudo, a árvore amostrada e o ponto de amostragem.

Apresenta-se, em seguida um exemplo de identificação de um lote de solo recolhido na 2ª Circular:

S 2C 6 # Ø3

A letra **S** identifica-o como uma amostra de solo, **2C** identifica o local de recolha (2ª Circular), o número **6** diz respeito ao ponto de amostragem (a 3 m da árvore orientado para Este) e **# Ø3** diz respeito ao ano de recolha (2003). Para os restantes locais tem-se: **CC** para a calçada da Carriche, **PS** para Monsanto (no parque da

Serafina), **B** para Belém (junto à estação fluvial), **CR** para Cabo Ruivo (no ISEL), **MP** para Marquês de Pombal e **MC** para Mira (na localidade das Cavadas). Para a amostra composta (preparação descrita no sub-capítulo 4.2.2) a codificação utilizada foi a seguinte:

Sc 2C # 03

As letras **Sc** identificam-no como uma amostra composta de solo, **2C** identifica o local de recolha (2ª Circular) e **# 03** diz respeito ao ano de recolha (2003).

Na figura 4.5 pode observar-se o procedimento de amostragem realizado na 2ª Circular.

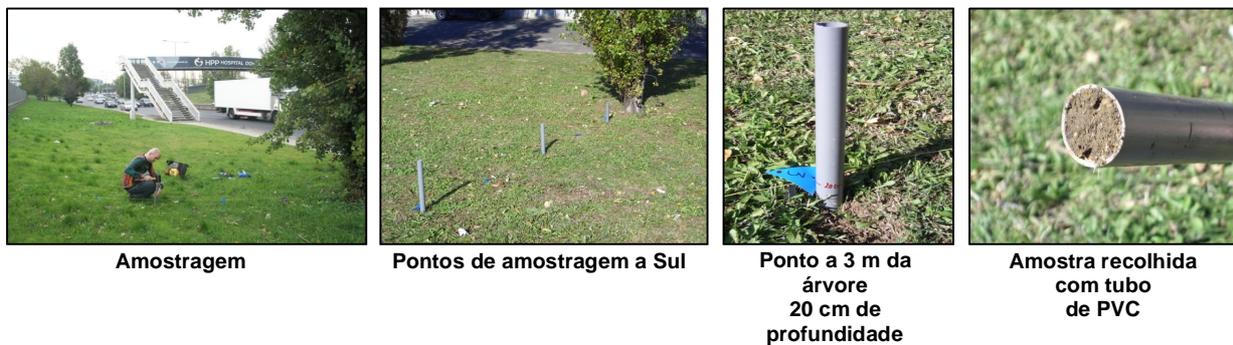


Figura 4.5 – As diferentes fases do processo de amostragem do solo, realizado na 2ª Circular.

Após a recolha, executada de acordo com os procedimentos preconizados pelas boas práticas de laboratório (WHO-GPL, 2009), as amostras foram transportadas para o laboratório em sacos de polietileno escuros, como mostra a figura 4.6, onde foi efectuada a sua preparação.



Figura 4.6 – Armazenamento e identificação *in loco* das amostras de solos recolhidas.

4.2.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras é a etapa compreendida entre a recolha e a análise das amostras. Na maioria dos casos, a preparação de amostras sólidas inclui vários sub-procedimentos como secagem, homogeneização, peneiração, moagem seguida de uma subamostragem, digestão, dissolução e aferição a um volume fixo da sub-amostra. Alguns destes passos podem ser fonte de contaminação, essencialmente devido ao tipo de utensílios, à pureza dos reagentes e à água utilizados, assim como ao ambiente laboratorial (Hoenig, 2001).

O primeiro passo da preparação das amostras foi a secagem entre 40 e 60 °C durante 12 h, numa estufa (Memmert U50), para remover a maior quantidade de humidade contida nas amostras e tornar mais fácil o restante processo de pré-tratamento. Para isso, as amostras foram colocadas em caixas de polipropileno e cobertas com folhas de papel de filtro. Na figura 4.7 **a)** pode ver-se o solo numa caixa de polipropileno na estufa, no processo de secagem, e na 4.7 **b)** o seu aspecto depois de seco.



Figura 4.7 – **a)** Processo de secagem do solo; **b)** Aspecto do solo depois do processo de secagem.

Após o processo de secagem, as amostras de solos foram sujeitas a uma limpeza manual, com o auxílio de uma pinça de plástico, para eliminar raízes, vidros, pedras, animais e conchas (ex.: minhocas, caracóis), entre outro tipo de materiais não desejáveis para análise, como pode observar-se na figura 4.8. Foi ainda utilizado um maço de borracha para desfazer os aglomerados de solo.



Figura 4.8 – Resíduos retirados do solo a analisar (folhas, raízes, etc.).

A etapa seguinte foi o passo da peneiração. Neste passo utilizou-se um peneiro mecânico (Retsch AS200 control “g”), controlado por computador, como se pode ver na figura 4.9 **a)**. Utilizou-se um crivo de 2.00 mm, numa amplitude de agitação de 1 mm/g, durante 10 minutos. Ao fim deste tempo retirou-se para um saco de polietileno a porção de amostra retida no crivo. Voltou a peneirar-se esta porção de amostra, nas mesmas condições, por mais 10 minutos. No final aproveitou-se apenas a fracção fina de solo, ou seja, aquela cuja granulometria é inferior a 2.00 mm (figura 4.9 **b)**), pois acima desta granulometria encontram-se o saibro e o cascalho (figura 4.9 **c)**).



Figura 4.9 – Etapas do processo de peneiração: **a)** Peneiração controlada por computador, **b)** Fracção de solo com granulometria < 2.00 mm, **c)** Fracção de solo com granulometria > 2.00 mm.

Após a peneiração seguiu-se a homogeneização das amostras, colocando-se estas sobre uma folha de papel de filtro limpo e fazendo rolar em várias direcções até se conseguir um monte com aspecto homogéneo. Este foi dividido segundo o método do quartil de forma a garantir uma sub-amostra de quantidade reduzida mas suficiente para as restantes operações de pré-tratamento e análises.

O método do quartil implicou a divisão das amostras em quatro partes aproximadamente iguais, como ilustrado na figura 4.10 **a)**, com auxílio de uma espátula de plástico, tendo-se recolhido, posteriormente, os dois quartos opostos para um saco de polietileno devidamente identificado. Seguidamente, voltou-se a homogeneizar a amostra que ficou sobre o papel dividindo-a novamente em 4 partes iguais, recolhendo-se para o saco os dois quartos contrários aos da primeira vez. Procedeu-se deste modo alternado, repetidamente até se obterem, aproximadamente, 50 cm³ (figura 4.10 **b)**).

Os solos foram posteriormente transferidos para cápsulas de porcelana que seguiram para o pré-tratamento de secagem, realizado numa estufa durante 24 h, à temperatura de 105 °C, para eliminação de água ainda existente nas amostras. No final as cápsulas foram transferidas para exsiccadores, de modo a não absorverem humidade do ar durante o seu arrefecimento.

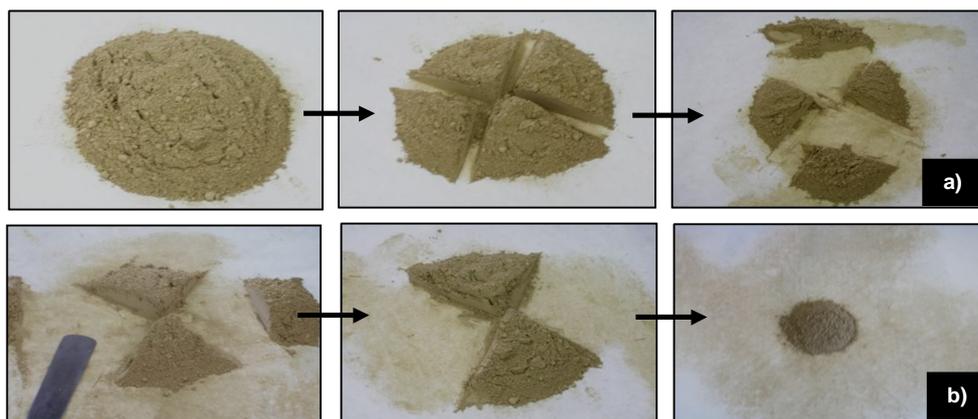


Figura 4.10 a) e b) – Divisão, segundo a regra do quartil, de uma amostra de solo peneirado.

Após arrefecimento, efectuou-se a moagem das amostras num moinho de bolas de ágata, de marca *Retsch S100*, durante 5 minutos a 400 rpm. Para o efeito, usou-se um almofariz com 250 cm³ de capacidade e 12 esferas de 2.00 cm de diâmetro, ambos de ágata (figura 4.11). Esta moagem permitiu obter amostras de solos com diâmetro de partícula inferior a 1 µm.

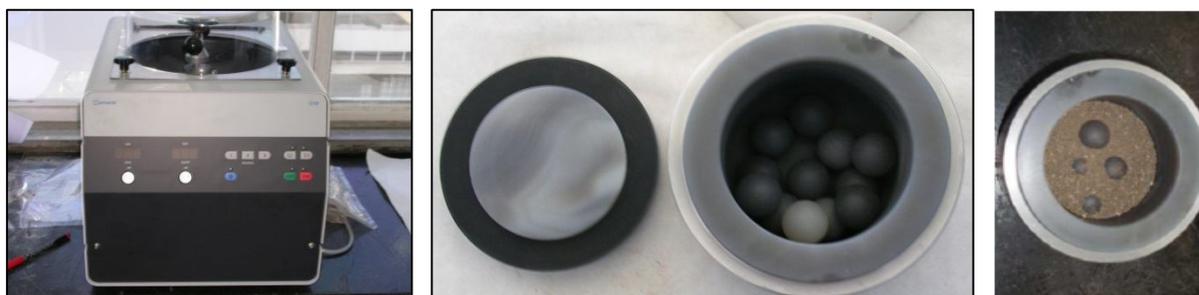


Figura 4.11 – Moinho de bolas de ágata com almofariz e esferas de ágata.

Procedeu-se ainda à preparação de amostras compostas para cada um dos locais amostrados, uma vez que o objectivo do trabalho não se prende com a determinação do teor de metais nos pontos amostrados, mas sim no local de amostragem. Para tal recorreu-se mais uma vez à divisão segundo a regra do quartil, para reduzir a quantidade de amostra sujeita a análise, até que cada uma das amostras simples tivesse cerca de 6 g. Juntou-se cada uma destas fracções, dos doze pontos amostrados, devidamente homogeneizadas, num frasco de polietileno e identificou-se como sendo a amostra composta do local respectivo.

Do total da amostra composta foram pesados, analiticamente, aproximadamente 2 g de solo, utilizados no processo de digestão, para posterior análise. O restante das amostras simples foi armazenado para o caso de se pretender efectuar análises individuais.

4.2.3. Caracterização dos solos recolhidos na cidade de Lisboa

Atendendo a que a mobilidade dos metais nos solos depende das propriedades físico-químicas e mineralógicas destes bem como das quantidades de metal presentes é importante a sua caracterização físico-química.

Neste sub-capítulo apresenta-se o estudo de algumas propriedades físico-químicas dos solos, relevantes para este estudo: o pH, a condutividade eléctrica, a humidade e o teor de matéria orgânica.

4.2.3.1. Medição do pH dos solos

Para a medição do pH dos solos utilizou-se o método potenciométrico de referência numa suspensão solo/ CaCl_2 (aq) (Silva, 2006; ISO 10390:2005 e 2015; Costa, 2005).

A medição de pH dos solos foi efectuada em amostras compostas de cada local. Todo o procedimento foi efectuada numa sala climatizada a 20 °C, atendendo a que o valor de pH das soluções tampão é fornecido para esta temperatura e a resposta do eléctrodo é também influenciada pela temperatura.

Numa balança digital Mettler Toledo PB302 pesaram-se, para um copo de precipitação de 50 ml, 10.00 g de solo (solo peneirado a 2.00 mm), aos quais se adicionaram 25 ml de solução de CaCl_2 , 0.01 mol/l (pH em CaCl_2). Esta foi preparada a partir de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a (para análise) da Merck.

Agitou-se a mistura durante 30 min numa placa de agitação e de seguida as amostras repousaram durante 1 hora. Voltou-se a agitar ligeiramente a suspensão e efectuaram-se 6 leituras de pH em cada amostra. As leituras foram realizadas num aparelho medidor de pH Crison micropH 2002 com um eléctrodo combinado de pH da Crison e sensor de temperatura. O eléctrodo de pH foi calibrado antes da medição das amostras com soluções tampão de pH 7.00 ± 0.02 e 4.00 ± 0.02 , (valores a 20 °C) da Panreac.

4.2.3.2. Medição da condutividade eléctrica dos solos

Para a medição da condutividade dos solos utilizou-se o método condutimétrico de referência numa suspensão solo/água (Silva, 2006).

A medição da condutividade dos solos foi realizada nas amostras compostas de cada local, segundo o seguinte procedimento: numa balança digital Mettler Toledo PB302 pesaram-se para um erlenmyer de 250 ml, 20.00 g de solo (fracção de 2.00 mm), à qual se adicionaram 100 ml de água ultrapura medidos com proveta. Agitou-se vigorosamente as

amostras durante 30 min a 400 rpm. Lavou-se e secou-se muito bem a célula condutimétrica e efectuaram-se 6 leituras de condutividade para cada uma das amostras. As leituras foram realizadas mantendo as soluções num banho termostaticado (HAAKE NB 22) a 25 °C.

Antes de se realizar as leituras, o condutímetro (Crison Conductimeter GLP 32) foi calibrado com dois padrões de condutividade (KCl 0.001M: 147 $\mu\text{S}/\text{cm} \pm 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ e KCl 0.01M: 1413 $\mu\text{S}/\text{cm} \pm 12 \mu\text{S}/\text{cm}$ ambos a 25 °C) da Crison, preparados segundo a norma ASTM D1125-95, e normalizados pelo NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Foi também ajustado o valor da constante da célula condutimétrica (marca Crison) para o valor fornecido pelo fabricante (1.052 cm^{-1}).

4.2.3.3. Humidade e matéria orgânica dos solos

Para a determinação da humidade e da matéria orgânica dos solos seguiu-se o procedimento da norma ISO 11465 (1993) e CEN/TC (2003).

Colocaram-se os cadinhos, devidamente identificados, na estufa (Memmert U50) a 105 °C até peso constante. Depois transferiram-se os cadinhos para uma mufla (Heraeus M110) a 550 °C até apresentarem novamente peso constante. No final deste procedimento obtiveram-se as taras dos respectivos cadinhos às temperaturas de 105 °C e 550 °C.

Numa balança analítica Mettler Toledo AG204 pesou-se, aproximadamente, 2 g de solo (fracção inferior a 2 mm) para os cadinhos a peso constante.

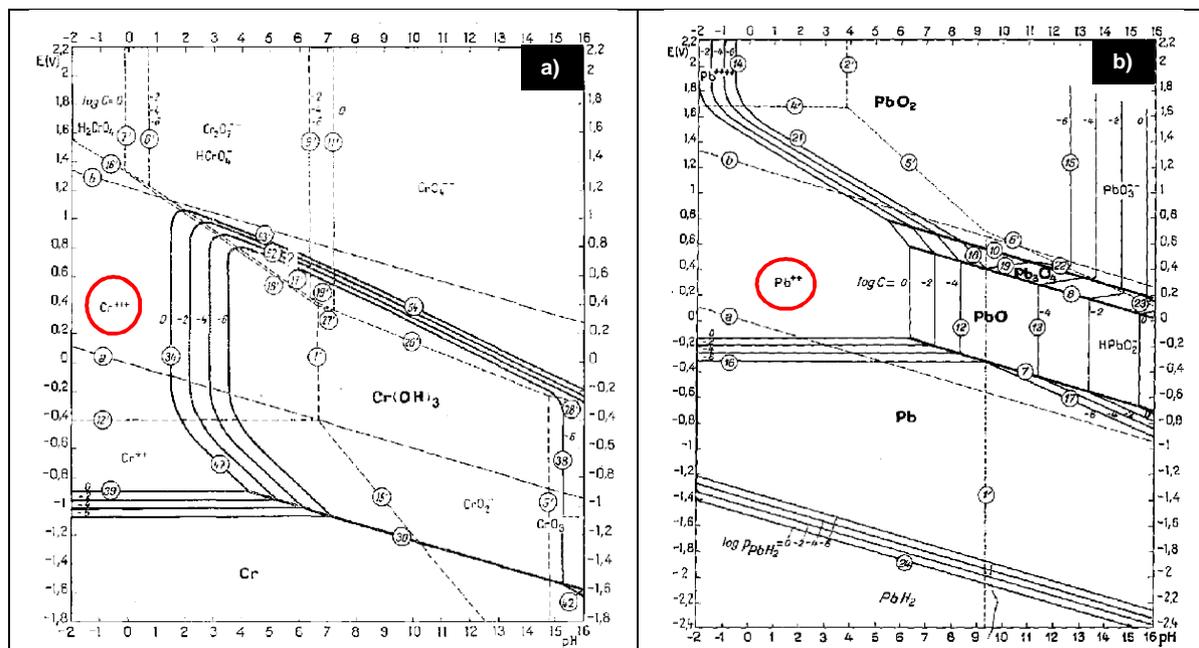
Para a determinação da humidade das amostras dos solos, colocaram-se os cadinhos com o solo na estufa a 105 °C até peso constante. Para a determinação do teor de matéria orgânica utilizaram-se os cadinhos anteriores que se colocaram na mufla até aos 550 °C (calcinação), realizando-se ciclos de aquecimento e arrefecimento até peso constante. Para cada amostra foram efectuados 2 ensaios. Os detalhes para cálculo das percentagens de humidade e matéria orgânica estão descritos no anexo 1.

4.2.4. Digestão ácida dos solos realizada com água-régia

4.2.4.1. Introdução

Após a amostra ter sofrido todo o processo de preparação prévia, a digestão ácida é a etapa seguinte e de vital importância para a análise química, quando se investigam matrizes complexas tais como as biológicas, ambientais ou industriais. Este passo consiste na destruição de toda a matéria orgânica, levando assim a uma mineralização dos metais presentes, ficando estes dissolvidos nos ácidos.

Esta etapa da análise é mais importante em técnicas como a espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite pela sua elevada sensibilidade e por ser susceptível a erros provocados pela presença de matéria orgânica na amostra. Impõe-se utilizar um método que permita a remoção dos contaminantes antes da análise, de modo a que a composição da solução final seja compatível com o método de determinação utilizado. O procedimento mais indicado para este fim passa por uma decomposição da amostra, que consiste, basicamente, na oxidação do material orgânico, normalmente por intermédio de um ácido forte (HNO_3 , HF , HCl , H_2SO_4 , HClO_4), transformando-o em dióxido de carbono, óxidos de azoto, água e resíduo. O agente ou agentes oxidantes são geralmente adicionados em excesso. O resíduo obtido é dissolvido com um reagente apropriado, obtendo-se uma solução de composição essencialmente inorgânica e homogênea onde, por exemplo, elementos como metais se encontram dissolvidos numa forma quimicamente adequada para determinação analítica (Hoenig, 2001). Uma vez em solução parte da amostra pode ser perdida por absorção das paredes do recipiente onde se encontra. Para evitar tal possibilidade é importante manter a solução a um pH inferior a 2 (Fergusson, 1990), facto que pode ser explicado por análise dos diagramas de Pourbaix (também conhecidos por diagramas de equilíbrio, potencial-pH) na figura 4.12. Quando no domínio de estabilidade da água, o metal apenas se apresenta no estado iónico em solução de pH inferior ou igual a 2, sendo que o valor de pH pode ser ligeiramente superior dependendo do metal em análise, como ilustram os diagramas de Pourbaix da figura 4.12.



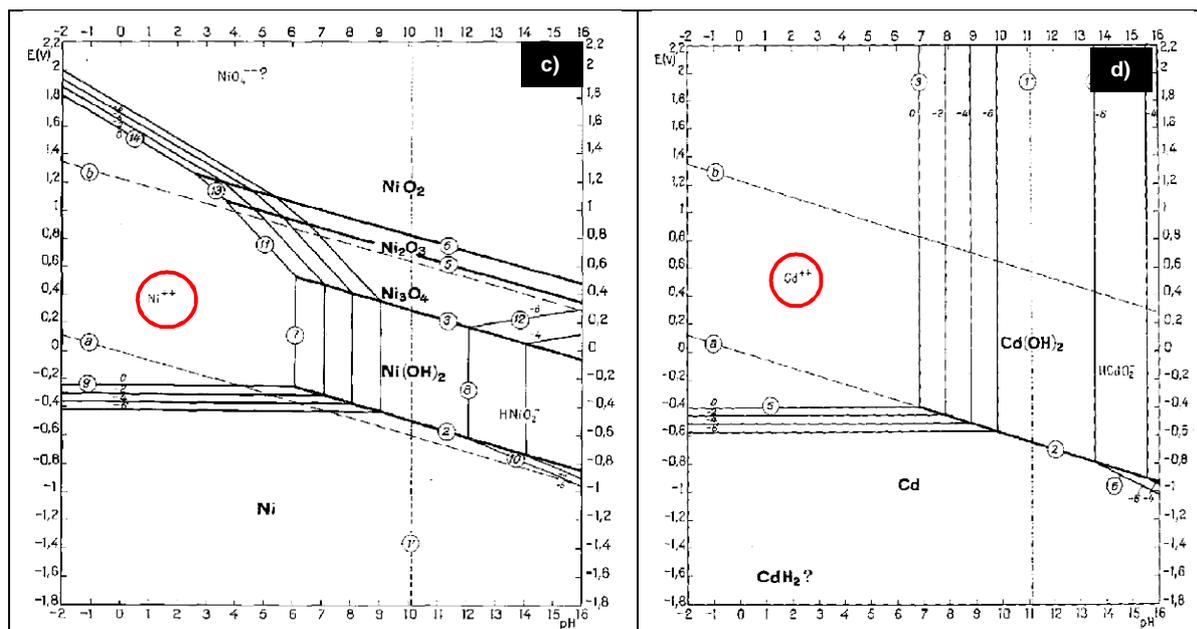


Figura 4.12 – Diagramas de Pourbaix, obtidos a 25 °C, para: a) Crómio, b) Chumbo, c) Níquel, d) Cádmiio (Pourbaix, 1963).

4.2.4.2. Procedimento de digestão ácida

Para a digestão dos solos adoptou-se o procedimento da norma ISO 11466:2010, sendo a extracção dos metais realizada com água-régia (mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico concentrados, na proporção 3:1 (HCl:HNO₃, v:v) com tecnologia de aquecimento em banho de areia (sistema aberto) com controlo de temperatura.

Pesaram-se numa balança analítica Mettler Toledo BBA 422-6SM, aproximadamente 2 g de amostra composta, previamente moída (fracção fina). A massa de solo foi colocada em copos de precipitação de 250 ml, previamente descontaminados com uma solução de HNO₃ a 10 % preparada a partir HNO₃ 65 %. Seguidamente adicionaram-se 10 ml de água-régia à massa de solo para oxidação da matéria orgânica. Os ácidos utilizados, HNO₃ 65 % e HCl a 20 %, eram da marca Merck e ambos Suprapur®. O copo, coberto com um vidro de relógio, foi colocado no banho de areia Gerhardt, à temperatura aproximada de 120 ± 10 °C, a refluxar durante duas horas de forma a ocorrer a precipitação do resíduo (Sastre *et al.*, 2001; ISO 11466:2010). Após esse tempo, o vidro de relógio foi retirado e o copo permaneceu no banho de areia quase até à secura. Efectuou-se a lavagem das paredes do copo e do vidro de relógio com água ultrapura (18.2 MΩ/cm). O copo de precipitação foi colocado novamente no banho de areia para se proceder ao aquecimento da solução. Seguidamente a solução foi filtrada por um filtro de pregas (Macherey-Nagel – aschefeire Rundfilter, Ø 12.5 cm) para um balão volumétrico de 100 ml,

devidamente identificado e descontaminado. Depois do conteúdo ter arrefecido, procedeu-se à aferição da solução com água ultrapura.

As amostras e os ensaios em branco foram posicionados no banho de areia, com controlo de temperatura, segundo o esquema da figura 4.13, de forma a evitar contaminação dos ensaios em branco por vapores libertados pelas amostras. O procedimento de digestão das amostras de solo está representado na figura 4.14.

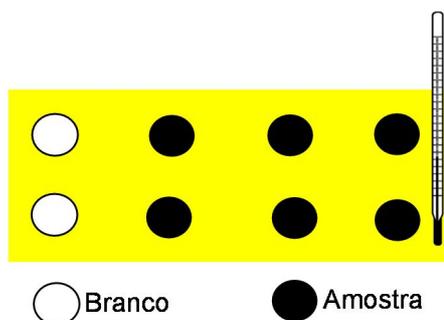


Figura 4.13 – Posicionamento dos brancos e amostras no banho de areia, para realização da etapa de digestão ácida.

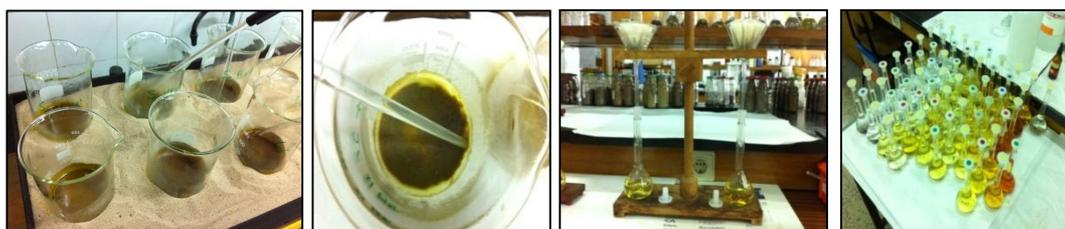


Figura 4.14 – Diferentes etapas do procedimento de digestão ácida das amostras de solo.

Refira-se que o método de extracção foi validado através de um CRM (Certified Reference Material) de solo BCR® – 142 R (IRMM, Institute for Reference Materials and Measurements), tendo este sido sujeito ao mesmo procedimento de digestão ácida que as amostras de solo. Os valores de taxa de recuperação do BCR-142 R estão descritos no subcapítulo seguinte.

4.2.5. Análise das amostras de solos por GFAAS

Para a realização dos ensaios por GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) utilizou-se um espectrómetro de absorção atómica ThermoElemental SOLAAR, série M5, apresentado na figura 4.15, equipado com um pipetador automático FS95 e um forno de grafite GF95.



Figura 4.15 – Espectrómetro de Absorção Atómica com Forno de Grafite (GFAAS).

Este equipamento permite também a atomização por chama, no entanto, neste trabalho foi apenas utilizada a atomização electrotérmica com câmara de grafite. As câmaras de grafite utilizadas foram da marca Thermo Unicam modelo ELC (Extended Life Cuvette). Estas câmaras ou tubos são de electrografite revestidas piroliticamente.

Como suporte para a programação do espectrómetro e o registo de dados foi utilizado o *software* do sistema SOLAAR (versão 11.02).

Antes de se proceder à construção das rectas de calibração e às análises das amostras optimizaram-se as condições instrumentais do espectrómetro de absorção atómica bem como as condições operatórias do forno de grafite, ou seja, aferiram-se os programas de atomização para cada um dos elementos em estudo (Pb, Cd, Ni e Cr) tendo como ponto de partida as indicações do SOLAAR Cook Book fornecido com o *software* do equipamento atrás referido.

As condições instrumentais do espectrómetro bem como as temperaturas utilizadas no forno de grafite para as fases de secagem, calcinação e atomização, são muito variáveis de elemento para elemento, pelo que foi efectuado para cada um dos metais um estudo de optimização do sinal. Esse estudo consistiu na verificação do sinal de um padrão de determinada concentração dos vários metais em análise. Para o cádmio preparou-se uma solução padrão de 0.8 $\mu\text{g/l}$ e injectaram-se na câmara de grafite 20 μl dessa solução. Segundo o manual de procedimentos do equipamento 20 μl dessa solução deveriam produzir um sinal de aproximadamente 0.100 de absorvância em meio de HCl. Contudo para que o meio da solução padrão estudada fosse igual à matriz das amostras, esta foi preparada com solução em branco, sendo que esta sofreu o mesmo processo de digestão das amostras. No caso do cádmio foram adicionados ainda 3 μl de um modificador de matriz, NH_4NO_3 4 g/l (0.38 %), para melhorar o sinal. O mesmo procedimento foi realizado para o estudo dos sinais do chumbo, níquel e crómio soluções padrão de 2.5, 5.0 e 0.9 $\mu\text{g/l}$, respectivamente. À semelhança do que acontece para o cádmio, 20 μl dessas soluções

deveriam produzir um sinal de 0.100 de absorvância e o pico de absorvância ser o mais gaussiano possível, com uma base estreita. No caso do chumbo foram ainda adicionados 3 μl de um modificador de matriz, H_3PO_4 1 %, permitindo assim o aumento da temperatura de calcinação (reduzindo a volatilidade do analito) e melhorando a sensibilidade analítica, assegurando o aparecimento de um só pico analítico, em vez de picos alargados que resultam da decomposição e atomização das várias espécies moleculares existentes na amostra. Nos restantes elementos, Ni e Cr, não foi necessário a adição de modificadores.

Como exemplo desse processo de optimização, pode ver-se, na figura 4.16, a evolução do pico de absorvância para o caso do chumbo, utilizando um padrão de 2.5 $\mu\text{g/l}$.

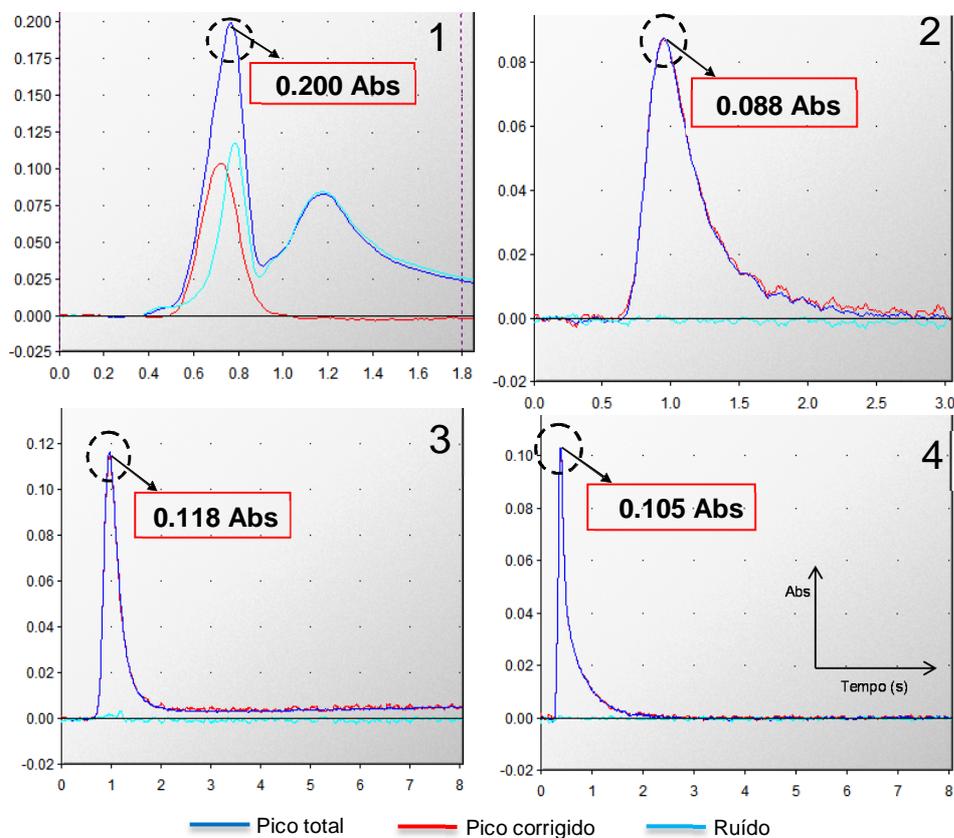


Figura 4.16 – Evolução/optimização do sinal de absorvância (ordenadas) em função do tempo (s) representado nas abcissas, para um padrão de 2.5 $\mu\text{g/l}$ em chumbo.

Para preparar as soluções padrão de cádmio, chumbo, níquel e crómio foram usados padrões CertiPUR® da Merck, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ em HNO_3 a 0.5 mol/l. Para preparação dos modificadores foram usados os seguintes reagentes da Sigma-Aldrich:

1. para o H_3PO_4 a 1 %, uma solução de ácido orto-fosfórico ≥ 85 %
TraceSELECT® Ultra, for ultratrace analysis;
2. para o NH_4NO_3 a 4 g/l (0.38 %) uma solução de nitrato de amónio,
matrix modifier solution, 99.999 %.

Para a preparação das soluções foi utilizada água ultrapura (18.2 M Ω /cm) obtida através de dois equipamentos da Millipore, o Sistema MilliDi e o Sistema Simplicity™, utilizados em sequência.

A selecção das condições operatórias, para a realização dos ensaios de espectrometria de absorção atómica, foi realizada baseando-se na optimização da razão sinal/ruído e da reprodutibilidade dos resultados. Nas tabelas 4.2 e 4.3 estão indicadas as melhores condições de funcionamento do espectrómetro e do forno de grafite, respectivamente.

É de referir que todas as soluções padrão utilizadas no estudo do sinal e no estudo da linearidade são designadas por soluções padrão “virtuais” ou “pseudo-atacadas”, ou seja, foram aferidas com brancos “atacados” ou “reais” (brancos das amostras); brancos que sofreram exactamente o mesmo processo de preparação (digestão e extracção) das amostras.

Tabela 4.2 – Condições de funcionamento do espectrómetro de absorção atómica.

	Cd	Pb	Ni	Cr
Modo instrumental	Absorvância (UA)	Absorvância (UA)	Absorvância (UA)	Absorvância (UA)
Modo de medida	Altura do pico	Altura do pico	Altura do pico	Altura do pico
Corrente da lâmpada (mA)	4.00 (50%)	8.00 (80%)	11.25 (75%)	12.00 (100%)
Comprimento de onda (nm)	228.8	283.3	232	357.9
Largura da fenda (nm)	0.5	0.5	0.2	0.5
Correcção de ruído de fundo	<i>D2</i>	<i>D2</i>	<i>D2</i>	<i>D2</i>
Volume de amostra (μl)	20	20	20	20
Modificador de matriz	NH_4NO_3 (0.38%)	H_3PO_4 1%	--	--
Volume de modificador (μl)	3	3	0	0

D2 – lâmpada de deutério;
UA – unidades de absorvância.

Depois do estudo do sinal para cada um dos metais, onde se optimizaram os parâmetros instrumentais do espectrómetro e os perfis de temperatura da câmara de grafite, procedeu-se ao estudo da linearidade das curvas de calibração para se proceder à calibração dos metais em análise e à medição efectiva das amostras.

O equipamento de absorção atómica com câmara de grafite é ligado, e a lâmpada de cátodo oco correspondente ao elemento que vai ser analisado tem de permanecer ligada

durante um período de 30 minutos antes de se efectuar qualquer leitura para que a sua temperatura e emissão estabilizem.

Tabela 4.3 – Condições de funcionamento do forno de grafite.

	Passo	Fase	Temp. (°C)	Tempo (s)	Rampa (°C/s)	Tipo de gás	Fluxo de gás (l/min)	Comandos
Cd	1	Secagem	100	30.0	10	Árgon	0.2	
	2	Secagem	150	15.0	20	Árgon	0.2	
	3	Calcinação	600	20.0	30	Árgon	0.2	
	4	Atomização	1000	8.0	0	Árgon	Off	RD e TC
	5	Limpeza	2000	2.0	0	Árgon	0.2	TC
Pb	1	Secagem	140	40.0	2	Árgon	0.2	
	2	Secagem	450	10.0	50	Árgon	0.2	
	3	Calcinação	800	40.0	50	Árgon	0.2	
	4	Atomização	1900	1.8	0	Árgon	Off	RD e TC
	5	Limpeza	2200	2.0	0	Árgon	0.2	TC
Ni	1	Secagem	100	20.0	5	Árgon	0.2	
	2	Secagem	140	15.0	15	Árgon	0.2	
	3	Calcinação	1000	20.0	10	Árgon	0.2	
	4	Atomização	2500	3.0	0	Árgon	Off	RD e TC
	5	Limpeza	2600	3.0	0	Árgon	0.2	TC
Cr	1	Secagem	100	30	10	Árgon	0.2	
	2	Secagem	140	15	20	Árgon	0.2	
	3	Calcinação	1200	20	30	Árgon	0.2	
	4	Atomização	2500	8	0	Árgon	Off	RD e TC
	5	Limpeza	2600	3	0	Árgon	0.2	TC

TC – controlo de temperatura e RD – Leitura.

Define-se no programa a sequência de leitura das amostras, sendo que estas são antecedidas de três leituras com a câmara de análise contendo apenas ar, seguidas de três leituras com água ultrapura. Pretende-se assim verificar o estado da câmara de grafite e a qualidade da água utilizada. Para cada amostra e padrão são efectuados 6 disparos e os valores de absorvância são registados bem como o valor do desvio padrão e a percentagem de RSD (Relative Standard Deviation).

Após a eliminação dos valores aberrantes através da aplicação do teste estatístico Q, foram traçadas as curvas de calibração, do tipo $y \pm s_y = a \pm s_a + (b \pm s_b)x$, que permitiram a determinação da concentração dos metais em estudo para cada uma das amostras. Na figura 4.17 está representada a curva de calibração para o chumbo, utilizada na quantificação do teor desse metal nas amostras de solo recolhidas no ano de 2011. Podem ainda ver-se representados os respectivos intervalos de confiança e bandas de

dispersão da recta, estabelecidos de acordo com as expressões A.2.14 e A.2.15, respectivamente, do anexo 2.

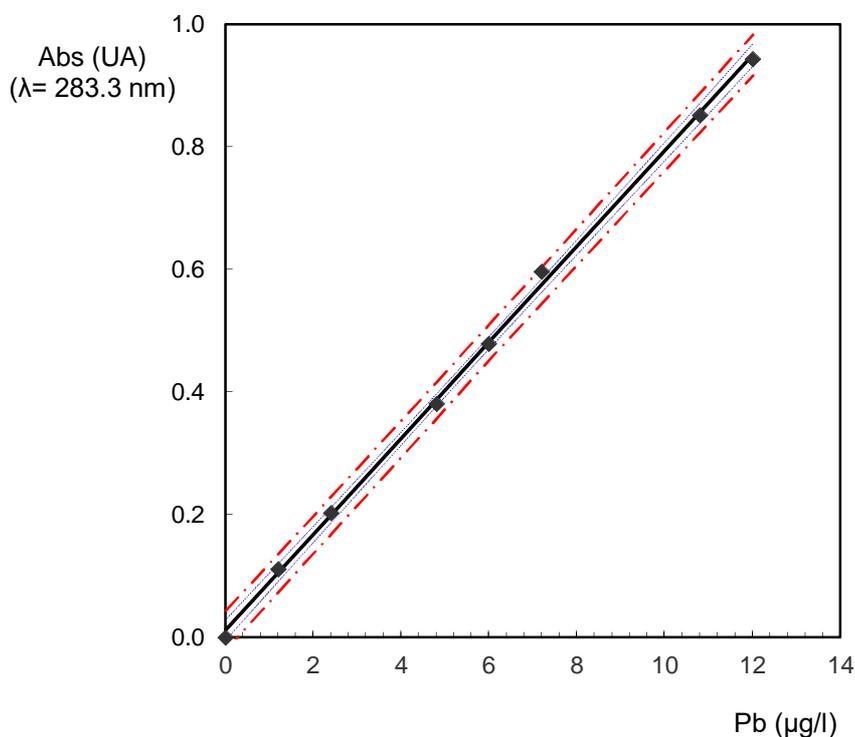


Figura 4.17 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nos solos.

Na tabela 4.4 mostram-se os parâmetros da equação da recta que descreve a curva de calibração representada na figura 4.17, assim como os desvios padrão associados. Refira-se que o declive da recta traduz a sensibilidade do método, e que para o caso do chumbo foi obtida uma sensibilidade de $0.0782 \text{ Abs}/\mu\text{g.l}^{-1}$. Mostra-se ainda o respectivo coeficiente de correlação.

Tabela 4.4 – Parâmetros da curva de calibração para a determinação do teor de chumbo presente nos solos e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Chumbo	
	Valor	$\pm s$
Ordenada na origem (a)	0.0120	0.0068
Declive (b)	0.0782	0.0010
Ordenada (y)	---	0.0113
Coeficiente correlação (r)	0.999	
Número de pontos da recta (n)	8	

Na tabela 4.5 mostram-se os parâmetros das equações das rectas usadas para a quantificação do teor dos restantes metais em estudo (Cd, Ni e Cr) nas amostras de solos, recolhidas no ano de 2011. Mostram-se também os respectivos desvios padrão associados a cada parâmetro, os coeficientes de correlação e a sensibilidade do método para cada calibração.

Tabela 4.5 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes nos solos e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Cd	Ni	Cr
Ordenada na origem (a)	0.0125 ± 0.0067	0.0254 ± 0.0147	0.0280 ± 0.0202
Declive (b)	0.0850 ± 0.0018	0.0152 ± 0.0005	0.0992 ± 0.0038
Ordenada (y)	$--- \pm 0.0092$	$--- \pm 0.0235$	$--- \pm 0.0308$
Coefficiente correlação (r)	0.999	0.997	0.996
Número de pontos da recta (n)	6	8	7

No anexo 2 estão descritos os parâmetros estatísticos utilizados para os cálculos dos parâmetros das rectas e respectivos desvios padrão associados.

Uma vez que o espectrómetro de absorção atómica utilizado estava equipado com um pipetador automático, apenas se prepararam as soluções padrão de concentração máxima para cada metal (concentração essa que correspondeu ao último ponto da recta de calibração) e uma solução em branco para preparação dos restantes padrões da recta a partir da solução mais concentrada. No programa elaborado para a obtenção da curva de calibração, foram introduzidas as concentrações que definem a recta de calibração. Introduziram-se, no carrossel, as cuvetes com o padrão de máxima concentração do respectivo metal, o branco, o branco de diluição, e se necessário, o modificador, pela ordem definida no programa. O equipamento realizava as diluições do padrão de máxima concentração necessárias à obtenção das concentrações dos padrões das rectas de calibração. Reduz-se desta forma o erro associado à calibração por eliminação dos erros do operador nas diluições.

Após cada utilização as cuvetes de plástico, assim como todo o material de laboratório, eram passadas por água ultrapura e permaneciam numa solução de ácido nítrico 4-5 % (v/v) até próxima utilização. Antes de se voltar a utilizar este material era passado por água ultrapura, de novo, e seco.

Foram efectuadas três medidas de absorvância de cada uma das amostras para se averiguar qual a ordem de grandeza do seu valor. No caso desse valor se encontrar acima de 1 ou fora da linearidade da curva de calibração procedia-se ao estudo para verificar qual a melhor diluição a que a amostra deveria ser sujeita.

Foram ainda preparados padrões de controlo (PC), que sofreram o mesmo processo de preparação das amostras (digestão e extracção). As leituras dos PC foram intercaladas com as leituras das amostras. Foi depois calculada a taxa de recuperação para cada padrão de forma a validar a calibração efectuada para cada metal. Se o desvio associado à taxa de recuperação exceder os 10 % em determinada recta de calibração deve-se efectuar nova calibração. Na tabela 4.6 mostra-se o teor de recuperação de cada padrão de controlo, o desvio padrão relativo percentual (RSD) e a percentagem de desvio associada a cada padrão de controlo relativamente à concentração do respectivo padrão preparado. Estes PC são referentes às calibrações usadas para quantificar as amostras de solos do ano de 2011.

Tabela 4.6 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise dos solos.

Metal	Padrão de controlo (µg/l)	Abs _{méd} (N=6)	RSD (%)	Recuperação ± s (µg/l)	Desvio (%)
Pb	3.60	0.299	3.40	3.67 ± 0.08	1.95
	9.60	0.789	2.40	9.94 ± 0.10	3.50
Cd	2.00	0.189	8.30	2.08 ± 0.07	3.82
	4.00	0.360	3.70	4.09 ± 0.07	2.21
Ni	18.00	0.309	4.40	18.66 ± 0.86	3.65
	48.00	0.739	1.50	46.95 ± 1.07	-2.19
Cr	3.48	0.395	5.60	3.70 ± 0.17	6.31
	7.83	0.741	2.35	7.19 ± 0.21	-8.21

É de referir que foram efectuadas duas calibrações para cada metal em estudo, uma para as análises das amostras de solos entre os anos de 2003 e 2010 e outra para as análises dos solos do ano de 2011, devido ao facto do erro associado à taxa de recuperação do padrão de controlo ter sido superior a 10 % na primeira recta de calibração, implicando a rejeição da mesma e construção de uma recta de calibração para interpolar o sinal das amostras referentes ao ano de 2011.

Como foi referido no sub-capítulo 4.2.4.2 o método de extracção foi validado com base num CRM de solo BCR[®] – 142R do IRMM. A solução de BCR preparada foi analisada por GFAAS e os valores dos sinais obtidos para cada metal foram interpolados na respectiva recta de calibração. Os valores da taxa de recuperação do BCR-142 R mostram-se na tabela 4.7. Salienta-se que em análise por GFAAS o erro máximo aceite é de 10 %.

Refira-se que algumas soluções de BCR sofreram diluição: no caso do cádmio foi diluída de 1:2 e no caso do chumbo e do níquel diluídas de 1:50. No caso do crómio como seria de esperar não foi detectado sinal, uma vez que o BCR não era contaminado com este elemento na sua formulação.

Tabela 4.7 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 142 R em extracção com água-régia.

Metais	Valor certificado (mg/kg)	Incerteza (95%, k=2) (mg/kg)	Abs _{med} (N=9)	RSD (%)	Valor obtido (mg/kg)	Incerteza (95%, k=2) (mg/kg)	Taxa de recuperação (%)	Desvio (%)
Pb	25.7	1.6	0.760	0.10	23.9	0.5	93.0	- 7.0
Cd	0.249	0.010	0.236	1.50	0.263	0.013	105.5	+ 5.5
Ni	61.1	1.5	0.372	0.40	56.9	4.2	93.2	- 6.8
Cr	n.c	-	-	-	n.d	n.d	n.d	n.d

n.c – não contaminado;
n.d – não detectado.

Foram também determinados os respectivos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Na tabela 4.8 mostram-se os valores estimados para os limites de detecção e quantificação para a análise dos solos, referentes aos ensaios realizados por GFAAS.

Tabela 4.8 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise dos solos por GFAAS.

Metais	LD ± s (µg/l)	LQ ± s (µg/l)
Pb	0.052 ± 0.005	0.173 ± 0.015
Cd	0.192 ± 0.004	0.641 ± 0.014
Ni	0.208 ± 0.007	0.693 ± 0.023
Cr	0.026 ± 0.001	0.088 ± 0.003

Os valores de LD e LQ dizem respeito às calibrações usadas para quantificar o teor de metais nos solos recolhidos no ano de 2011. O procedimento seguido para a determinação dos limites está descrito no anexo 3, expressões A.3.3 e A.3.4, respectivamente.

4.3. Folhas de choupo

4.3.1. Amostragem

4.3.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem

As escolhas das localizações e dos critérios para a amostragem das folhas de choupo são idênticos às dos solos, estando mencionadas no sub-capítulo 4.2.1.1. Os locais seleccionados estão identificados na figura. 4.1, onde também se mostra a sua localização na cidade de Lisboa. Na tabela 4.1 do sub-capítulo 4.2.1.1. estão descritos os critérios para a escolha dos locais de amostragem e sua ponderação.

Refira-se que, ao longo dos anos de amostragem, a escolha dos locais foi-se aperfeiçoando tendo sempre em conta a espécie bioindicadora, uma vez que se iniciou o estudo com a análise das folhas de choupo, em 1998. Como já referido um outro factor que se teve em conta para a escolha dos locais foi a intensidade de tráfego automóvel, de forma a relacionar os teores encontrados (anualmente) com essa fonte poluidora antropogénica.

4.3.1.2. Procedimento de amostragem

A amostragem das folhas de choupo foi realizada em simultâneo com a dos solos, realizando-se no período de 1998 a 2011 entre os meses de Outubro e Novembro, uma vez que é nessa altura do ano que se dá a queda das folhas, garantindo-se dessa forma que o teor em metais determinado nas folhas de choupo diz respeito apenas a um ano meteorológico sendo possível comparar com os restantes anos de análise, podendo-se aferir a sua evolução, como já foi referido no sub-capítulo 1.4.2.

O processo de amostragem foi adaptado de procedimentos internacionalmente aceites (Gallaert, 2003). Foram escolhidas cinco árvores (pontos de amostragem) em cada local, e, sempre que possível, foram amostradas árvores em todos os anos de amostragem.

Inicialmente, a amostragem foi realizada segundo um esquema quadrangular numa árvore central de acordo com a figura 4.18.

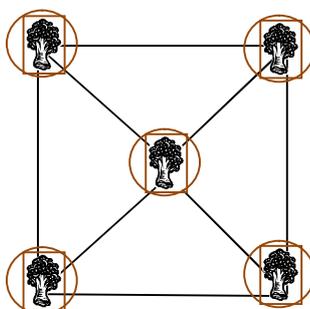


Figura 4.18 – Plano inicial de amostragem para as folhas de choupo.

Com o objectivo de relacionar os teores dos elementos em estudo nas folhas de choupo e nos solos, adoptou-se um esquema de amostragem com círculos concêntricos no solo relativamente à árvore central. A partir desta, e à distância aproximada de 5 m, escolheram-se outras quatro árvores equidistantes, estabelecendo assim o plano de amostragem representado na figura 4.19.

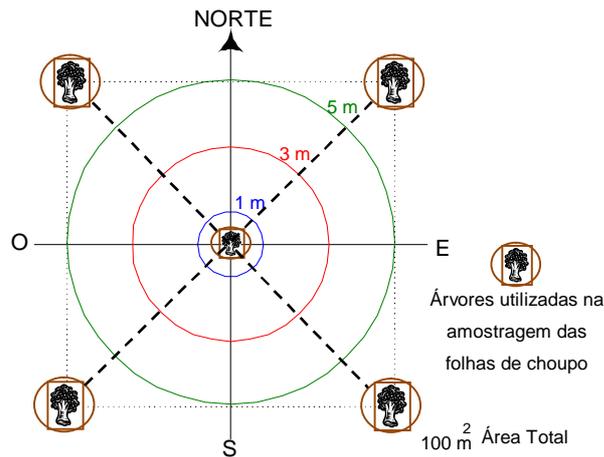


Figura 4.19 – Plano de amostragem utilizado no processo de amostragem das folhas de choupo.

As amostras recolhidas foram identificadas de uma maneira sistemática de modo a evitar a troca ou mistura das mesmas seguindo-se os procedimentos preconizados pelas boas práticas de laboratório. O rótulo de identificação de cada lote de folhas contemplou a identificação do local e data de amostragem, o ano em estudo, a árvore amostrada e o operador. Cada amostra foi codificada, à semelhança das de solos, segundo o exemplo seguinte:

F 2C 2 # 11

A letra **F** diz respeito à designação do tipo de amostra – Folhas de choupo, as letras **2C** dizem respeito ao local de recolha, o número **2** diz respeito ao número da árvore de recolha e o **# 11** ao ano de recolha.

Para a amostra composta, a codificação adoptada foi:

Fc 2C # 11

Fc identifica-a como uma amostra composta de folha de choupo, **2C** identifica o local de recolha (2ª Circular) e **# 11** diz respeito ao ano de recolha (2011).

As folhas foram recolhidas e guardadas em sacos de polietileno pretos, devidamente identificados. Na figura 4.20, podem observar-se alguns exemplares de choupos utilizados na amostragem.

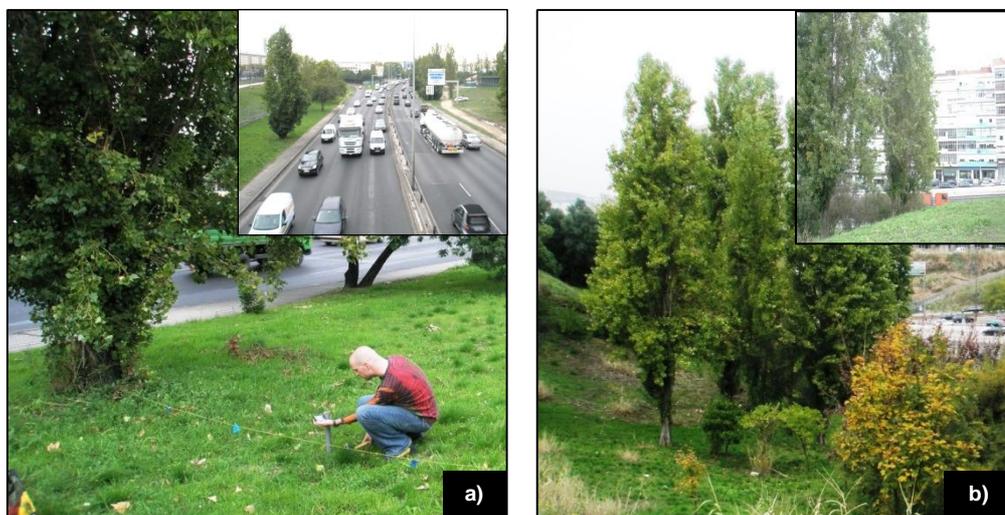


Figura 4.20 – Exemplares de choupos (*Populus*) amostrados: a) 2ª Circular b) Calçada de Carriche.

4.3.2. Preparação das amostras

Após a amostragem procedeu-se à preparação das amostras de folhas de choupo. Este processo é composto por diversos passos específicos.

Tal como a amostragem, a preparação da amostra é um ponto muito importante podendo influenciar a quantificação e por essa razão é importante que todo o material utilizado seja descontaminado com reagentes de elevada pureza de forma a minimizar erros. Todo o material foi descontaminado com recurso a uma solução de HNO_3 a 10 % sendo posteriormente passado por água ultrapura. Seguidamente foi seco na estufa tendo-se cuidado para que a superfície descontaminada não entrasse em contacto com possíveis fontes de contaminação.

As folhas de choupo amostradas foram colocadas sobre uma folha de papel de filtro e secas numa estufa (Memmert U50) durante 48 a 96 h a uma temperatura de 65 °C de forma a eliminar a maior quantidade de água possível.

A secagem é um processo necessário para evitar a decomposição da amostra durante o tempo de armazenamento e garantir valores constantes de referência por determinação do peso seco em oposição ao peso húmido (Markert, 1995). Evita-se também a diluição da solução final, obtida por digestão ácida. Na figura 4.21 mostra-se o aspecto das folhas antes e depois de secas na estufa.

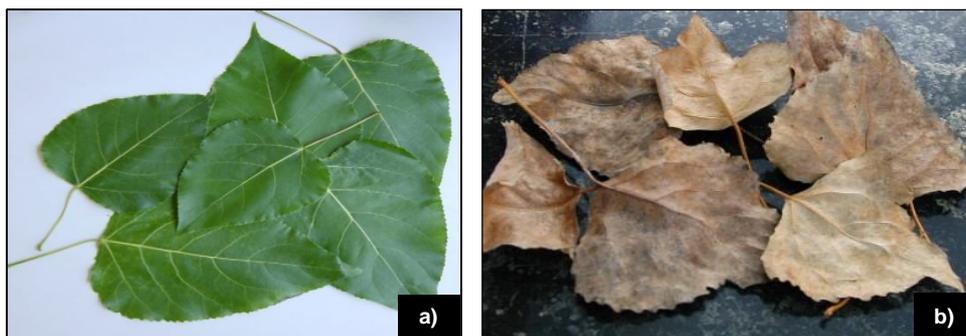


Figura 4.21 – Folhas de choupos amostradas: **a)** Antes da secagem **b)** Após secagem.

Antes da etapa de secagem, e por forma a facilitar o processo de trituração, foram retirados os caules das folhas.

As folhas foram trituradas num moinho de café doméstico da marca Moulinex (utilizado unicamente para a trituração das folhas de choupo), até se ter obtido um pó fino. Esta é uma das operações mais susceptível de introduzir erros no processo analítico (Markert, 1995).

É ainda de referir que as amostras foram pesadas antes e após terem permanecido na estufa para se poder determinar a quantidade de água presente nas folhas de choupo.

Na figura 4.22 mostra-se a etapa de preparação das folhas de choupo antes da secagem.



Figura 4.22 – Preparação das folhas de choupo antes da secagem.

Na figura 4.23 pode observar-se a etapa de trituração das folhas, após secagem, até a obtenção de um pó fino, a partir do qual se procedeu à divisão segundo a regra do quartil, de forma semelhante ao procedimento descrito para os solos no sub-capítulo 4.2.2, na figura 4.10.



Figura 4.23 – Trituração das folhas de choupo secas.

Procedeu-se ainda à preparação de amostras compostas para cada um dos locais amostrados recorrendo, mais uma vez, à divisão segundo a regra do quartil, até que cada uma das amostras simples tivesse aproximadamente 6 g. Juntou-se cada uma destas fracções, das cinco árvores amostradas, devidamente homogeneizadas, num frasco de polietileno, e identificou-se como sendo a amostra composta do local respectivo.

4.3.3. Caracterização das folhas de choupo recolhidas na cidade de Lisboa

4.3.3.1. Humidade

Para a determinação da humidade das folhas de choupo seguiu-se um procedimento adaptado da norma ISO 11465:1993.

Colocou-se uma caixa de polietileno vazia, devidamente identificada, na estufa (Memmert U50) a 65 °C até peso constante. No final deste procedimento obtiveram-se as taras das respectivas caixas à temperatura de 65 °C.

Numa balança digital Mettler Toledo AG204 pesaram-se, nas caixas já taradas, as folhas recolhidas. Colocaram-se as caixas com as folhas na estufa a 65 °C (temperatura à qual se fez a secagem das folhas) até obtenção de peso constante. Para cada amostra foram realizados 2 ensaios.

4.3.4. Digestão ácida das folhas de choupo

4.3.4.1. Procedimento de digestão ácida

Após recolha e preparação (moagem), as amostras de folhas sofreram um processo de digestão ácida de modo a destruir a componente orgânica das mesmas.

Foram otimizadas as condições experimentais para a realização da digestão das amostras por via clássica, nomeadamente nos parâmetros de tempo de residência, temperatura e refluxo/secura.

O processo de digestão das amostras decorre em três etapas, realizadas em banho de areia, e com os parâmetros obtidos na optimização, apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Etapas da digestão ácida, em banho de areia, para as folhas de choupo.

Etapa	Reagentes	Volume (ml)	Secura	Tempo (h)
1	HNO ₃ 65%	20	—	2
	HNO ₃ 65%	—	✓	1
2	HNO ₃ 65%	20	—	2
	HNO ₃ 65%	—	✓	1
3	H ₂ O ₂ 30%	20	—	2
	H ₂ O ₂ 30%	—	✓	1
Tempo total de digestão:				9

Na primeira fase pesaram-se, numa balança analítica, para um copo de precipitação, devidamente descontaminado, aproximadamente 2 g de amostra moída. A esta foram adicionados 20 ml de ácido nítrico 65 % Suprapur®. O copo, coberto com um vidro de relógio, foi colocado no banho de areia Gerhardt a 120 ± 10 °C, a refluxar durante duas horas. Após esse tempo, o vidro de relógio foi retirado e o copo permaneceu no banho de areia para que o seu conteúdo fosse quase até à secura, demorando aproximadamente 1 h. Na segunda fase foram adicionados mais 20 ml de ácido nítrico 65 % sendo o processo repetido até à secura. Na última fase de digestão foram adicionados ao resíduo da amostra 20 ml de H₂O₂ a 30 % de forma a dissolver todo o resíduo. Foi novamente colocado a refluxar por um período de 2 h, após o qual a amostra foi levada à secura. No final o resíduo da digestão das folhas sofreu uma dissolução a quente, com 20 ml de HNO₃ 0.5 mol/l sendo posteriormente filtrado para um balão volumétrico de 100 ml. Após arrefecimento o balão foi aferido com água ultrapura.

O método de extração foi validado através de um CRM de couve branca BCR® 679 (IRMM), devido à ausência de um padrão certificado de folhas de choupo no mercado. O CRM foi sujeito ao mesmo procedimento de digestão ácida que as amostras de folhas de choupo.

Os valores de taxa de recuperação do BCR - 679 estão descritos no sub-capítulo seguinte. Tendo sido apresentado o procedimento envolvido na digestão das folhas de

choupo, de modo a transformá-las numa solução passível de se analisar, o teor de metais foi determinado utilizando a técnica de GFAAS.

4.3.5. Análise das amostras de folhas de choupo por GFAAS

É de referir que o procedimento de análise por GFAAS para as amostras de folhas de choupo é igual ao procedimento descrito para as amostras de solos, no sub-capítulo 4.2.5.

Na figura 4.24 está representada a curva de calibração utilizada na determinação da concentração de chumbo nas amostras de folhas de choupo, com os respectivos intervalos de confiança e bandas de dispersão.

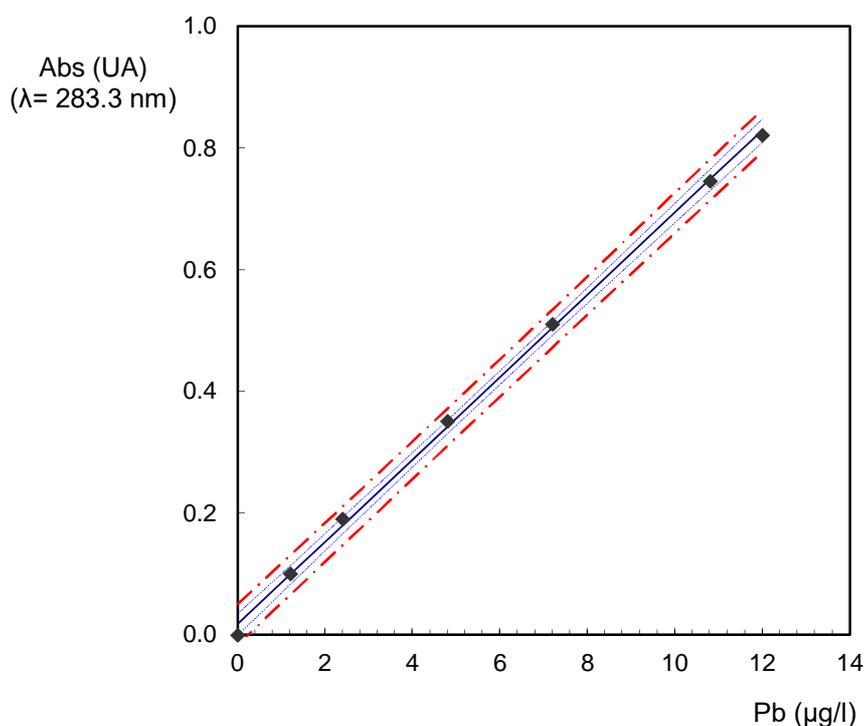


Figura 4.24 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo.

Na tabela 4.10 mostram-se os parâmetros da equação da recta que descreve a curva de calibração anteriormente apresentada, assim como os desvios padrão associados. Para o chumbo foi obtida uma sensibilidade de $0.0676 \text{ abs}/\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Mostra-se ainda o respectivo coeficiente de correlação.

Tabela 4.10 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo e respectivos desvios padrão (*s*) associados.

Parâmetros da regressão	Chumbo	
	Valor	$\pm s$
Ordenada na origem (a)	0.0180	0.0068
Declive (b)	0.0676	0.0010
Ordenada (y)	--	0.0112
Coeficiente correlação (r)	0.999	
Número de pontos da recta (n)	7	

Na tabela 4.11 mostram-se os parâmetros das equações das rectas de calibração usadas para a quantificação do teor dos restantes metais em estudo (Cd, Ni e Cr) nas amostras de folhas de choupo. Mostram-se também os respectivos desvios padrão associados a cada parâmetro, os coeficientes de correlação e a sensibilidade do método para cada calibração, sendo esta expressa em Abs/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tabela 4.11 – Parâmetros das curvas de calibração para determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes nas folhas de choupo e respectivos desvios padrão (*s*) associados.

Parâmetros da regressão	Cd	Ni	Cr
Ordenada na origem (a)	0.0335 \pm 0.0112	0.0356 \pm 0.0199	0.0215 \pm 0.0108
Declive (b)	0.0652 \pm 0.0016	0.0140 \pm 0.0006	0.0999 \pm 0.0023
Ordenada (y)	--- \pm 0.0194	--- \pm 0.0293	--- \pm 0.0161
Coeficiente correlação (r)	0.998	0.996	0.999
Número de pontos da recta (n)	10	7	6

Foram preparados padrões de controlo de forma a calcular a taxa de recuperação para cada um dos metais em estudo e validar as calibrações efectuadas. Na tabela 4.12 estão indicadas as concentrações de cada padrão de controlo, as absorvâncias médias e os desvios (%) associados às taxas de recuperação dos padrões de controlo.

Quando o desvio associado à taxa de recuperação for superior a 10 % deve-se proceder a nova calibração.

O método de extracção foi também validado com base no CRM de couve branca BCR[®] – 679. A solução de BCR preparada foi analisada por GFAAS e os valores obtidos foram interpolados na recta de calibração de cada metal. Os valores da taxa de recuperação do BCR-679 e respectivo desvio em percentagem mostram-se na tabela 4.13.

Tabela 4.12 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise das folhas de choupo.

Metal	Padrão de controlo (µg/l)	Abs _{méd} (N=6)	RSD (%)	Recuperação ± s (µg/l)	Desvio (%)
Pb	3.60	0.267	3.40	3.69 ± 0.10	2.44
	9.60	0.684	0.90	9.86 ± 0.11	2.67
Cd	2.50	0.196	1.20	2.49 ± 0.17	-0.31
	6.00	0.433	2.30	6.13 ± 0.15	2.12
Ni	15.00	0.264	1.10	16.31 ± 1.27	8.76
	53.50	0.722	1.30	49.03 ± 1.41	-8.36
Cr	3.40	0.384	2.30	3.63 ± 0.09	6.72
	5.70	0.611	1.30	5.90 ± 0.10	3.52

Tabela 4.13 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 679.

Metais	Valor certificado (mg/kg)	Incerteza (95%, k=2) (mg/kg)	Abs _{méd} (N=15)	RSD (%)	Valor obtido (mg/kg)	Incerteza (95%, k=2) (mg/kg)	Taxa recuperação (%)	Desvio (%)
Pb	n.c	-	0.027	2.80	0.0067	0.0011	-	< LQ
Cd	1.66	0.07	0.537	3.00	1.54	0.06	92.9	-7.1
Ni	27.00	0.80	0.174	2.40	24.69	6.99	91.4	-8.6
Cr	0.60	0.10 ^(*)	0.198	3.80	0.53	0.06	88.3	-11.7

^(*) valor referente ao desvio padrão

n.c – não contaminado

O teor em chumbo no BCR – 679 foi detectado mas não pode ser quantificado uma vez que o teor se encontrava abaixo do limite de quantificação. Obteve-se um teor de chumbo no BCR - 179 de 0.113 µg/l (superior ao limite de detecção, que tem o valor de 0.059 µg/l), contudo abaixo do limite de quantificação, 0.198 µg/l.

Na tabela 4.14 mostram-se os valores estimados para os limites de detecção e quantificação para a análise das folhas de choupo, referentes aos ensaios realizados por GFAAS.

A determinação do LD permitiu uma estimativa do teor em que a detecção do analito pode ser distinguida do ruído de fundo ou estatisticamente diferente do sinal do branco (matriz de composição idêntica à amostra com excepção do próprio analito) de forma confiável. O LQ permitiu determinar a o teor a partir do qual as amostras podem ser quantificadas com precisão e exactidão.

Tabela 4.14 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise das folhas de choupo por GFAAS.

Metais	LD ± s (µg/l)	LQ ± s (µg/l)
Pb	0.059 ± 0.001	0.198 ± 0.003
Cd	0.040 ± 0.001	0.134 ± 0.003
Ni	0.096 ± 0.004	0.319 ± 0.014
Cr	0.047 ± 0.001	0.155 ± 0.004

4.4. Partículas no ar

4.4.1. Amostragem

4.4.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem

Com o objectivo de se proceder à determinação da concentração de partículas e de metais tóxicos presentes nas mesmas partículas no ar na cidade de Lisboa, foram realizadas duas campanhas de recolha e análise de aerossóis. A amostragem decorreu continuamente durante um mês, com recolha de amostras a cada 24 h. A primeira campanha decorreu no período de verão entre Junho e Julho de 2008 e a segunda no período de inverno entre Janeiro e Fevereiro de 2009.

As campanhas integraram-se num projecto de investigação (Projecto FCT - PTDC/AMB/65699/2006 - (PAHLis): 2007- 2010), em parceria com a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e o Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro (CESAM). Para a realização das campanhas contou-se ainda com o apoio da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo (CCDR-LVT) que disponibilizou o acesso às estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar.

Foram escolhidos dois locais de amostragem na cidade de Lisboa onde existiam estações de monitorização da Qualidade do Ar e com diferentes características de poluição: a Avenida da Liberdade sob a influência directa do tráfego automóvel (estação de tráfego), a dos Olivais (considerada estação de fundo), que embora dentro da malha urbana, situa-se numa zona residencial, sujeita à mesma atmosfera urbana do primeiro local de amostragem excepto na influência directa do tráfego automóvel. Na figura 4.25 mostra-se a localização das referidas estações de monitorização da Qualidade do Ar utilizadas para recolha das amostras de aerossóis.

Nas figuras 4.26 **a)** e **b)** mostram-se as estações utilizadas para amostragem de PM_{10-2.5} e PM_{2.5}., existentes nos dois locais em estudo, os Olivais e a Avenida da Liberdade respectivamente.



Figura 4.25 – Localização das estações de monitorização da Qualidade do Ar utilizadas para recolha das amostras de aerossóis.



Figura 4.26 – Estações de monitorização da Qualidade do Ar: a) Olivais, b) Av. da Liberdade.

4.4.1.2. Procedimento de amostragem

Para a recolha das partículas no ar foi necessário proceder-se à montagem de equipamento de amostragem específico. A montagem utilizada está esquematizada na figura 4.27. O equipamento de amostragem utilizado consistiu em amostradores tipo *Gent* equipados com uma unidade de filtros em cascata (Stacked Filter Unit – SFU). O amostrador *Gent* utiliza o princípio da filtração sequencial, onde o fraccionamento das partículas é alcançado através do uso de filtros de policarbonato. A SFU é composta por dois filtros em série, que estão localizados a montante de uma bomba (Maenhaut *et al.*, 1993; Hopke *et al.*,

1997). Assim, foram usados na SFU do amostrador *Gent*, filtros de membrana de policarbonato (Nuclepore®) de diâmetro de poro 8.0 µm e 0.4 µm para recolha de PM_{10-2.5} e PM_{2.5}, respectivamente. A amostragem foi activada, através de uma bomba de vácuo funcionando a um caudal de ar de 12 l/min, controlado através de um medidor de caudal.

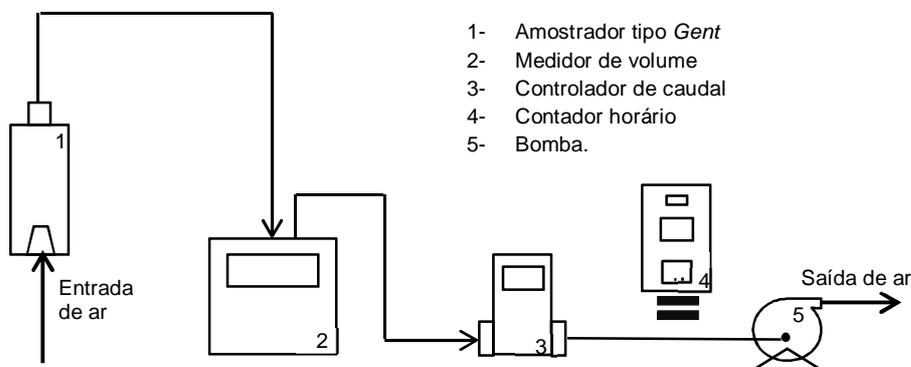


Figura 4.27 – Esquema de montagem dos equipamentos usados na amostragem de partículas.

Os equipamentos durante o período de amostragem eram parados, uma vez por dia, para substituição dos filtros. Por essa razão foi feito o controlo através de contadores horários, sendo possível ter-se em conta os períodos de paragem, obtendo-se uma informação precisa do período total de amostragem.

Nas figuras 4.28 **a)** e **b)** podem ver-se os amostradores tipo *Gent* (1) instalados em cada local de amostragem. Mostram-se também outros dois equipamentos para monitorização de PM: os amostradores de alto volume, *Hi-Vol* (2), ambos instalados pelo grupo de investigação, e outros amostradores de baixo volume (3) usados pelas próprias estações.

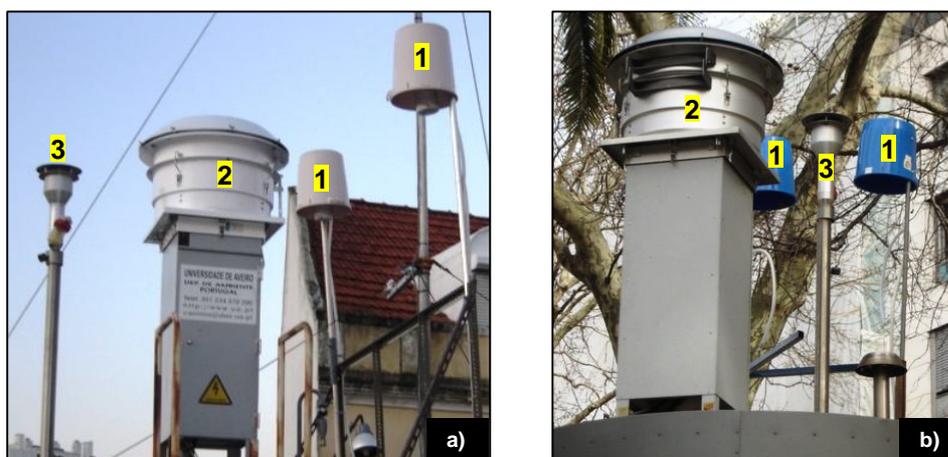


Figura 4.28 – Estações de monitorização da Qualidade do Ar: **a)** Olivais, **b)** Av. da Liberdade. Equipamento de amostragem de partículas **1)** *Gent*; **2)** *Hi-Volume* air sampler system; **3)** Amostrador de baixo volume.

Em cada estação foram utilizados dois amostradores do tipo Gent instalados em paralelo, sendo que os filtros de um foram posteriormente usados para a análise da fracção inorgânica do aerossol, por Cromatografia iónica (IC) e os do outro analisados por Emissão de Raios-X induzida por Partículas para análise de vários elementos, entre os quais os metais em estudo neste trabalho.

Na figura 4.29 apresenta-se um amostrador do tipo Gent usado com o respectivo porta filtros.

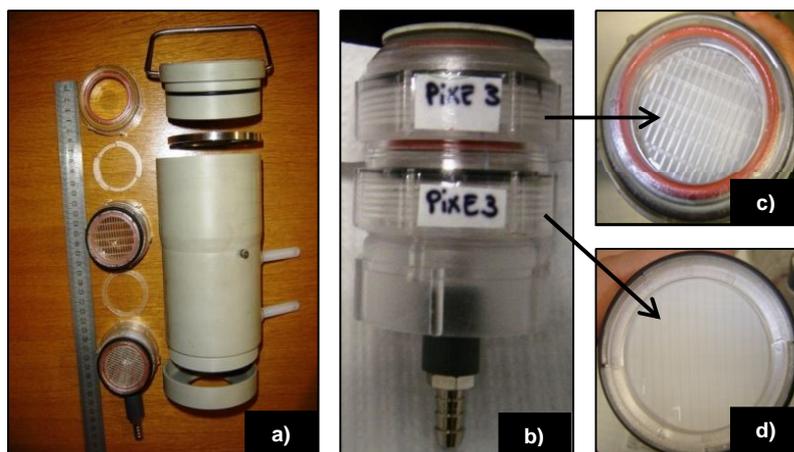


Figura 4.29 - a) Gent, com porta filtros, desmontado b) Porta filtros, c) Porta filtro para membrana de 8.0 μm d) Porta filtro para membrana de 0.4 μm .

Foram usados filtros Nuclepore®, de 47 mm de diâmetro, da marca Whatman®. Estes possuem uma eficiência de recolha de 99 %. São fabricados a partir de filtros de alta qualidade em policarbonato, possuem poros de tamanho bem definido, permitem altas taxas de fluxo, excelente resistência química e boa estabilidade térmica. Possuem uma superfície plana e lisa o que permite uma boa estabilidade das partículas (Whatman, 2015).

As porosidades das membranas que constituem os filtros utilizados foram de 8.0 μm e de 0.4 μm . A primeira porosidade serviu para a recolha de material particulado de diâmetro aerodinâmico entre 10 μm e os 2.5 μm , sendo o filtro colocado no primeiro nível do amostrador correspondente à fracção grosseira. A segunda porosidade serviu para recolha do material particulado inferior a 2.5 μm , sendo o filtro colocado no segundo nível do amostrador correspondente à fracção fina. Na figura 4.30 podem ver-se os filtros utilizados depois de amostrados.

Os amostradores estavam ligados aos medidores de volume por mangueiras de plástico com o diâmetro interno de 10 mm. Na figura 4.31 mostra-se a imagem da montagem dos restantes equipamentos usados na amostragem de partículas. Estes encontravam-se no interior de um armário metálico, estando protegidos da chuva e vento.

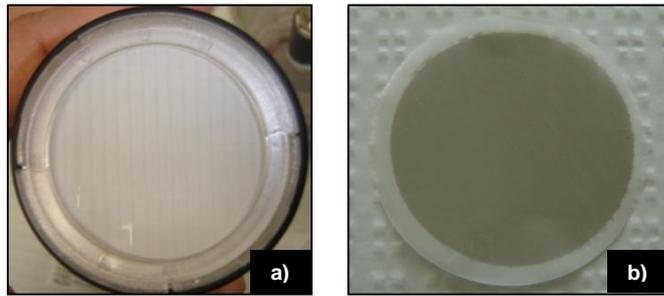


Figura 4.30 – Filtros Nuclepore® **a)** novo e **b)** depois da amostragem.

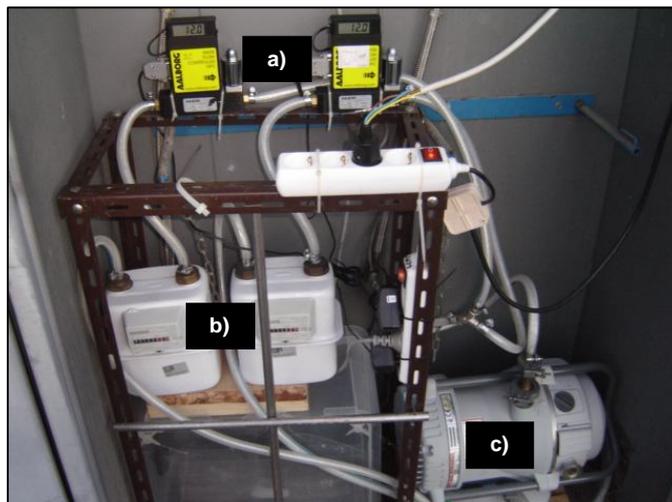


Figura 4.31 – Restante equipamento utilizado na amostragem de partículas: **a)** Medidores de caudal **b)** Medidor de volume de ar **c)** Bomba de vácuo a seco.

Os medidores de volume usados foram da marca Schlumberger, DiapHragm Meter Gallus 2000, com corpo de aço. Trata-se de um equipamento de alta de precisão, não é susceptível à contaminação, produz baixo ruído e a construção é resistente ao fogo.

O modelo utilizado do controlador de caudal foi o de caudal mássico térmico, GFC, da Aalborg®, desenvolvido para controlar caudais de gases. Como se verifica na figura 4.31 os controladores encontram-se ligados aos medidores de volume e à bomba. O caudal usado em toda a amostragem, realizada com o amostrador *Gent*, foi de 12 l/min.

A bomba de vácuo a seco utilizada foi da marca BOC Edwards, modelo XDS-5 tipo scroll. Esta bomba é isenta de óleo, não existindo assim o risco de contaminações das amostras devido ao retorno do mesmo. As bombas de vácuo XDS tipo scroll possuem o sistema de isolamento dos rolamentos onde todos os gases provenientes do bombeamento não ficam em contacto com os rolamentos.

4.4.2. Análise das amostras de aerossóis por PIXE

A técnica de PIXE utilizada para a análise das amostras de aerossóis depositados sobre filtros Nuclepore® está implementada no acelerador de Van de Graaff do departamento de Física do ITN (Instituto Tecnológico Nuclear) desde 1986 (Reis, 1988; Almeida, 2004). Esta instalação é utilizada, essencialmente, na determinação de elementos químicos em amostras ambientais e biológicas. A figura 4.32 apresenta o Acelerador Van de Graaff de 2.5 MV, com três linhas experimentais, que disponibiliza as técnicas de feixe de iões mais relevantes: RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), PIXE, NRA (Nuclear Reaction Analysis), Canalização Iónica (Channeling), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) (Campus Tecnológico e Nuclear, CTN, 2015).



Figura 4.32 – Acelerador de Van de Graaff de 2.5 MV, com três linhas experimentais que disponibiliza as técnicas de feixe de iões como o PIXE.

A preparação das amostras a analisar por PIXE consiste na montagem dos filtros Nuclepore® num porta-alvos no qual depois serão analisados.

A análise PIXE foi realizada em vácuo no acelerador de Van de Graaff. Foram obtidos dois espectros de raios-X para cada amostra. Um espectro recorrendo a um feixe de prótons com 1.250 MeV e sem absorvedor em frente do detector Si(Li) para determinar os elementos que dão origem a raios-X de baixa energia e um outro espectro recorrendo a um feixe de prótons com 1.950 MeV e com um filtro de Mylar com 250 μm que permite detectar os elementos com um número atómico superior a 20.

As amostras foram analisadas assumindo tratarem-se de alvos finos, o que produz resultados directos em micro-gramas na amostra total (por extrapolação a partir da área irradiada, que é conhecida).

As condições de irradiação e análise de dados foram as seguintes:

- Feixes: H⁺, 1.250 MeV e 1.950 MeV;
- Filtro: Sem filtro (1.250 MeV) e Mylar 250 μm (1.950 MeV);
- Colimador de feixe: 5 mm;
- Colimador de detector: 4.7 mm;
- Tampa câmara: Gresham normal 70°;
- Janela da câmara: 25 mm do centro;
- Ângulo de incidência: 22.5°;
- Ângulo de detecção: 47.5°.

As análises foram executadas no ITN, agora designado CTN (Campus Tecnológico e Nuclear), por técnicos especializados na análise de PIXE, sobre a supervisão do Doutor Miguel Reis. Foi efectuado um acompanhamento presencial das análises para aprofundar o conhecimento do método e esclarecer eventuais dúvidas relativas a questões da amostragem e manuseamento das amostras.

4.5. Águas da chuva

4.5.1. Amostragem

4.5.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem

A escolha dos locais de amostragem, para as águas da chuva, foi efectuada tendo em conta o historial dos locais usados para amostrar as matrizes inicialmente analisadas (folhas de choupo e solos). Outro factor que ponderou na escolha dos locais de amostragem das águas pluviais prendeu-se com a localização das estações da Qualidade do Ar em Lisboa utilizadas para a amostragem do ar. Assim, foram escolhidos três locais distintos na cidade de Lisboa: Avenida da Liberdade, Olivais e Cabo Ruivo. O local de fundo escolhido foi o mesmo para todas as matrizes (Mira-Cavadas).

Os locais seleccionados estão identificados e apresentados na figura 4.1 do sub-capítulo 4.2.1.1.

4.5.1.2. Procedimento de amostragem

As amostras de águas da chuva foram recolhidas no ano de 2011, durante os dias 26 e 27 de Outubro. A amostragem foi realizada durante 3 h correspondendo a duas recolhas em dois pontos de coordenadas distintas com uma duração de 1h 30 min cada. A recolha é referente às primeiras chuvas do referido ano após um período de mais de seis meses sem precipitação.

Na Avenida da Liberdade a amostragem foi realizada no dia 26 de Outubro de 2011 entre as 11 h 00 min e as 12 h 30 min, para a primeira posição com as coordenadas de Latitude (Lat): $38^{\circ} 72'46.96''$ N e Longitude (Long): $9^{\circ} 14'92.81''$ W e entre as 12 h 30 min e as 14 h 00 min na segunda posição como uma Lat: $38^{\circ} 72'46.48''$ N e Long: $9^{\circ} 14'92.97''$ W. Nos Olivais, na Calçadinha dos Olivais, a amostragem foi realizada no mesmo dia entre as 14 h 35 min e as 16 h 05 min para a posição com as coordenadas Lat: $38^{\circ} 46'11.8''$ N e long: $9^{\circ} 06'28.2''$ W, e para a segunda posição com uma Lat: $38^{\circ} 46'11.5''$ N e long: $9^{\circ} 06'28.9''$ W entre as 16 h 00 min e as 17 h 30 min.

Nas figuras 4.33 e 4.34 podem ver-se as amostragens das águas da chuva na Avenida da Liberdade e nos Olivais, respectivamente.



Figura 4.33 – Amostragem da água da chuva na Avenida da Liberdade, no dia 26 de Outubro de 2011.



Figura 4.34 – Amostragem da água da chuva nos Olivais, no dia 26 de Outubro de 2011.

Em Cabo Ruivo, ISEL, a amostragem foi realizada no mesmo dia (26/10/2011), entre as 14 h 15 min e as 15 h 45 min em duas posições distintas, com as coordenadas Lat: $38^{\circ} 45'26''$ N e Long: $9^{\circ} 06'58''$ W e Lat: $38^{\circ} 45'25''$ N e Long: $9^{\circ} 07'05''$ W.

Nas Cavadas, a amostragem foi realizada na Rua das Cavadas com as seguintes coordenadas: Lat: $40^{\circ} 41'51.74''$ N e Long: $8^{\circ} 73'95.00''$ W no dia 27 de Outubro entre as 11 h 20 min e as 12 h 50 min.

As amostragens foram feitas para recipientes rectangulares com uma base de 65 cm e largura de 35 cm perfazendo uma área de 0.23 m². Estes foram previamente descontaminados com uma solução de HNO₃ a 10 % preparada a partir HNO₃ 65 % Suprapur[®] da Merck passados por água ultrapura e envolvidos com uma película aderente transparente de forma a protegê-los de possíveis contaminações exteriores, como por exemplo poeiras. Os recipientes foram desembulhados apenas no dia e hora da amostragem.

As amostras recolhidas corresponderam a um único evento de precipitação (as primeiras chuvas da época) e geraram um volume mínimo superior a 500 ml, suficiente para todas as análises químicas (Conceição *et al*, 2011). O volume da água da chuva foi medido após a recolha. Na tabela 4.15 encontra-se indicado o volume de água da chuva para cada local de amostragem.

Tabela 4.15 – Volume de água da chuva recolhido para cada local de amostragem.

Locais	Volume (ml)
Av. da Liberdade	530
Olivais	510
Cabo Ruivo (ISEL)	540
Cavadas (Mira)	516

4.5.2. Caracterização das águas da chuva.

Neste sub-capítulo apresentam-se os procedimentos de análise de algumas propriedades físico-químicas estudadas para as águas da chuva como o pH e a condutividade eléctrica.

4.5.2.1. Medição do pH das águas da chuva

A medição do pH das águas da chuva foi efectuada na mistura homogénea das duas recolhas de cada local, no prazo de 24 h após a colecta, em intervalos de 5 min, durante 120 min (Baez *et al.*, 2007; Ouyang *et al.*, 2015).

As medições foram realizadas com o mesmo equipamento e o mesmo eléctrodo que as determinações de pH referentes aos solos.

4.5.2.2. Medição da condutividade eléctrica das águas da chuva

A medição da condutividade eléctrica das águas da chuva foi efectuada na mistura homogénea, das duas recolhas, de cada local. Agitaram-se vigorosamente as amostras durante 30 min a 400 rpm antes de efectuar as leituras. As medições foram realizadas com o mesmo condutímetro e célula condutimétrica utilizados na análise dos solos e calibrados com os mesmos padrões. Efectuaram-se 5 leituras para cada uma das amostras mantendo as soluções num banho termostaticado a 25 °C.

4.5.3. Preparação das amostras

No laboratório as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno de 500 ml (Conceição *et al*, 2011). Depois de efectuadas as leituras de pH e condutividade, as amostras foram acidificadas a pH inferior a dois com HNO₃ a 65 % Suprapur® da marca Merck e armazenadas no frigorífico a 4 °C para posterior análise.

4.5.4. Digestão ácida

4.5.4.1. Procedimento de digestão ácida

Após recolha e preparação, as amostras sofreram uma digestão ácida de modo a destruir a componente orgânica.

Antes da realização da digestão das águas da chuva as amostras foram filtradas numa rampa de filtração com bomba de vácuo, utilizando-se filtros de membrana de policarbonato da Millipore® com porosidade 0.4 µm. Na figura 4.35 mostra-se um filtro utilizado na filtração da água da chuva recolhida na Avenida da Liberdade.



Figura 4.35 – Filtro depois de utilizado na filtração da água da chuva recolhida na da Av. Liberdade.

Para o processo de digestão das águas da chuva adoptou-se o procedimento baseado no *Standard Methods* – secção 3030 D e E – *Digestion for Metals*, que consistiu na

adição de 5 ml de ácido nítrico concentrado supra puro por cada 100 ml de volume de água filtrada. A amostra foi posteriormente analisada por GFFAS.

Relativamente aos filtros, estes sofreram um procedimento de digestão que consistiu nos seguintes passos:

1. Tarar um copo de vidro de 150 ml;
2. Colocar o filtro de policarbonato no copo e pesar;
3. Adicionar 10 ml de HNO₃ a 65 % (Suprapur[®]) e homogeneizar a solução;
4. Colocar o copo num banho de areia Gerhardt a 120±10 °C;
5. Tapar o copo com um vidro de relógio por forma a criar refluxo;
6. Deixar o copo, tapado com vidro de relógio, no banho de areia durante 2 h, ao fim das quais se destapa o copo;
7. Continuar a aquecer a amostra durante 1 h até quase à secura;
8. Adicionar 10 ml H₂O₂ 30 % e tentar dissolver ao máximo o resíduo;
9. Filtrar a quente o resíduo com 10 ml de HNO₃ 0.5 M para um balão de 100 ml que é posteriormente aferido com água ultrapura.

4.5.5. Análise das amostras das águas da chuva por GFAAS

Para a quantificação por GFAAS do teor de metais nas águas da chuva e filtros de policarbonato utilizados na filtração das amostras foi necessário traçar as curvas de calibração para cada um dos metais a analisar. Na figura 4.36 está representada a curva de calibração usada na quantificação do teor de chumbo, com os respectivos intervalos de confiança e bandas de dispersão.

Na tabela 4.16 mostram-se os parâmetros da equação da recta com os desvios padrão associados e o respectivo coeficiente de correlação. Obteve-se para esta calibração uma sensibilidade de 0.0667 Abs/μg.l⁻¹.

Na tabela 4.17 estão indicados os parâmetros das rectas de calibração usadas para a quantificação do teor dos restantes metais em estudo. Mostram-se também os valores da sensibilidade para cada recta de calibração (indicado pelo declive da recta e expresso em Abs/μg.l⁻¹), dos desvios padrão associados a cada parâmetro da recta e dos respectivos coeficientes de correlação.

Na tabela 4.18 estão indicadas as concentrações de cada padrão de controlo, as absorvâncias médias e os desvios (%) associados às taxas de recuperação dos padrões de controlo.

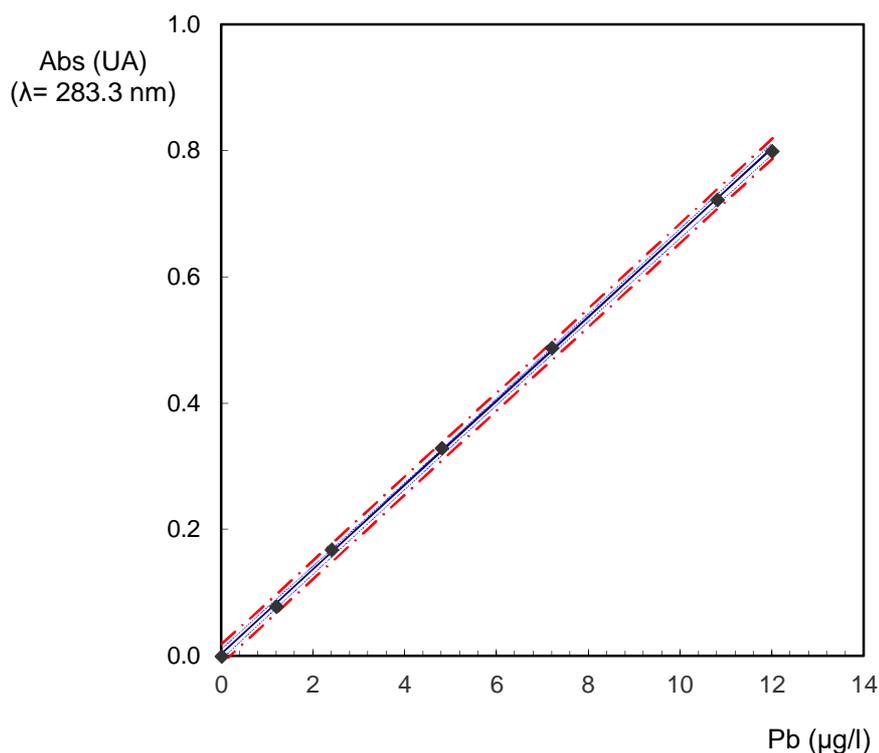


Figura 4.36 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nas águas da chuva.

Tabela 4.16 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente nas águas da chuva e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Chumbo	
	Valor	$\pm s$
Ordenada na origem (a)	0.0035	0.0031
Declive (b)	0.0667	0.0004
Ordenada (y)	--	0.0052
Coefficiente correlação (r)	0.999	
Número de pontos da recta (n)	7	

Tabela 4.17 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e cromo presentes nas águas da chuva e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Cd	Ni	Cr
Ordenada na origem (a)	0.0217 ± 0.0082	0.0280 ± 0.0189	0.0188 ± 0.0097
Declive (b)	0.0649 ± 0.0011	0.0210 ± 0.0010	0.0995 ± 0.0020
Ordenada (y)	$--- \pm 0.0135$	$--- \pm 0.0262$	$--- \pm 0.0145$
Coefficiente correlação (r)	0.999	0.995	0.999
Número de pontos da recta (n)	9	6	6

Tabela 4.18 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise das águas da chuva.

Metal	Padrão de controlo (µg/l)	Abs _{méd} (N=6)	RSD (%)	Recuperação ± s (µg/l)	Desvio (%)
Pb	3.00	0.203	3.40	2.99 ± 0.05	- 0.30
	11.00	0.733	2.40	10.94 ± 0.06	- 0.57
Cd	3.60	0.274	1.20	3.89 ± 0.12	7.99
	7.20	0.522	2.30	7.71 ± 0.11	7.07
Ni	7.65	0.201	2.30	8.21 ± 0.80	7.38
	29.90	0.624	1.20	28.36 ± 0.98	- 5.16
Cr	3.40	0.369	1.30	3.52 ± 0.08	3.52
	5.70	0.598	2.30	5.82 ± 0.09	2.12

O método de extracção foi validado com base na impregnação dos filtros de membrana de policarbonato com uma solução padrão para cada metal analisado. Os teores com que os filtros foram impregnados, os valores obtidos e respectiva incerteza associada bem como os valores da taxa de recuperação para cada filtro apresentam-se na tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Taxas de recuperação dos filtros de membrana de policarbonato.

Metais	Valor de impregnação (mg/l)	Abs _{med} (N=6)	RSD (%)	Valor obtido (mg/l)	Incerteza (95%, k=2) (mg/l)	Taxa recuperação (%)	Desvio (%)
Pb	10.00	0.615	3.1	9.17	0.10	91.7	- 8.32
Cd	10.00	0.619	1.9	9.20	0.24	92.0	- 7.97
Ni	10.00	0.249	0.9	10.54	1.48	105.4	5.40
Cr	7.00	0.681	2.5	6.66	0.20	95.1	- 4.92

Na tabela 4.20 mostram-se os valores para os limites de detecção e quantificação, referentes aos ensaios realizados por GFAAS para as águas da chuva.

Tabela 4.20 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise das águas da chuva por GFAAS.

Metais	LD ± s (µg/l)	LQ ± s (µg/l)
Pb	0.0314 ± 0.0004	0.105 ± 0.001
Cd	0.053 ± 0.001	0.178 ± 0.003
Ni	0.075 ± 0.004	0.251 ± 0.012
Cr	0.047 ± 0.001	0.156 ± 0.003

4.6. Pó-de-estrada

4.6.1. Amostragem

4.6.1.1. Localização e critérios de escolha dos locais de amostragem

Foram escolhidos dois locais distintos de amostragem na cidade de Lisboa: Avenida da Liberdade e Olivais, junto das estações de Qualidade do Ar de Lisboa existentes no local. Os critérios para a escolha do local estão referidos nos sub-capítulos 4.4.1.1 e 4.5.1.1.

4.6.1.2. Procedimento de amostragem

Para a amostragem de pó-de-estrada recolheu-se o pó existente no pavimento de rodagem dos locais referidos no sub-capítulo 4.6.1.1, com o objectivo de proceder à sua caracterização elementar em termos de metais tóxicos. Para a sua realização recorreu-se a um aspirador comum tendo sido cada amostra de pó-de-estrada recolhida para um saco novo do aspirador. Entre cada amostragem o tubo do aspirador era devidamente limpo e o saco substituído.

A amostragem decorreu em dois períodos distintos. O primeiro durante o mês de Julho de 2008 e o segundo durante o mês de Fevereiro de 2009. As amostras foram recolhidas quinzenalmente nos períodos referidos.

4.6.2. Preparação das amostras

No laboratório as amostras foram colocadas em sacos de polietileno escuros e seguiu-se o mesmo procedimento de preparação da amostra que para os solos, descrito no sub-capítulo 4.2.2.

4.6.3. Digestão ácida

4.6.3.1. Procedimento de digestão ácida

Para a digestão do pó-de-estrada adoptou-se o procedimento da norma ISO 11466:1995, onde a extracção dos metais foi realizada com água-régia com tecnologia de aquecimento em banho de areia (sistema aberto) com controlo de temperatura. Todo o procedimento foi idêntico à digestão dos solos como descrito no sub-capítulo 4.2.4.1.

4.6.4. Análise das amostras de pó-de-estrada por GFAAS

Para a quantificação do teor de metais no pó-de-estrada por GFAAS efectuaram-se as calibrações para o chumbo, cádmio, níquel e crómio. Na figura 4.37 está representada a curva de calibração usada na quantificação do teor de chumbo com uma sensibilidade de $0.0681 \text{ Abs}/\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

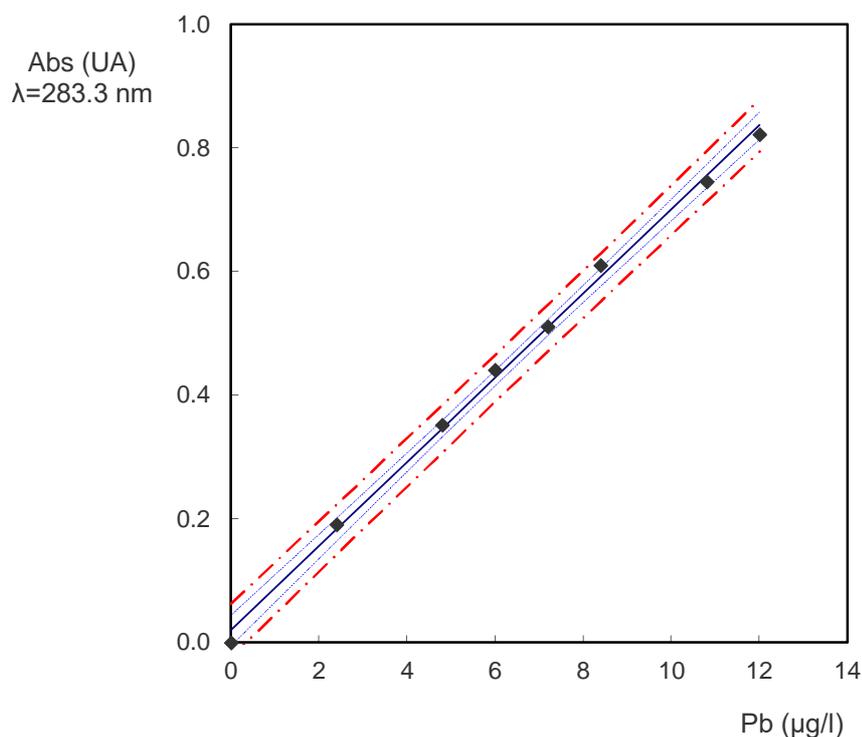


Figura 4.37 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de chumbo presente no pó-de-estrada.

Na tabela 4.21 mostram-se os parâmetros da recta de calibração e desvios padrão associados.

Tabela 4.21 – Parâmetros da curva de calibração para determinação do teor de chumbo presente no pó-de-estrada e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Chumbo	
	Valor	$\pm s$
Ordenada na origem (a)	0.0202	0.0102
Declive (b)	0.0681	0.0014
Ordenada (y)	--	0.0146
Coefficiente correlação (r)	0.999	
Número de pontos da recta (n)	8	

Na tabela 4.22 estão indicados os parâmetros das rectas de calibração utilizadas na quantificação dos teores de cádmio, níquel e crómio, presentes no pó-de-estrada, com os respectivos desvio padrão.

Tabela 4.22 – Parâmetros das curvas de calibração para a determinação dos teores de cádmio, níquel e crómio presentes no pó-de-estrada e respectivos desvios padrão (s) associados.

Parâmetros da regressão	Cd	Ni	Cr
Ordenada na origem (a)	0.0221 ± 0.0154	0.0168 ± 0.0129	0.0159 ± 0.0086
Declive (b)	0.0483 ± 0.0025	0.0093 ± 0.0003	0.0769 ± 0.0012
Ordenada (y)	--- ± 0.0219	--- ± 0.0191	--- ± 0.0137
Coefficiente correlação (r)	0.996	0.996	0.999
Número de pontos da recta (n)	5	8	7

Na tabela 4.23 estão indicados os valores dos padrões de controlo utilizados, das absorvâncias médias e respectivo RSD e das das taxas de recuperação dos padrões de controlo bem como os respectivos desvios associados a essa recuperação.

Tabela 4.23 – Valores médios de absorvância e respectivo RSD, de recuperação e respectivo desvio padrão e correspondente desvio (%) para os padrões de controlo de cada metal usados na análise do pó-de-estrada.

Metal	Padrão de controlo (µg/l)	Abs _{méd} (N=6)	RSD (%)	Recuperação ± s (µg/l)	Desvio (%)
Pb	3.00	0.236	2.7	3.17 ± 0.13	5.63
	10.00	0.678	0.9	9.66 ± 0.13	-3.41
Cd	2.40	0.143	3.5	2.50 ± 0.30	4.30
	9.60	0.512	1.7	10.14 ± 0.39	5.65
Ni	24.00	0.247	0.5	24.63 ± 1.14	2.63
	42.00	0.421	2.3	43.24 ± 1.17	2.95
Cr	3.90	0.317	5.6	3.92 ± 0.10	0.06
	7.80	0.618	2.4	7.83 ± 0.11	0.05

O método de extracção foi validado com base num CRM de pó de estrada BCR[®] – 723 (IRMM). Todos os procedimentos de preparação, digestão e análise das amostras de BCR 723 são idênticos aos utilizados para o BCR[®] – 142 R, com excepção da massa de BCR utilizada que foi de 0.5 g. As metodologias estão descritas no sub-capítulo 4.2.5. Na tabela 4.24 mostram-se os resultados obtidos.

Tabela 4.24 – Valores certificados e respectivas incertezas, taxas de recuperação e desvio (%) obtidas para o BCR – 723.

Metais	Valor certificados (mg/kg)	Incerteza (95%) (mg/kg)	Abs _{med} (N=15)	RSD (%)	Valor obtidos (mg/kg)	Incerteza (95%) (mg/kg)	Taxa recuperação (%)	Desvio (%)
Pb	866	16	0.567	4.3	803	12	92.7	- 7.3
Cd	2.5	0.4	0.558	4.2	2.2	0.1	88.8	- 11.2
Ni	171	3	0.173	1.6	167	12.4	97.9	- 2.1
Cr	440	18	0.523	5.6	400	6.1	90.8	- 9.2

Na tabela 4.25 estão indicados os valores estimados para os limites de detecção e quantificação para a análise do pó-de-estrada, referentes aos ensaios realizados por GFAAS.

Tabela 4.25 – LD e LQ e respectivos desvios padrão associados, para um nível de confiança de 95 %, estimados para a análise do pó-de-estrada por GFAAS.

Metais	LD ± s (µg/l)	LQ ± s (µg/l)
Pb	0.061 ± 0.001	0.202 ± 0.004
Cd	0.109 ± 0.006	0.365 ± 0.019
Ni	0.910 ± 0.029	3.033 ± 0.098
Cr	0.0206 ± 0.0003	0.069 ± 0.001

No capítulo 5 serão apresentados os resultados finais dos teores de chumbo, cádmio, níquel e crómio nas diversas matrizes em estudo, bem como alguns parâmetros da caracterização físico-química dos solos, folhas de choupo e água da chuva.

[Esta página foi intencionalmente deixada em branco]

Discussão de Resultados

5.1 Introdução

Como o objectivo deste trabalho foi estudar, de modo integrado, a poluição por metais tóxicos (chumbo, crómio, cádmio e níquel) na cidade de Lisboa, neste capítulo foi elaborada uma discussão segmentada dos resultados referentes aos teores destes metais encontrados nas diversas matrizes ambientais (solos, folhas de choupo, partículas no ar, pó-de-estrada e águas da chuva), de forma a realizar, posteriormente, uma análise integrada da poluição.

A variabilidade do clima e das demais condições ambientais de cada local implica a recolha de dados durante vários anos para reforçar a validade dos mesmos. Por essa razão este estudo envolveu o período de 2003 a 2011.

Inicialmente foi feita uma caracterização físico-química das matrizes em estudo, indicando o seu pH, humidade, matéria orgânica e condutividade.

Seguidamente foi determinada a concentração de Pb, Cd, Ni e Cr nas folhas de choupo, nos solos, nas partículas do ar, no pó-de-estrada e na água da chuva, relacionando o teor encontrado com as características habitacionais e de tráfego da cidade de Lisboa bem como com a topologia de cada local e condições meteorológicas de cada ano amostrado. Foram também determinadas as contribuições das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada ao resultado final.

Com o intuito de conhecer as condições climatéricas (precipitação, humidade, intensidade média do vento e sua predominância e temperaturas médias, máximas e mínimas) referentes a cada ano de amostragem, na cidade de Lisboa, foi efectuado um tratamento dos dados meteorológicos, fornecidos pelo IPMA (Instituto Português do Mar e da Atmosfera), entre os anos de 1998 e 2011. Foram ainda determinadas as normais climatológicas (1981 - 2010), para a precipitação e a temperatura, para se poder estimar o valor predominante dos referidos parâmetros na cidade de Lisboa.

A análise e discussão de resultados deste capítulo permitiram a elaboração de uma análise integrada dos resultados, que será apresentada no capítulo 6.

5.2. Caracterização físico-química das matrizes analisadas

5.2.1. Solos

5.2.1.1. Grau de acidez ou alcalinidade dos solos

O valor do pH dos solos indica o grau de acidez ou de alcalinidade que estes apresentam e depende do material que deu origem aos solos, da textura, da permeabilidade, da quantidade e composição da matéria orgânica presente nos solos, sendo condicionado pelos factores que afectam estas características tais como as condições meteorológicas, a vegetação (mobilização de bases disponíveis nos solos), o relevo, a drenagem e a actividade humana.

A principal origem da acidez dos solos é a matéria orgânica, em que alguns grupos funcionais, como o carboxílico, permitem a libertação de iões hidrogénio, embora certos sais solúveis possam também contribuir para o seu aumento (Costa, 2004), sempre que se verifique uma das seguintes condições: ou se trate de um sal de uma base fraca e um ácido forte; ou o sal seja facilmente absorvível pelas plantas; ou devido a transformações biológicas de um sal de amónio, com formação de ácido nítrico; ou devido à oxidação de formas reduzidas de enxofre. Contudo, uma das causas mais importantes da acidez dos solos é a perda de bases arrastadas por águas de infiltração. Quando tal não se verifica a alcalinidade dos solos acentua-se (Costa, 2004).

A presença de sais solúveis, nomeadamente, de sais provenientes de bases mais fortes do que os respectivos ácidos, como no caso dos carbonatos de cálcio, magnésio ou sódio, pode também contribuir para o aumento da alcalinidade.

O valor de pH dos solos é um indicador importante aquando da tomada de decisões sobre a sua utilização, a produção agrícola, a compreensão dinâmica dos ecossistemas, e, em geral, a avaliação e caracterização do ambiente (Trancoso, 2005).

A medição de pH permite também averiguar o estado de oxidação em que os metais se encontram presentes nos solos, visto que este poderá variar com o pH.

De seguida, apresentam-se os valores médios de pH encontrados nos solos da cidade de Lisboa, após a aplicação do teste Q (teste de Dixon) aos valores de pH de todas as amostras de solos analisadas, para a verificação de valores extremos que pudessem ser considerados aberrantes. Verificou-se que todas as leituras de pH foram aceites. Na tabela 5.1 estão indicados os valores de pH e respectivos desvios padrão para os solos recolhidos no ano de 2011.

Tabela 5.1 – Valores médios de pH e respectivos desvios padrão obtidos para as várias amostras de solos no ano de 2011.

Locais	Calçada Carriche	Marquês Pombal	2 ^a Circular	Belém	Monsanto	Cabo Ruivo	Mira/Cavadas
Média ± S	7.46±0.01	7.38±0.01	7.30±0.01	7.46±0.01	7.42±0.01	7.00±0.01	7.79±0.01

Das medidas experimentais constata-se que os solos apresentam valores de pH próximos entre si, em que as suas médias variam entre 7.00 e 7.79. A ligeira alcalinidade dos solos pode dever-se à não infiltração de águas nos solos, não arrastando as bases, ocorrendo um elevado grau de saturação. Níveis relativamente pouco elevados do grau de saturação podem conduzir a situações de pH superiores a 7.00 (Costa, 2004).

Ao consultar-se os diagramas de *Pourbaix*, para os vários metais em estudo, verifica-se que as espécies apenas se encontram presentes a valores de pH extremamente baixos. Tendo em conta os valores de pH obtidos para as várias amostras, pensa-se que estes metais não estarão presentes nos solos na forma oxidada. Por essa razão deverá existir um especial cuidado no processo de digestão ácida de forma à obtenção de uma solução final com um pH bastante baixo (aproximadamente 2.0) de modo a que os iões metálicos de Pb, Cd, Ni e Cr não se reduzam.

Na figura 5.1 comparam-se os valores de pH dos solos recolhidos nos anos de 2004 e 2011, verificando-se uma ligeira diminuição em todos eles, excepto em Monsanto. O solo de Mira (local de fundo) também é alcalino, apresentando o valor de pH mais elevado.

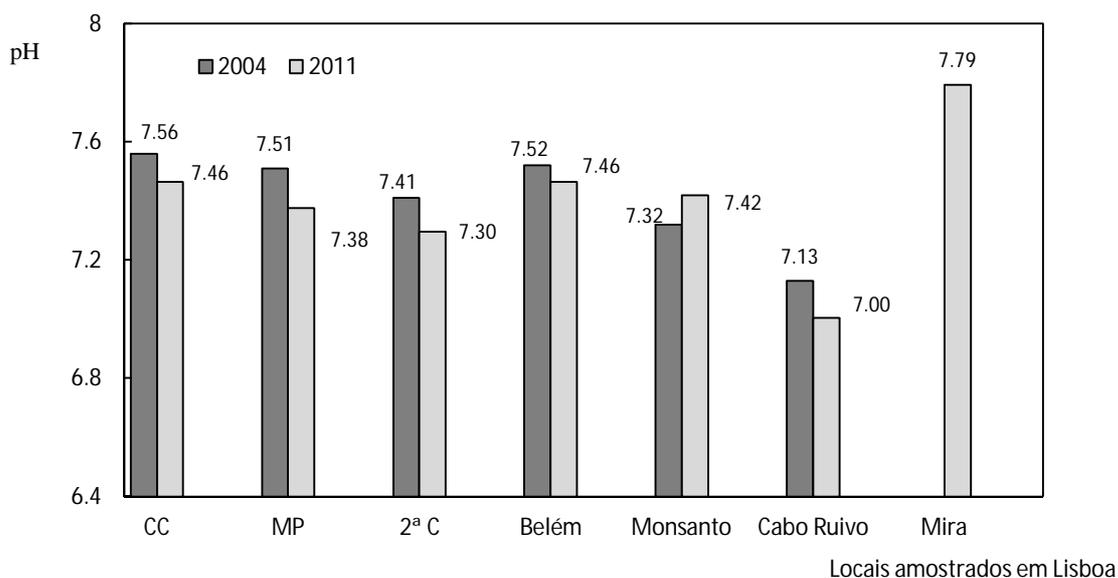


Figura 5.1 – Valores de pH dos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e 2011.

Segundo a classificação dos solos de Portugal, em função do seu pH, apresentada na figura 5.2 **a)**, pode concluir-se que o pH encontrado nos solos recolhidos em Lisboa está de acordo com o indicado na carta de pH do Instituto do Ambiente – Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente, que refere que o pH dos solos na zona de Lisboa varia entre 7.4 e 8.5.

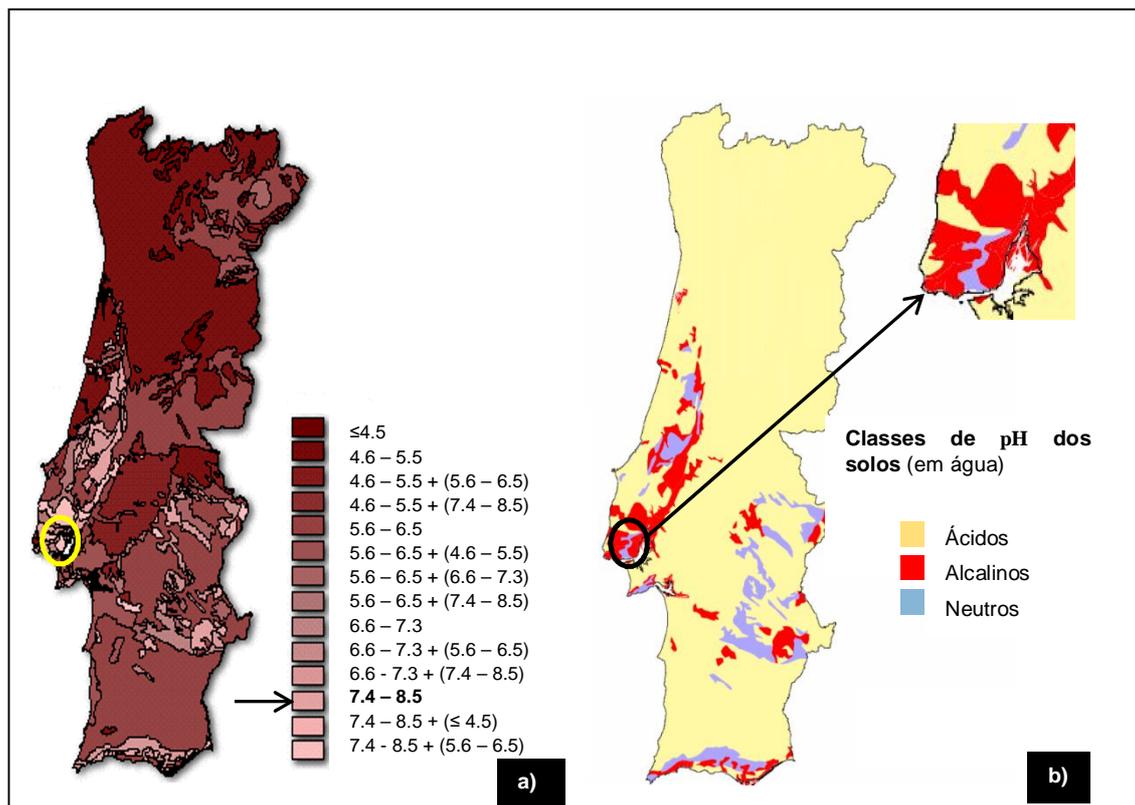


Figura 5.2 – Valores de pH dos solos nas diferentes regiões de Portugal continental (adaptado de **a)** Instituto do Ambiente – Ministério das Cidades, Ordenamento do Território **b)** Ambiente e Atlas do Ambiente Digital (Agência Portuguesa do Ambiente)).

Em suma, como se pode verificar os solos em Portugal Continental são predominantemente ácidos, com excepção dos existentes em terrenos com componente carbonatada ou rochas graníticas, sendo estes na sua maioria básicos. Observa-se também que na zona de Lisboa, os solos são caracterizados por serem neutros ou básicos, confirmando-se o que foi determinado nos solos recolhidos (figura 5.2 **b)**).

5.2.1.2. Condutividade eléctrica dos solos

A condutividade dos solos depende dos seguintes factores: do tipo de iões presentes em solução, do número de iões por unidade de volume (concentração iónica), da temperatura, da dimensão e configuração da célula condutimétrica.

Na tabela 5.2 encontram-se os valores médios de condutividade dos solos com o respectivo desvio padrão, para cada um dos locais de recolha no ano de 2011. A medição foi realizada utilizando uma célula condutimétrica com uma constante, calculada em laboratório, de 1.052 cm^{-1} .

Tabela 5.2 – Condutividade eléctrica média dos solos, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a 25 °C, e correspondentes desvios padrão, recolhidos em 2011 nos diferentes locais em estudo.

Locais	Calçada Carriche	Marquês Pombal	2ª Circular	Belém	Monsanto	Cabo Ruivo	Mira/Cavadas
Média \pm s	264.9 \pm 0.7	382.0 \pm 0.4	302.0 \pm 0.2	311.9 \pm 0.2	362.0 \pm 0.4	346.1 \pm 0.3	237.7 \pm 0.5

O solo proveniente do Marquês de Pombal é o que apresenta o maior valor médio de condutividade, ou seja, uma maior quantidade de iões capazes de conduzir corrente eléctrica quando comparado com os restantes locais. O local que apresenta um solo com menor condutividade é o de Mira/Cavadas.

Na figura 5.3 comparam-se os valores de condutividade dos solos recolhidos no ano de 2004 com os dos solos recolhidos em 2011, verificando-se um ligeiro aumento nos valores de condutividade, não sendo contudo significativo.

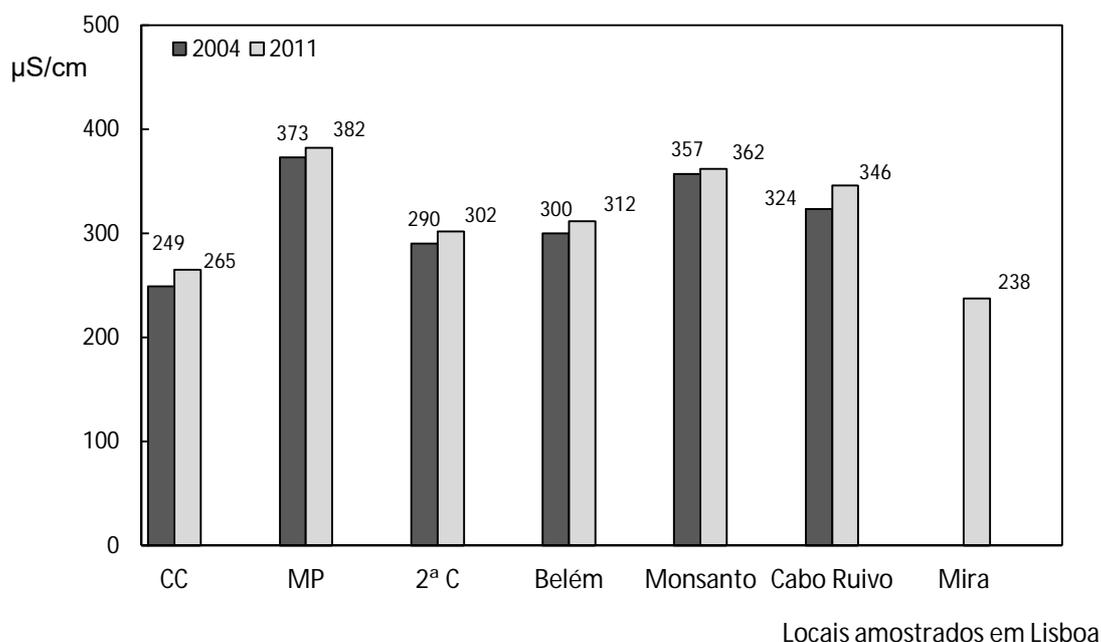


Figura 5.3 – Condutividade eléctrica dos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e de 2011.

Ao medir a condutividade eléctrica dos solos, está-se a medir a quantidade de sais presentes em solução nos solos. Excesso de sais nos solos pode prejudicar a germinação e o desenvolvimento das plantas, uma vez que uma maior concentração de sais exige um maior dispêndio de energia da planta para absorver água (efeito osmótico), prejudicando os processos metabólicos essenciais (Brandão e Lima, 2002).

5.2.1.3. Teor de humidade nos solos

Na figura 5.4, que compara os teores de humidade nos solos recolhidos no ano de 2004 e 2011, verifica-se que os valores na cidade de Lisboa são muito homogéneos entre todos os locais, obtendo-se uma média aproximada de 0.8 % em 2004 e de 4 % em 2011. Mira é uma exceção, sendo um local mais húmido e perto do mar, com uma média de 15 %.

Uma das possíveis razões para o aumento do teor de humidade nos solos poderá estar relacionada com a precipitação ocorrida em cada ano. No ano de 2004, a quantidade total de precipitação foi de 419 mm e em 2011 de 668 mm (dados fornecidos pelo Instituto Português do Mar e Atmosfera – IPMA).

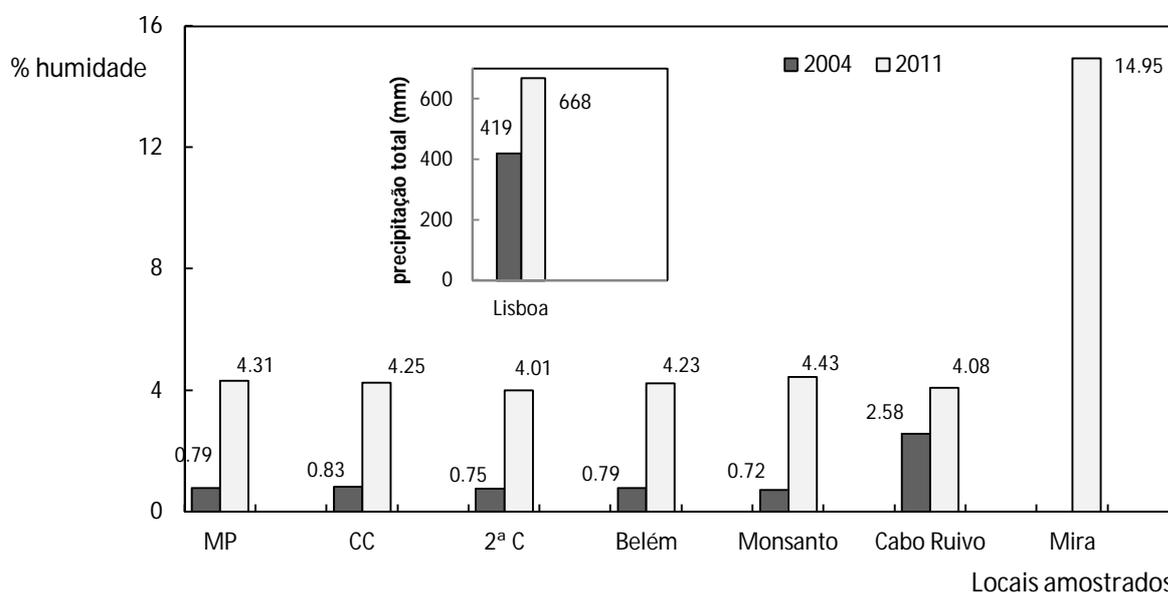


Figura 5.4 – Humidade, em percentagem, nos solos recolhidos nos anos de 2004 e de 2011 e valores de precipitação total (mm) nos mesmos anos, na cidade de Lisboa.

A condutividade hidráulica dos solos é um parâmetro físico importante para a compreensão dos processos de retenção e dinâmica da água nos solos, bem como da sua absorção pelas plantas. O seu valor decresce acentuadamente com a diminuição da humidade nos solos (Bernardes, 2005). Desta forma, conclui-se que a condutividade hidráulica dos solos entre 2004 e 2011 aumentou, uma vez que o teor de humidade também aumentou. Um solo com um teor de humidade mais elevado e uma condutividade hidráulica maior implica uma menor retenção de água à sua superfície, chegando com maior facilidade às raízes das plantas (Oliveira e Jucá, 2004; Bernardes, 2005). Neste tipo de solo pode ocorrer processos de lixiviação e, conseqüentemente, o aumento da concentração de metais em profundidade.

5.2.1.4. Teor de matéria orgânica nos solos

A matéria orgânica e água, presentes nos solos, poderão influenciar a acumulação de metais pesados devido à compactação do solo, impermeabilização e à porosidade das suas partículas.

Na figura 5.5 pode visualizar-se o teor, em percentagem, de matéria orgânica existente em cada local amostrado. O valor mais elevado, 17.37 %, foi encontrado em Mira. É de referir que este solo pertence a um campo agrícola destinado à plantação de milho, podendo incorporar os restos das plantações anteriores para favorecer o seu crescimento e, por isso, apresentar um teor de matéria orgânica ligeiramente superior aos restantes. O solo de Monsanto (parque da Serafina) e o do Marquês de Pombal também apresentam valores ligeiramente mais elevados de matéria orgânica do que os restantes solos recolhidos na zona de Lisboa. Estes solos pertenciam a jardins destinados à plantação de flores, árvores e plantas, que possivelmente foram enriquecidos com matéria orgânica também para favorecer o seu crescimento.

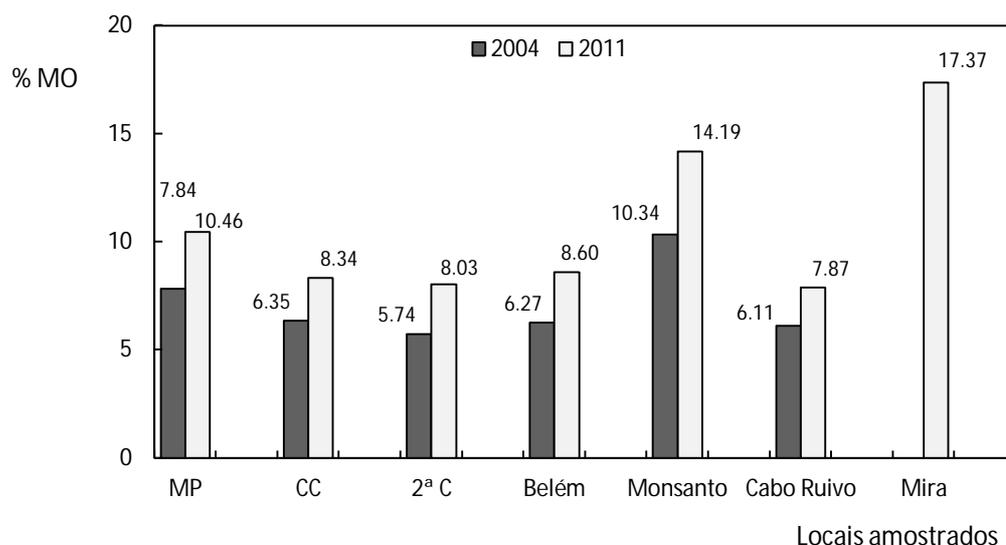


Figura 5.5 – Percentagem de matéria orgânica nos solos recolhidos em Lisboa, nos anos de 2004 e de 2011.

Os solos amostrados podem ser classificados, segundo o fraccionamento de *Tiurin* (tabela 5.3), de acordo com o teor total de matéria orgânica (Costa, 2004).

Na tabela 5.4 estão indicados os teores de matéria orgânica obtidos nos solos amostrados em 2004 e 2011.

Por comparação directa dos valores totais de matéria orgânica obtidos nas amostras de solos e os indicados na tabela 5.3, podem classificar-se os solos em estudo (tabela 5.4).

Tabela 5.3 – Classificação dos solos segundo o método de *Tiurin* (fracionamento do húmus) (Costa, 2004).

Solos	Matéria orgânica total (%)
<i>Fracamente ferralítico</i>	0.9
<i>Ferralítico típico</i>	1.6
<i>Tchernoziom</i>	5.0
<i>Rendzina</i>	5.1
<i>Pardo florestal</i>	7.9
<i>Podzol</i>	9.3

Tabela 5.4 – Percentagem de matéria orgânica nos solos amostrados.

Solos amostrados	Matéria orgânica total (%)		Classificação	
	2004	2011	2004	2011
2ª Circular	5.74	8.03	<i>Tchernoziom</i> ou <i>Rendzina</i>	<i>Pardo florestal</i>
Cabo Ruivo	6.11	7.84	Entre <i>Rendzina</i> e <i>Pardo florestal</i>	<i>Pardo florestal</i>
Belém	6.27	8.60	Entre <i>Rendzina</i> e <i>Pardo florestal</i>	<i>Pardo florestal</i>
Calçada de Carriche	6.35	8.34	Entre <i>Rendzina</i> e <i>Pardo florestal</i>	<i>Pardo florestal</i>
Marquês de Pombal	7.84	10.46	<i>Pardo florestal</i>	<i>Podzol</i>
Monsanto	10.34	14.19	<i>Podzol</i>	<i>Podzol</i>
Mira	-	17.37	-	<i>Podzol</i>

Os *Podzóis* que dominam nas formações detríticas arenosas da bacia plana do baixo Tejo e Sado, segundo a carta de solos de Portugal e de acordo com a classificação da FAO (Food and Agriculture Organization), caracterizam-se pela presença de um horizonte de acumulação de ferro, alumínio e/ou matéria orgânica sob um horizonte lixiviado. Estes solos também podem ser classificados como Arenossolos devido à grande espessura do horizonte lixiviado.

De acordo com Costa (2004), podemos recorrer, como termo de referência, às designações constantes na tabela 5.5 para indicar o nível de matéria orgânica de horizontes dos solos.

Tabela 5.5 – Nível de matéria orgânica nos horizontes dos solos (adaptado de Costa, 2004).

Matéria orgânica total (%)		Designação qualitativa do nível de matéria orgânica
Em horizontes de textura grosseira	Em horizontes de textura média e fina	
20 -30	30 – 15	Muito alto
10 - 5	15 - 7	Alto
5 - 3	7 - 5	Medianamente alto
3 - 2	5 – 2	Médio
2 – 0.5	2 - 1	Baixo
< 0.5	< 1	Muito baixo

Podem classificar-se os solos, recolhidos em 2004 e 2011 como solos de textura média e fina. Assim, os solos recolhidos em 2004 dividiram-se em dois grupos: os que têm designação do nível de matéria orgânica “alto”, como os do Marquês de Pombal e Monsanto, e os de designação “medianamente alto” que são os da 2ª Circular, Calçada de Carriche e Belém. Os solos recolhidos em 2011 são todos classificados como solos com um nível de matéria orgânica “alto”, à excepção do solo de Mira/Cavadas, considerado com um nível de matéria orgânica “muito alto”.

Segundo a FAO, os solos em Lisboa são classificados como Vertissolos, como pode ver-se na figura 5.6. Os Vertissolos caracterizam-se por serem solos pouco profundos e serem constituídos por material mineral. Estes possuem um elevado teor em argilas nos primeiros 20 cm de profundidade. Devido às características da esmectite (variação de um argilo-mineral) são duros e apresentam fendas de retracção com pelo menos 1 cm, quando estão secos, e, quando estão húmidos são viscosos e de comportamento plástico. Estes solos são ricos quanto a componentes químicos e, geralmente, contêm teores moderados de matéria orgânica. Em Portugal surgem sobrejacentes ao complexo ofiolítico de Beja e ao complexo vulcânico de Lisboa. Estes tipos de solos por norma são pouco permeáveis, o que restringe a sua drenagem.

Segundo Oliveira e Jucá (2004), o mecanismo de transporte de metais nos solos naturais não é apenas determinado pela condutividade hidráulica. Este transporte pode ser facilitado pela presença de microorganismos e substâncias orgânicas capazes de reter os metais tóxicos. Analisando os resultados de matéria orgânica nos solos obtidos nos locais amostrados da cidade de Lisboa, para 2004 e 2011, verifica-se um aumento no teor de matéria orgânica, podendo favorecer o crescimento de microorganismos e, desta forma, potenciar também o transporte de metais tóxicos pela acção dos mesmos. Estes autores também concluíram que o transporte de metais tóxicos nos solos não é predominantemente difusivo, mas sim advectivo-disperso, isto é, feito na horizontal de forma dispersiva.

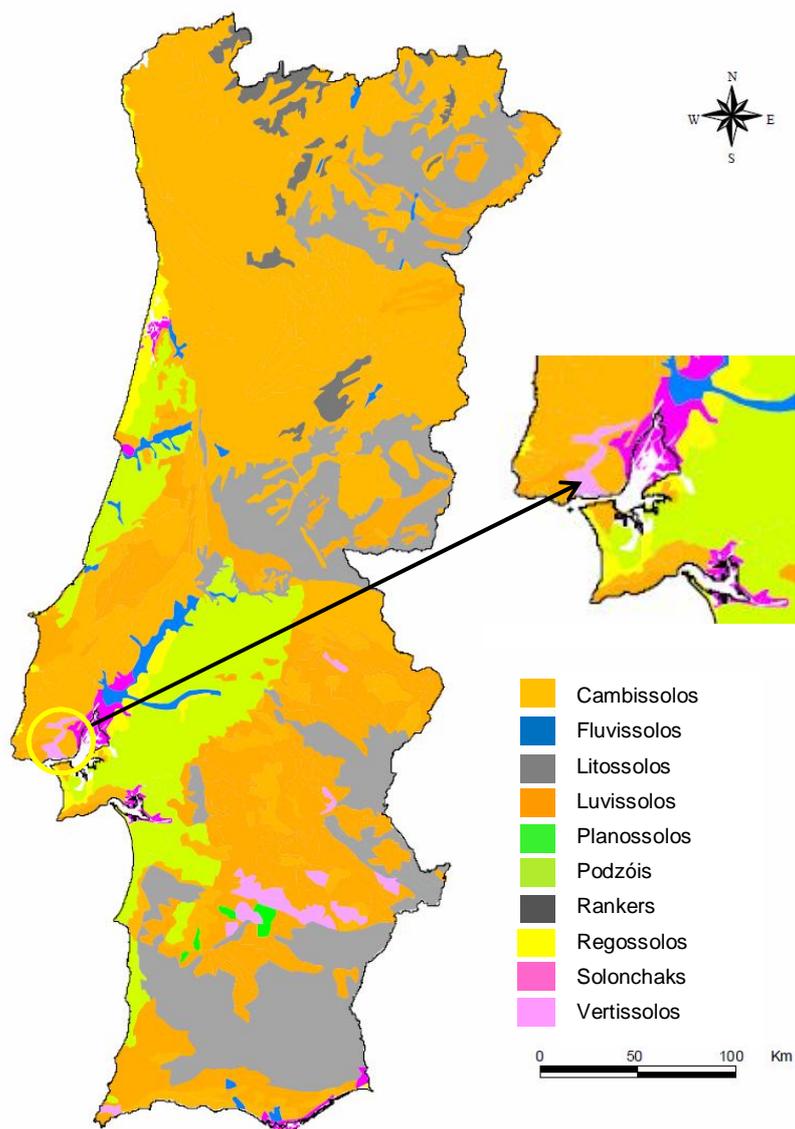


Figura 5.6 – Mapa do tipo de solos em Portugal segundo a FAO (adaptado de Pereira *et al.*, 2008).

5.2.2. Folhas de choupo

5.2.2.1. Teor de humidade nas folhas de choupo

Na tabela 5.6 pode visualizar-se a humidade nas folhas de choupo existente em cada local amostrado.

Observa-se que o teor de humidade presente nas folhas de choupo é praticamente idêntico em todos os locais amostrados, sendo o valor aproximado de 40 %, com excepção das folhas de choupo de Belém que apresentaram um teor muito superior, de aproximadamente 76 %.

Tabela 5.6 – Percentagem de humidade nas folhas de choupo.

Locais amostrados	Humidade (%)
Marquês de Pombal	39.4
Calçada de Carriche	39.6
2ª Circular	41.6
Belém	75.9
Monsanto	40.9
Cabo Ruivo	42.4
Mira	45.8

Como foi referido no subcapítulo 4.3.2., o processo de secagem evita a decomposição das folhas durante o armazenamento e garante valores de peso constantes (Markert, 1995). Evita também a diluição da solução final, obtida por digestão ácida.

5.2.3. Águas da chuva

5.2.3.1. Grau de acidez ou alcalinidade das águas da chuva

Na figura 5.7 pode observar-se a variação do pH das águas da chuva com o tempo (min) e o respectivo desvio padrão associado a cada leitura. O registo foi feito durante as duas primeiras horas, imediatamente a seguir à recolha.

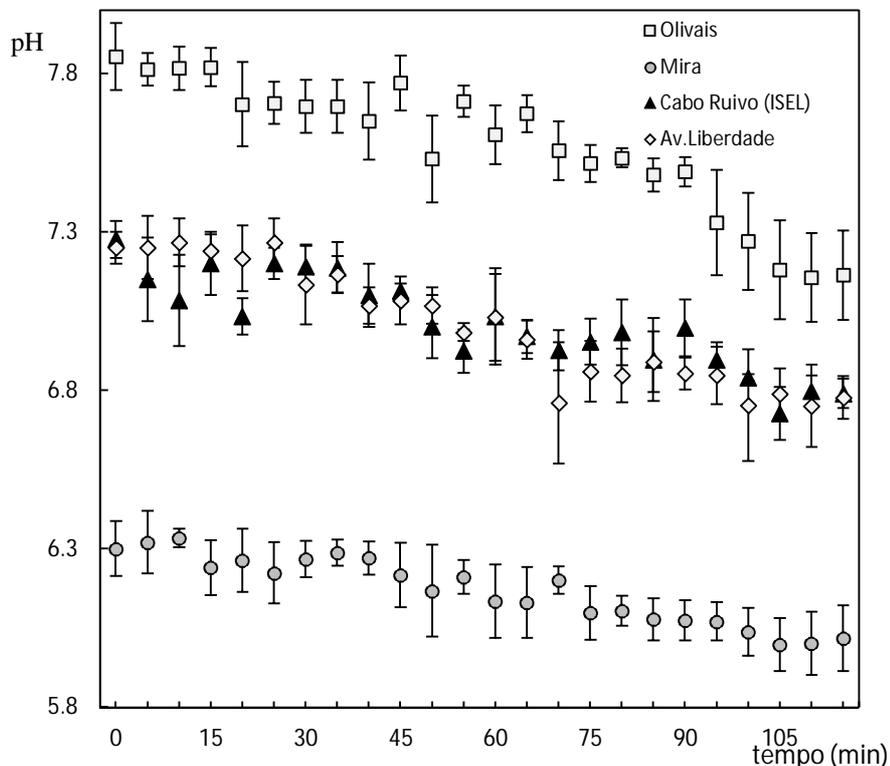


Figura 5.7 – Variação do pH das águas da chuva com o tempo e respectivos desvios padrão.

Na figura 5.8 verifica-se uma ligeira tendência de diminuição do pH das águas da chuva ao longo do tempo, nos vários locais amostrados.

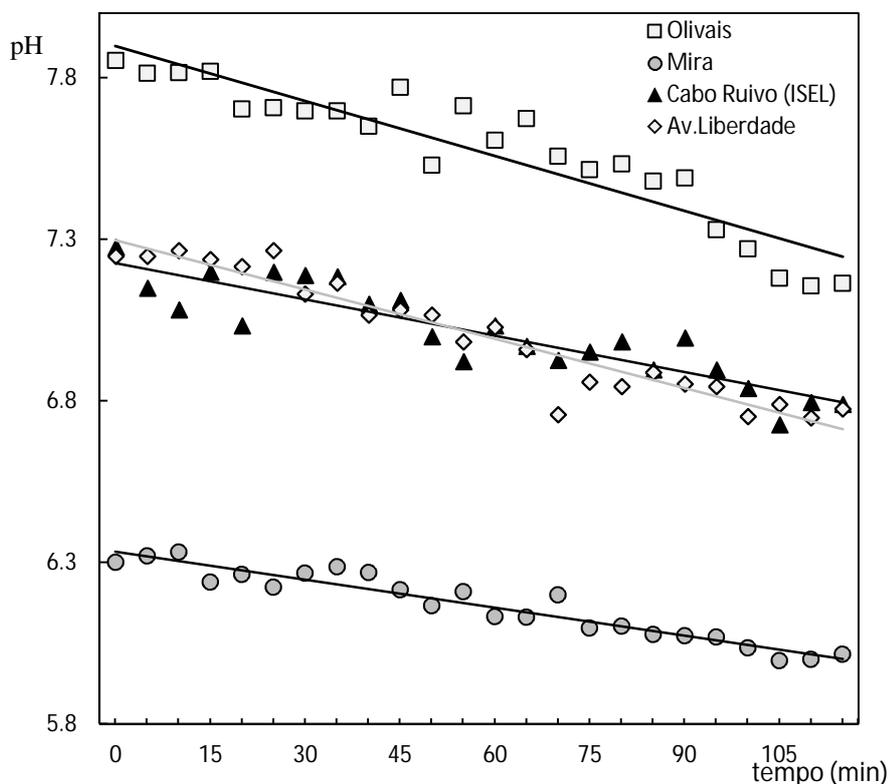
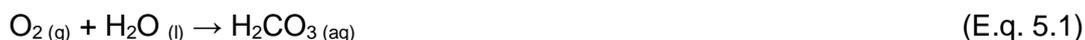


Figura 5.8 – Variação, no tempo, do pH das águas da chuva e respectiva linha de tendência.

As águas da chuva foram recolhidas directamente enquanto chovia não tendo passado por qualquer superfície que possa ter alterado o seu pH.

Segundo Martins (2008) e Galloway *et al.* (1995) o limite inferior de pH para as águas da chuva, acidificadas por substâncias de origem natural, é de 5.0, abaixo deste valor a contribuição é de origem antropogénica. Assim pode concluir-se que as águas da chuva, em Lisboa, tem uma predominância neutra com ligeira tendência para alguma acidez, com origem unicamente em substâncias naturais, como por exemplo o CO₂, uma vez que o pH nunca esteve abaixo de 5.0, tendo estabilizado entre 6.8 e 7.0, com excepção da zona dos Olivais que esteve acima de 7.0. Em Mira a chuva é ligeiramente mais ácida tendo o seu pH estabilizado a um valor de 6.1.

Quando o dióxido de carbono presente na atmosfera dissolve-se na água, ocorre a formação do ácido carbónico (H₂CO₃), e portanto o pH da água da chuva em equilíbrio com o CO₂ atmosférico tem tendência a descer a valores até 5.6. As equações 5.1, 5.2 e 5.3 mostram a formação e dissociação do ácido carbónico.





5.2.3.2. Condutividade eléctrica das águas da chuva

Na tabela 5.7 apresentam-se os valores médios de condutividade das águas da chuva amostradas e os respectivos desvios padrão.

Tabela 5.7 – Condutividade eléctrica média, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e respectivos desvios padrão associados nas amostras de águas da chuva.

Locais	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<i>s</i>
Av. Liberdade	184.3	0.7
Cabo Ruivo	50.0	1.0
Olivais	23.7	0.4
Mira (Cavadas)	13.4	0.2

Na figura 5.9 apresenta-se o gráfico da comparação dos valores de condutividade das águas da chuva amostradas nos vários locais da cidade de Lisboa. De referir que a água da chuva que apresentou valor de condutividade mais elevado foi a recolhida na Av. da Liberdade e o mais baixo em Mira (Cavadas).

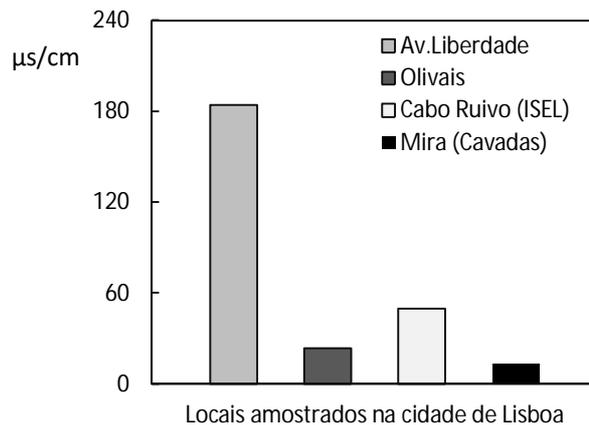


Figura 5.9 – Condutividade eléctrica das águas da chuva nos diferentes locais amostrados.

Através da análise do gráfico da figura 5.9, conclui-se que, a água da chuva recolhida na Avenida da Liberdade será a quimicamente menos pura, uma vez que apresenta valores de condutividade muito elevados quando comparado com a água da

chuva recolhida em Mira. Este facto é indicativo de um teor elevado em espécies iónicas, como o sódio, potássio, cálcio, magnésio entre outras e também das substâncias poluentes presentes na camada de atmosfera atravessada pelas chuvas até aos solos.

5.3. Quantificação de metais tóxicos nas folhas de choupo na cidade de Lisboa entre os anos de 2003 e 2011

5.3.1. Quantificação do teor de chumbo

No gráfico da figura 5.10 apresentam-se os teores de chumbo encontrados nas folhas de choupo da cidade de Lisboa, e do local de fundo, Mira/Cavadas, ao longo dos anos de amostragem.

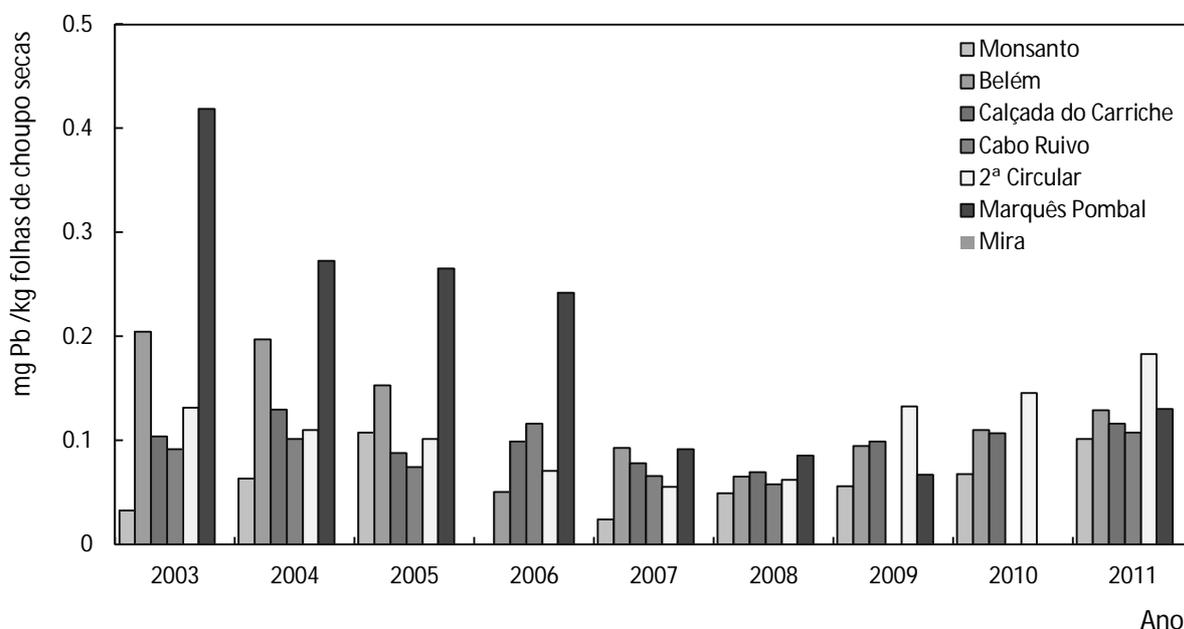


Figura 5.10 – Teor de chumbo nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Os resultados dos valores médios do teor de chumbo nas folhas de choupo, durante um período de 9 anos (2003 a 2011) resumem-se na tabela 5.8 com a respectiva incerteza expandida.

O teor de chumbo nas folhas de choupo amostradas variou entre um valor mínimo, em Monsanto, no ano de 2007, de 0,024 mg Pb/kg matéria seca e um valor máximo, no ano de 2003, no Marquês de Pombal, de 0,419 mg Pb/kg matéria seca. Relativamente ao local de fundo, Mira, não foi detectado chumbo nas amostras.

Tabela 5.8 – Teor de chumbo, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($k=2$, n.c. ~ 95 %).

Conc. $\pm U$							
mg de Pb por kg de folhas de choupo (secas)							
Ano	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	0.131±0.010	0.205±0.009	0.104±0.010	0.419±0.010	0.091±0.011	0.033±0.012	-
2004	0.110±0.010	0.197±0.009	0.130±0.010	0.273±0.009	0.101±0.010	0.064±0.011	-
2005	0.101±0.010	0.153±0.010	0.088±0.011	0.265±0.009	0.075±0.011	0.108±0.010	-
2006	0.071±0.011	0.050±0.011	0.099±0.011	0.242±0.009	0.116±0.010	-	-
2007	0.055±0.011	0.093±0.011	0.078±0.011	0.092±0.011	0.066±0.011	0.024±0.012	-
2008	0.062±0.011	0.065±0.011	0.069±0.011	0.086±0.011	0.058±0.011	0.049±0.011	-
2009	0.133±0.010	0.095±0.011	0.099±0.011	0.067±0.011	-	0.056±0.011	-
2010	0.146±0.010	0.110±0.010	0.107±0.010	-	-	0.068±0.011	-
2011	0.183±0.010	0.129±0.010	0.116±0.010	0.130±0.010	0.108±0.011	0.101±0.010	n.d

Por análise da tabela 5.8 verifica-se que os locais na cidade de Lisboa onde existe maior concentração de chumbo são a 2ª Circular e o Marquês de Pombal. Monsanto e Cabo Ruivo são os locais onde o teor é menos elevado.

Como já foi referido no subcapítulo 1.4.2. as folhas de choupo renovam todos os anos dando a indicação do teor do metal correspondente a esse ano. Segundo Kabata-Pendias (2011) o chumbo não é facilmente transportado para partes das plantas acima do solo. Desta forma, conclui-se que a contribuição do chumbo é anual e que o teor encontrado nas folhas do choupo tem origem antropogénica proveniente do ar contaminado. No estudo de Queirolo *et al* (2000), os autores referem que a absorção do chumbo por parte da planta através do solo é favorecida em condições de pH inferiores a 6.7 e teor em matéria orgânica inferior a 0.8 %. Uma vez que os solos de Lisboa apresentam pH entre 7.0 e 7.8 e teores de matéria orgânica muito superiores a 0.8 %, não estão estabelecidas as condições favoráveis à absorção de chumbo do solo por parte da planta.

Ao comparar os locais com densidade de tráfego automóvel elevada, como a 2ª Circular, Marquês de Pombal, Calçada de Carriche e Belém, com os locais de fundo (Monsanto e Mira) de menor tráfego automóvel, verifica-se que os teores de chumbo nos locais de fundo são muito mais baixos ou inexistentes. Uma vez que em Lisboa é quase inexistente a presença de indústria, pode concluir-se que a principal fonte de poluição por este metal é o tráfego automóvel.

Pode ainda referir-se que os teores de chumbo encontrados nesta espécie bioindicadora baixaram de modo significativo nos anos seguintes à abolição da gasolina com chumbo no mercado (1999), indicando assim menor presença no ar. Contudo, nos anos de 2010 e 2011 houve um ligeiro aumento, não sendo significativo ao comparar com a diminuição ocorrida nos anos transactos.

No gráfico da figura 5.11, estão representados os teores de chumbo no Marquês de Pombal ao longo de 14 anos de análise. Da análise do gráfico pode-se confirmar o referido no parágrafo anterior.

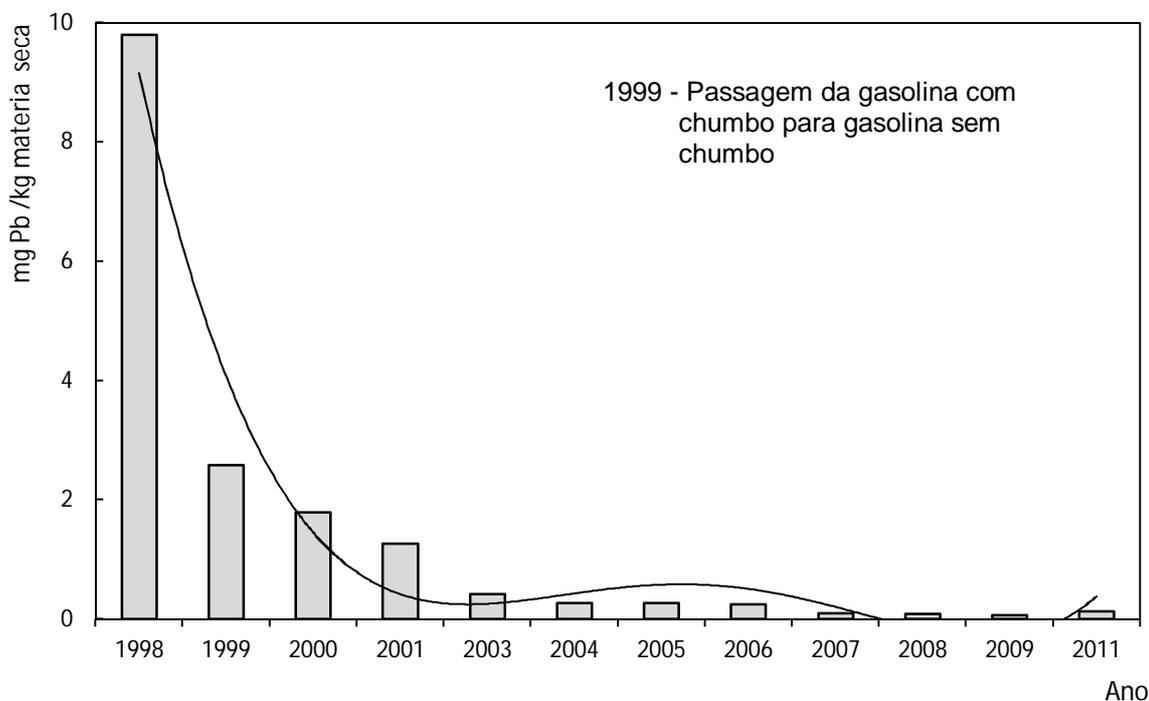


Figura 5.11 – Teor de chumbo nas folhas de choupo, na zona do Marquês de Pombal, entre os anos de 1998 e 2011.

Segundo a OMS, através do comité de código Alimentar, o limite para o chumbo em vegetais varia entre 0.1 e 0.3 mg/kg. Apesar de não se poder comparar directamente os valores, uma vez que não se trata de um alimento, os valores encontrados em 2011 nas folhas de choupo estão abaixo do recomendado pela OMS/código alimentar.

Segundo o regulamento da comissão Europeia nº 1881, secção 3, de 19 de Dezembro de 2006, o limite máximo em vegetais é de 0.3 mg/kg de peso húmido. Convertendo o maior teor de chumbo encontrado em mg Pb por kg matéria fresca obtém-se um valor de 0.007 mg/kg matéria fresca, valor muito abaixo do permitido em vegetais segundo o regulamento.

Stankovic *et al* (2009) determinaram teores de chumbo, em folhas de árvores da espécie *Paulownia elongata*, entre 0.9 e 3.2 mg/kg. Os resultados obtidos foram atribuídos à poluição do ar urbano e ao aumento de áreas suburbanas. Segundo aqueles autores, o aparecimento deste metal é uma consequência directa da queima do combustível. Comparando estes valores com os teores de chumbo determinados nas folhas de choupo, verifica-se que estes são cerca de 100 vezes menores, indicando níveis de poluição do ar, muito inferiores.

5.3.2. Quantificação do teor de cádmio

Na figura 5.12 representam-se os teores médios de cádmio encontrados nas folhas de choupo da cidade de Lisboa e no local de fundo (Mira).

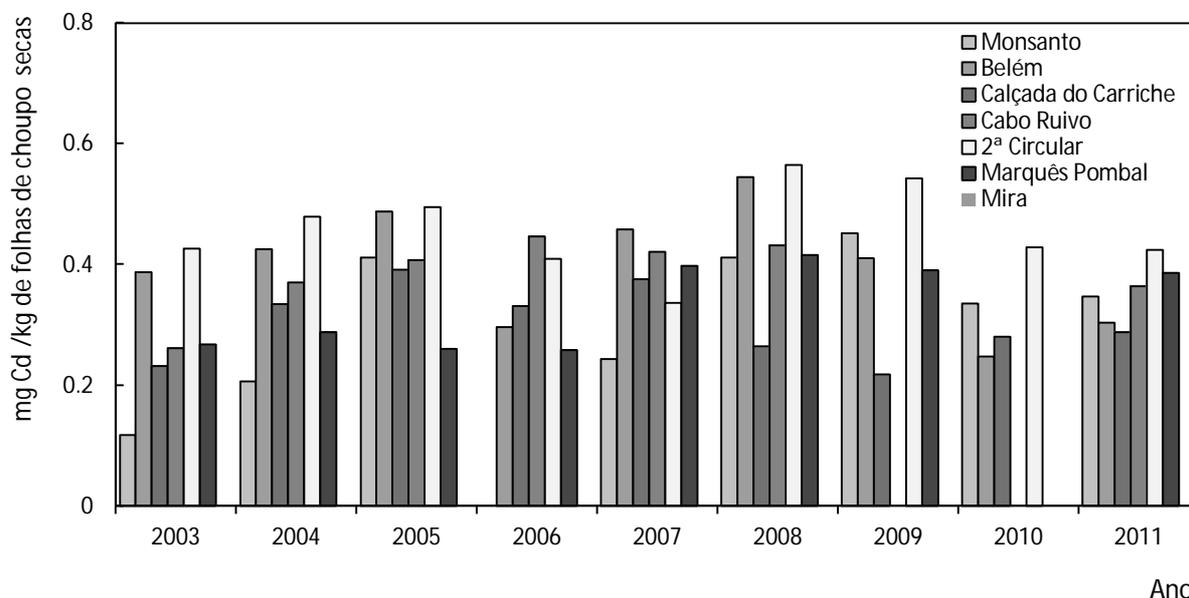


Figura 5.12 – Teor de cádmio nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Os resultados do estudo do teor de cádmio, com a respectiva incerteza expandida, nas folhas de choupo entre 2003 e 2011, resumem-se na tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Teor de cádmio, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).

Ano	Conc. $\pm U$ mg de Cd por kg de folhas de choupo (secas)						
	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	0.427 \pm 0.017	0.387 \pm 0.016	0.232 \pm 0.016	0.268 \pm 0.015	0.261 \pm 0.015	0.118 \pm 0.018	-
2004	0.479 \pm 0.018	0.425 \pm 0.017	0.334 \pm 0.015	0.288 \pm 0.015	0.371 \pm 0.016	0.207 \pm 0.016	-
2005	0.495 \pm 0.018	0.488 \pm 0.018	0.392 \pm 0.016	0.260 \pm 0.015	0.407 \pm 0.016	0.411 \pm 0.016	-
2006	0.410 \pm 0.016	0.296 \pm 0.015	0.331 \pm 0.015	0.259 \pm 0.015	0.447 \pm 0.017	-	-
2007	0.337 \pm 0.016	0.458 \pm 0.017	0.376 \pm 0.016	0.398 \pm 0.016	0.422 \pm 0.017	0.244 \pm 0.016	-
2008	0.565 \pm 0.031	0.545 \pm 0.031	0.264 \pm 0.015	0.415 \pm 0.016	0.431 \pm 0.016	0.412 \pm 0.016	-
2009	0.543 \pm 0.031	0.411 \pm 0.016	0.218 \pm 0.016	0.391 \pm 0.016	-	0.452 \pm 0.017	-
2010	0.429 \pm 0.017	0.248 \pm 0.016	0.280 \pm 0.015	-	-	0.335 \pm 0.015	-
2011	0.424 \pm 0.017	0.304 \pm 0.015	0.288 \pm 0.015	0.386 \pm 0.016	0.364 \pm 0.016	0.347 \pm 0.016	< LQ

Como se pode verificar o teor de cádmio nas folhas estudadas variou entre um valor mínimo, em Monsanto, no ano de 2003, de 0.118 mg Cd/kg matéria seca e um valor

máximo, no ano de 2008, na 2ª Circular, de 0.564 mg Cd/kg matéria seca. Em Mira, o teor de cádmio encontrado foi abaixo do limite de quantificação.

O teor de cádmio mantém-se, na sua maioria, constante ao longo dos anos de análise, verificando-se oscilações apenas entre os valores extremos que rondam os 60 %.

Como foi dito no subcapítulo 1.2.2.2, o cádmio é dos elementos com maior mobilidade no solo, sendo por essa razão facilmente bioacumulado pelas plantas.

Bizarro *et al* (2008) indicam, no seu estudo, que nos fertilizantes fosfatados os teores de cádmio podem variar entre 0.67 a 42.93 mg/kg. Uma vez que os dois locais de amostragem de teor mais elevado eram zonas ajardinadas, possivelmente com solos adubados e fertilizados, é provável que a principal fonte de contaminação seja o uso de fertilizantes fosfatados.

A OMS estabelece limites para o cádmio em vegetais que variam entre 0.05 e 0.2 mg/kg, enquanto no regulamento da EU (nº 1881, secção 3, de 19 de Dezembro de 2006) o limite máximo é fixado em 0.2 mg/kg de peso húmido.

Convertendo o teor mais elevado de cádmio encontrado nas folhas de choupo, obteve-se um valor de 0.23 mg Cd/kg matéria fresca, valor ligeiramente acima do permitido em vegetais.

Nos estudos anteriormente referidos Kabata-Pendias (2011) encontrou teores entre 0.03 e 0.66 mg Cd/kg na matéria seca e Stankovic *et al*. (2009) determinaram teores de cádmio entre 0.03 e 0.08 mg/kg. Estes teores estão bastante abaixo dos encontrados na cidade de Lisboa.

5.3.3. Quantificação do teor de níquel

Na figura 5.13 mostram-se os teores médios de níquel encontrados nas folhas de choupo da cidade de Lisboa e em Mira.

Os resultados do teor de níquel nas folhas de choupo, com a respectiva incerteza expandida, entre os anos de 2003 e 2011, resumem-se na tabela 5.10 com a respectiva incerteza expandida.

O teor de níquel detectado, na cidade de Lisboa, variou entre um valor mínimo, em Monsanto, no ano de 2003, de 0.351 mg Ni/kg matéria seca e um valor máximo, no ano de 2008, no Marquês de Pombal, de 2.088 mg Ni/kg matéria seca. Relativamente ao local de fundo, Mira, não foi detectado níquel nas amostras.

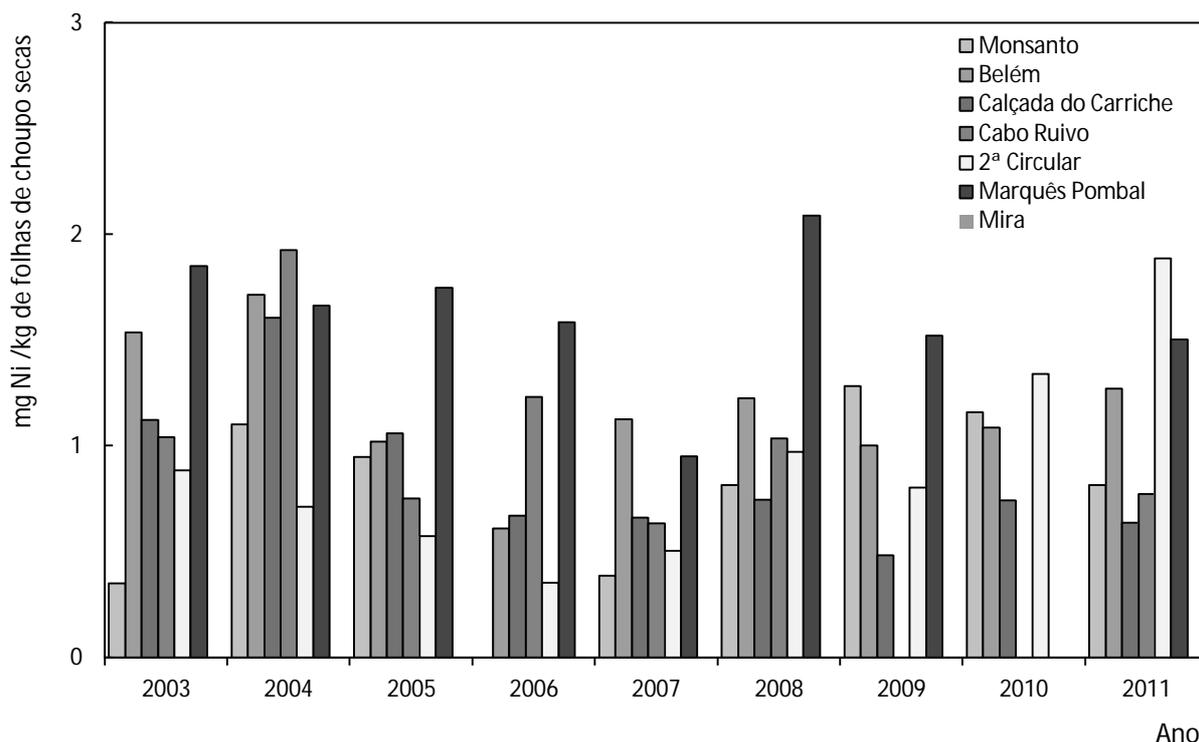


Figura 5.13 – Teor de níquel nas folhas de choupou entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Tabela 5.10 – Teor de níquel, determinado por GFAAS, nas folhas de choupou entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.-95 %).

Conc. ± U							
mg Ni por kg de folhas de choupou (secas)							
Ano	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	0.886±0.125	1.538±0.116	1.122±0.119	1.850±0.248	1.041±0.121	0.351±0.147	-
2004	0.712±0.131	1.714±0.118	1.606±0.117	1.664±0.117	1.925±0.122	1.103±0.120	-
2005	0.576±0.136	1.022±0.121	1.060±0.121	1.749±0.118	0.751±0.130	0.950±0.123	-
2006	0.354±0.147	0.612±0.135	0.672±0.132	1.585±0.116	1.232±0.118	-	-
2007	0.504±0.139	1.125±0.119	0.661±0.133	0.951±0.123	0.636±0.134	0.386±0.145	-
2008	0.972±0.123	1.225±0.118	0.747±0.130	2.088±0.127	1.035±0.122	0.814±0.130	-
2009	0.804±0.128	1.004±0.122	0.483±0.140	1.520±0.116	-	1.282±0.117	-
2010	1.339±0.116	1.086±0.120	0.743±0.130	-	-	1.160±0.119	-
2011	1.885±0.121	1.272±0.117	0.637±0.134	1.504±0.116	0.775±0.129	0.815±0.127	n.d

Ao analisar os valores encontrados, pode concluir-se que o teor de níquel foi sofrendo variações ao longo dos anos, aumentando no último ano de análise (2011) na 2ª Circular e em Belém e diminuindo ligeiramente nos restantes locais, com o valor mais baixo na Calçada de Carriche. Estes valores são muito inferiores aos reportados por Stankovic et al., (2009), que variaram entre 2.8 e 6.6 mg/kg.

O teor de níquel encontrado nas folhas de choupo da cidade de Lisboa poderá ter origem antropogénica, uma vez que o níquel é um micronutriente utilizado em fertilizantes, podendo a sua concentração chegar a valores de 300 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011).

Um outro problema que pode estar na origem de uma maior poluição por níquel e outros metais tóxicos (Pb, Cd e Cr) nos locais analisados é a existência de perfis de tráfego designados por "Stop and Go" (Silva, 2006). Este tipo de perfil leva os veículos a apresentarem níveis de exigências, térmicas e mecânicas, mais elevados, contribuindo para uma maior libertação de metais tóxicos para o meio ambiente.

5.3.4. Quantificação do teor de crómio

Na figura 5.14 apresentam-se os teores médios de crómio encontrados nas folhas de choupo na cidade de Lisboa e no local de fundo.

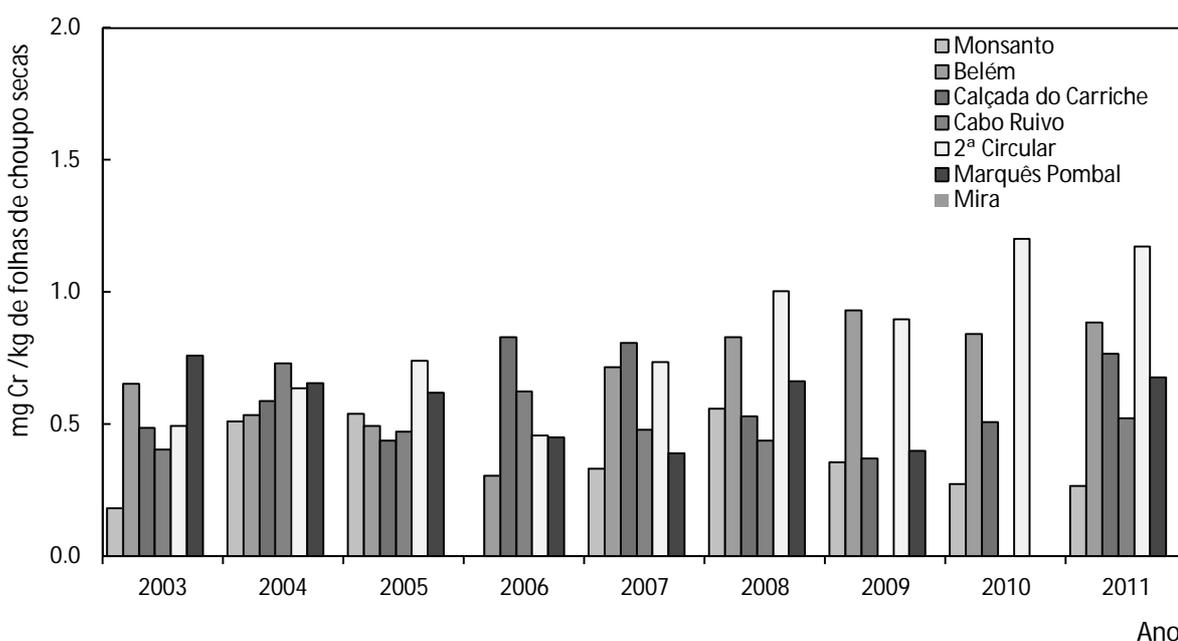


Figura 5.14 – Teor de crómio nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Na tabela 5.11 resumem-se os resultados do teor de crómio nas folhas de choupo, nos anos de 2003 a 2011, com a respectiva incerteza expandida.

O teor de crómio apresentou um valor mínimo, em Monsanto, no ano de 2003, de 0.183 mg Cr/kg matéria seca e um máximo, em 2010, na 2ª Circular, de 1.2 mg Cr/kg matéria seca. Em Mira, não foi detectado crómio nas amostras.

Tabela 5.11 – Teor de crómio, determinado por GFAAS, nas folhas de choupo entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).

Conc. $\pm U$							
mg Cr por kg de folhas de choupo (secas)							
Ano	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	0.495 \pm 0.039	0.654 \pm 0.038	0.487 \pm 0.039	0.761 \pm 0.037	0.404 \pm 0.041	0.183 \pm 0.045	-
2004	0.635 \pm 0.038	0.535 \pm 0.039	0.589 \pm 0.038	0.657 \pm 0.038	0.731 \pm 0.037	0.511 \pm 0.039	-
2005	0.741 \pm 0.037	0.495 \pm 0.039	0.439 \pm 0.040	0.621 \pm 0.038	0.473 \pm 0.039	0.539 \pm 0.039	-
2006	0.459 \pm 0.040	0.305 \pm 0.043	0.831 \pm 0.037	0.451 \pm 0.040	0.625 \pm 0.038	-	-
2007	0.735 \pm 0.037	0.717 \pm 0.037	0.809 \pm 0.037	0.389 \pm 0.041	0.478 \pm 0.039	0.333 \pm 0.042	-
2008	1.003 \pm 0.039	0.829 \pm 0.037	0.531 \pm 0.039	0.663 \pm 0.038	0.438 \pm 0.040	0.559 \pm 0.038	-
2009	0.897 \pm 0.038	0.931 \pm 0.038	0.371 \pm 0.041	0.399 \pm 0.041	-	0.357 \pm 0.041	-
2010	1.201 \pm 0.042	0.841 \pm 0.038	0.509 \pm 0.039	-	-	0.275 \pm 0.043	-
2011	1.173 \pm 0.042	0.885 \pm 0.038	0.767 \pm 0.037	0.677 \pm 0.037	0.522 \pm 0.039	0.267 \pm 0.043	n.d

Ao avaliar os 9 anos de estudo contínuo na cidade de Lisboa, verifica-se, nos locais com elevada densidade de tráfego automóvel, que na 2C o teor de crómio aumentou em todo o período em análise, em Belém diminuiu entre 2003 e 2006 aumentando depois até 2011, na CC aumentou até 2007, diminuindo depois até 2010 e apresentou um ligeiro aumento o último ano, no MP diminuiu até 2007 e em CR e MP depois de um aumento de 2003 para 2004 a tendência foi para diminuir. Ao comparar os vários locais amostrados, conclui-se que, a 2ª Circular desde 2008 apresentou o teor de cádmio nas folhas de choupo mais elevado e Monsanto o menos elevado. Em Belém os valores baixaram até 2006, voltando depois a subir tendo estabilizado desde 2008. Em nenhum dos locais se verifica uma tendência de aumento ou diminuição ao longo do período em estudo.

Segundo Kabata-Pendias (2011), uma das possíveis fontes de contaminação do ar e, por consequência, das folhas de choupo é o desgaste das pastilhas de travão de veículos pesados, e, consequente, emissão desse elemento para o ar atmosférico. Os discos de travão são outro componente que favorece a libertação de crómio para o meio ambiente, uma vez que são fabricados em aço inoxidável, sendo este uma liga maioritariamente de ferro e crómio. O desgaste dos discos poderá libertar pequenas partículas metálicas para o ar, contaminando-o.

Os teores de crómio determinados por Stankovic *et al.* (2009) entre 1.15 e 4.7 mg/kg são muito superiores dos determinados nas folhas de choupo da cidade de Lisboa.

5.3.5. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de folhas de choupo

No gráfico da figura 5.15 estão representadas as contribuições das várias componentes de incerteza (X_i) (mencionadas no diagrama de *Ishikawa* simplificado, figura A.2.4 do anexo 2) para a incerteza combinada associada aos teores encontrados para uma amostra de folhas de choupo da Calçada de Carriche, referente à análise de crómio no ano de 2003. A contribuição da incerteza da interpolação é muito superior às restantes contribuições com uma percentagem superior a 95 %. Pode dizer-se que a incerteza combinada é estatisticamente equivalente à incerteza da interpolação (S_x). A contribuição da incerteza do material de vidro, associado à operação de diluição, foi a segunda maior contribuição, não chegando aos 3 % de contribuição.

Como o processo de preparação das amostras de folhas de choupo, para a análise por GFAAS, é idêntica para todos os metais, locais e anos, as componentes de incertezas são as mesmas em todas as amostras. De acordo com a figura 5.15 pode concluir-se que a principal contribuição para a incerteza combinada relativa à concentração da amostra ($u_c(c_{amostra})$) resulta da incerteza da interpolação na curva de calibração, podendo até considerar-se como negligenciáveis as contribuições das restantes variáveis (X_i) para o cálculo da incerteza combinada associada ao teor das amostras.

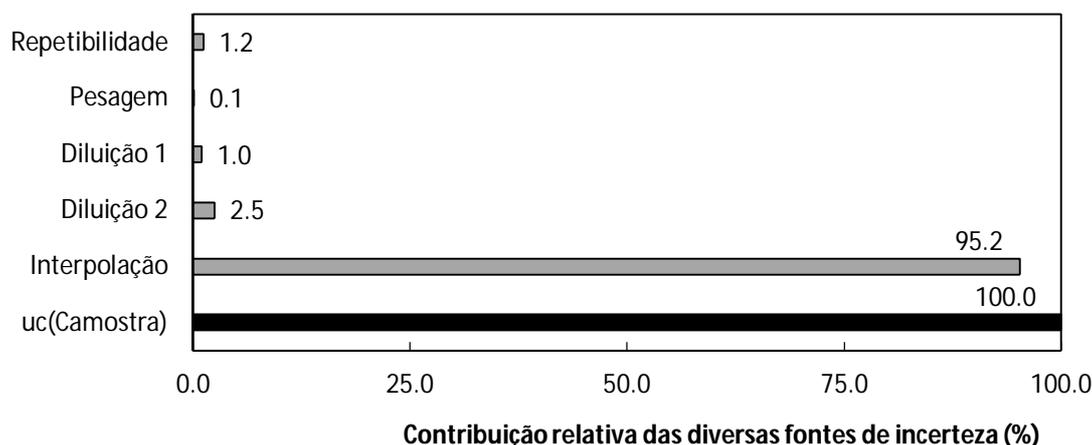


Figura 5.15 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de crómio nas amostras de folhas de choupo.

A informação que consta na figura 5.15 diz respeito a uma amostra de folhas de choupo da Calçada de Carriche, na análise de crómio por GFAAS referente ao ano de

amostragem de 2003. As restantes amostras analisadas, para os vários metais em estudo, mostraram uma tendência idêntica.

De acordo com os resultados que se mostram nas tabelas 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 é possível verificar que a incerteza estimada para cada metal estudado é semelhante em todas as amostras, independentemente dos diferentes teores de metais obtidos para as folhas de choupo. Este facto pode ser explicado uma vez que, com já foi referido, a maior contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para o cálculo da incerteza combinada vem da interpolação na curva de calibração. Por sua vez os intervalos de confiança e as bandas de dispersão das rectas de calibração utilizadas para cada metal apresentam uma amplitude semelhante em todo o intervalo de concentrações das soluções padrão. Desta forma, independentemente da “zona” da curva de calibração utilizada para efectuar uma interpolação, a incerteza associada apresentou sempre valores muito próximos. Como exemplo do que foi dito podemos ver recta de calibração, utilizada na quantificação do teor de chumbo presente nas folhas de choupo, com os seus respectivos intervalos de confiança e bandas de dispersão na figura 4.24 no subcapítulo 4.3.5. As rectas de calibração para a análise dos restantes metais em estudo nas folhas de choupo mostraram uma tendência idêntica.

5.4. Quantificação de metais tóxicos nos solos na cidade de Lisboa entre os anos de 2003 e 2011

5.4.1. Quantificação do teor de chumbo

Depois de efectuadas as calibrações para o chumbo, procedeu-se à análise, por GFAAS, das amostras de solos. Os resultados do teor de chumbo presente nos solos, entre os anos de 2003 e 2011, resumem-se na tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Teor de chumbo, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida ($K=2$, n.c.~95 %).

Ano	Conc. $\pm U$ mg Pb por kg de solo (seco)						
	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	1.66 \pm 0.13	3.15 \pm 0.12	2.32 \pm 0.12	4.77 \pm 0.25	1.87 \pm 0.06	0.55 \pm 0.07	-
2004	5.06 \pm 0.14	4.98 \pm 0.14	5.19 \pm 0.14	5.56 \pm 0.24	6.91 \pm 0.24	1.86 \pm 0.06	-
2005	5.50 \pm 0.24	4.70 \pm 0.25	5.87 \pm 0.24	5.50 \pm 0.24	6.97 \pm 0.24	1.74 \pm 0.06	-
2006	5.49 \pm 0.24	6.46 \pm 0.24	6.19 \pm 0.24	6.50 \pm 0.24	6.95 \pm 0.24	2.55 \pm 0.12	-
2007	5.18 \pm 0.24	6.50 \pm 0.24	5.93 \pm 0.24	6.25 \pm 0.24	7.06 \pm 0.24	2.34 \pm 0.12	-
2008	7.01 \pm 0.24	6.14 \pm 0.24	7.13 \pm 0.24	7.76 \pm 0.24	6.92 \pm 0.24	2.49 \pm 0.12	-
2009	7.08 \pm 0.24	6.30 \pm 0.24	7.19 \pm 0.24	8.27 \pm 0.26	7.37 \pm 0.25	2.61 \pm 0.12	-
2010	8.39 \pm 0.26	6.03 \pm 0.24	7.10 \pm 0.24	8.40 \pm 0.26	7.28 \pm 0.24	3.39 \pm 0.12	-
2011	11.96 \pm 0.45	9.41 \pm 0.46	12.16 \pm 0.44	9.12 \pm 0.46	7.09 \pm 0.48	1.25 \pm 0.21	0.14 \pm 0.01

Ao analisar a figura 5.16 e a tabela 5.12, pode verificar-se que o teor de chumbo, nos solos da cidade de Lisboa, variou entre um valor mínimo, em Monsanto, no ano de 2003, de 0.55 mg Pb /kg matéria seca e um valor máximo, no ano de 2011, na Calçada de Carriche, de 12.16 mg Pb/kg matéria seca. Em Mira, foi detectado um valor 0.14 mg Pb/kg matéria seca, cerca de 100 vezes menor do que o máximo encontrado na cidade de Lisboa.

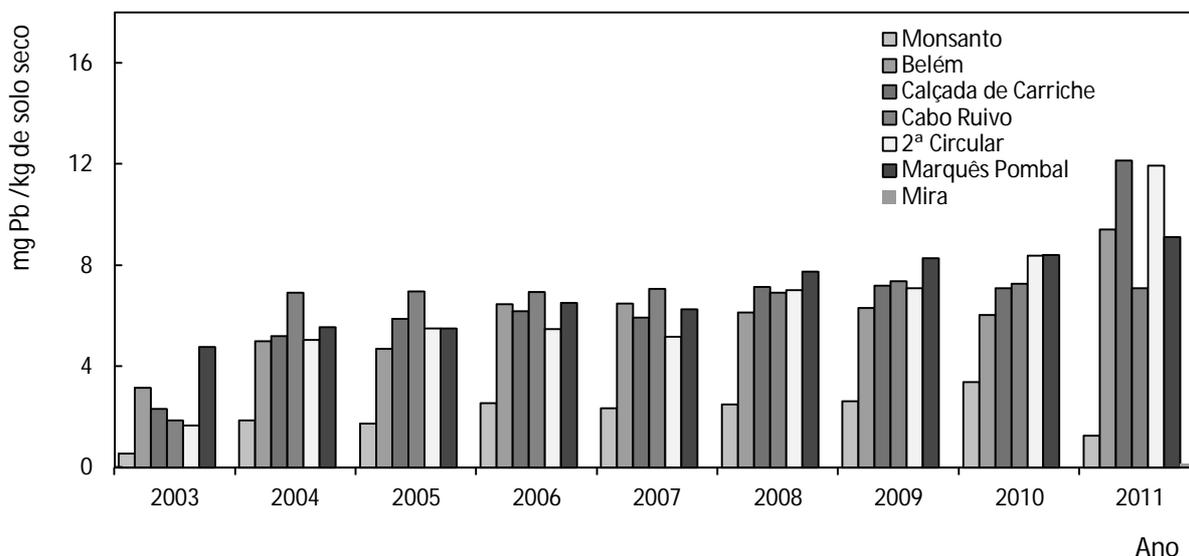


Figura 5.16 – Teor de chumbo nos solos, entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Zeachmeister *at al.*, (2005) referem que a emissão deste metal para a atmosfera e sua acumulação nos solos é proveniente do sistema de travões e do desgaste da carroçaria dos veículos motorizados.

O facto da designada “gasolina sem chumbo” ainda conter uma percentagem diminuta deste elemento, originada pela sua presença no crude, pode contribuir para a acumulação deste elemento no solo ao longo dos vários anos.

Outro factor que pode contribuir para a acumulação de chumbo nos solos é a utilização do uso de fertilizantes fosfatados. O teor de chumbo neste tipo de fertilizantes pode variar entre 7 e 225 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011).

Os locais com maior densidade de tráfego automóvel são os que apresentam teores mais elevados de chumbo no solo, comprovando desta forma que a sua acumulação está relacionada com o elevado tráfego automóvel. Os locais mais contaminados foram a 2ª Circular e a Calçada de Carriche. Em Monsanto (local de fundo na cidade de Lisboa) o teor de chumbo é mais baixo uma vez que o tráfego automóvel também é menor.

Apesar do Decreto-Lei nº 118, de 21 de Junho de 2006, estabelecer os valores limite de concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas e nas lamas para

utilização na agricultura em mg por kg de matéria seca, utilizou-se o mesmo como referência por inexistência, a nível nacional, de qualquer legislação relativa ao teor de metais tóxicos nos solos. Segundo o referido Decreto-Lei o valor limite de chumbo para um solo com $\text{pH} \leq 7$ é de 300 mg/kg de matéria seca e para $\text{pH} > 7$ é de 450 mg/kg matéria seca. Como o pH dos solos analisados se situa entre 7 e 7.8, o valor limite tem de se situar entre estes valores. Pode concluir-se que os teores encontrados nos solos de Lisboa estão muito abaixo dos referidos no DL nº 118.

O teor médio de chumbo num solo dito “natural”, situa-se entre 10 e 67 mg/kg (Pais e Benton, 1997, Pereira *et al.*, 2008). Pode então concluir-se que o teor máximo encontrado nos solos de Lisboa (12.16 mg/kg matéria seca) está dentro desse intervalo. Já para Rocha *et al* (2011), que determinaram os teores de chumbo em solo Português, um solo não contaminado apresenta um teor médio de chumbo de 31 mg/kg matéria seca e um solo contaminado industrialmente apresenta um teor médio de 11.5 g Pb/kg matéria seca.

Os resultados obtidos, para os solos de Lisboa, demonstram que, apesar dos teores de chumbo se encontrarem dentro da média para um solo considerado natural, na maioria dos locais analisados o nível de chumbo tem vindo a aumentar, figura 5.16, reflectindo a sua acumulação nos solos. Como já foi referido no subcapítulo 5.2.1, a principal fonte de poluição é o tráfego automóvel, uma vez que em Lisboa são quase inexistentes polos industriais. A acumulação de chumbo nos solos por longos períodos de tempo, essencialmente em áreas urbanas, é comprovada pelo estudo de Datko-Williams *et al.*, (2014).

5.4.2. Quantificação do teor de cádmio

Por análise do gráfico da figura 5.17 e da tabela 5.13, é possível observar que o teor mínimo de cádmio nos solos analisados ocorreu em Monsanto no ano de 2011 (0.11 mg Cd/kg matéria), e o máximo no Marquês de Pombal nos anos de 2006 e 2010 (1.04 mg Cd/kg matéria seca). Relativamente ao local de fundo, Mira, não foi detectado cádmio.

Na tabela 5.13 resumem-se os teores de cádmio presentes nos solos, entre os anos de 2003 e 2011, com a respectiva incerteza expandida

Analisando o período em estudo pode concluir-se que o Marquês de Pombal foi o local com o teor de cádmio mais elevado, com uma média de 0.71 mg de Cd/kg matéria seca, enquanto Monsanto, foi o menos poluído, com um valor médio de 0.27 mg de Cd/kg matéria seca.

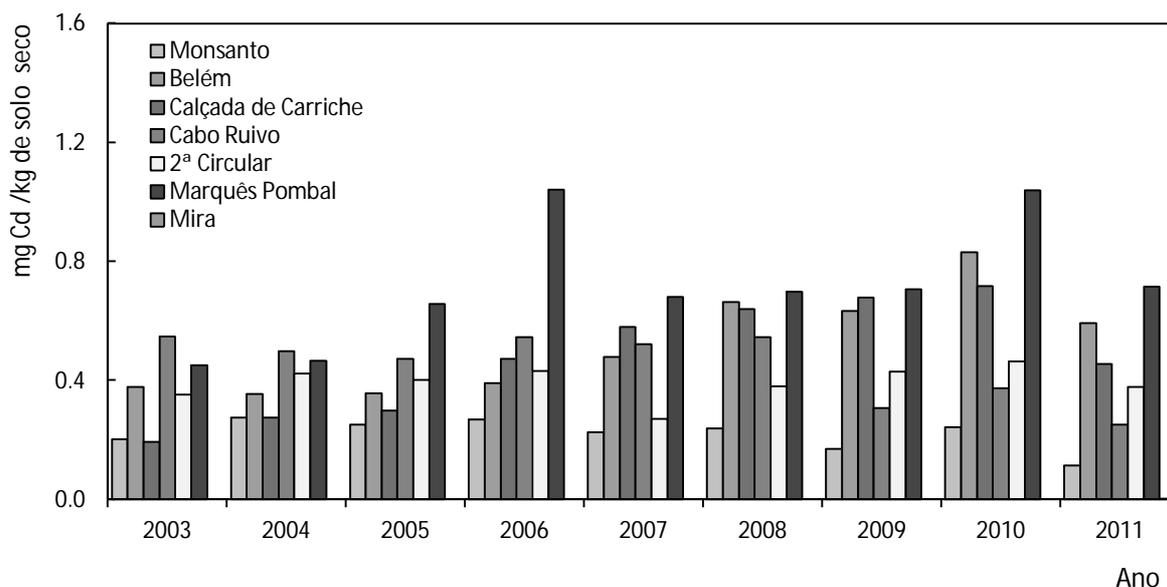


Figura 5.17 – Teor de cádmio nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Tabela 5.13 – Teor de cádmio, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %).

Conc. ± U							
mg Cd por kg de solo (seco)							
Ano	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	0.35 ± 0.06	0.38 ± 0.06	0.19 ± 0.06	0.45 ± 0.06	0.55 ± 0.12	0.20 ± 0.06	-
2004	0.42 ± 0.06	0.35 ± 0.06	0.28 ± 0.13	0.47 ± 0.12	0.50 ± 0.06	0.27 ± 0.06	-
2005	0.40 ± 0.06	0.36 ± 0.06	0.30 ± 0.06	0.66 ± 0.11	0.47 ± 0.06	0.25 ± 0.06	-
2006	0.43 ± 0.06	0.39 ± 0.06	0.47 ± 0.12	1.04 ± 0.13	0.55 ± 0.07	0.27 ± 0.06	-
2007	0.27 ± 0.06	0.48 ± 0.06	0.58 ± 0.11	0.68 ± 0.11	0.52 ± 0.07	0.23 ± 0.06	-
2008	0.38 ± 0.06	0.66 ± 0.11	0.64 ± 0.11	0.70 ± 0.11	0.55 ± 0.07	0.24 ± 0.12	-
2009	0.43 ± 0.06	0.63 ± 0.11	0.68 ± 0.11	0.71 ± 0.11	0.31 ± 0.13	0.17 ± 0.06	-
2010	0.46 ± 0.06	0.83 ± 0.12	0.72 ± 0.11	1.04 ± 0.13	0.37 ± 0.12	0.24 ± 0.06	-
2011	0.38 ± 0.01	0.59 ± 0.03	0.46 ± 0.03	0.71 ± 0.03	0.25 ± 0.01	0.11 ± 0.01	n.d

Segundo o Decreto-Lei nº 118, o valor limite de cádmio para um solo com pH > 7 é de 4 mg/kg matéria seca, podendo então concluir-se que os teores de cádmio encontrados nos solos de Lisboa são muito inferiores aos legislados.

Em Portugal, Pereira *et al.*, (2008), não detectaram cádmio em amostras de solo dito “natural”. Contudo, outros autores (Rocha *et al.*, 2011), determinaram, teores médios de 0.2 mg Cd/kg matéria seca em solos não contaminados, e 3.7 mg Cd/kg matéria seca em solo contaminado industrialmente. Verifica-se assim que em Lisboa os solos estudados apresentam níveis de cádmio superiores aos referentes a solos não contaminados.

Para McLaughlin *et al.* (2011), apesar do cultivo e consumo de vegetais produzidos localmente, em meios urbanos, trazer vantagens do ponto de vista económico e social, as hortas urbanas apresentam um maior risco de ingestão de vegetais contaminados com cádmio e outros metais tóxicos. Essa contaminação dá-se através da utilização de água de rega contaminada e da deposição atmosférica desses metais no solo.

5.4.3. Quantificação do teor de níquel

O teor de níquel aumentou em todos os locais entre o ano de 2003 e 2010, tendo diminuído em 2011, com a excepção da 2ª Circular, Belém e Cabo Ruivo, onde o valor aumentou. Essa análise foi feita tendo por base o gráfico da figura 5.18, onde estão representados os teores de níquel encontrados na cidade de Lisboa.

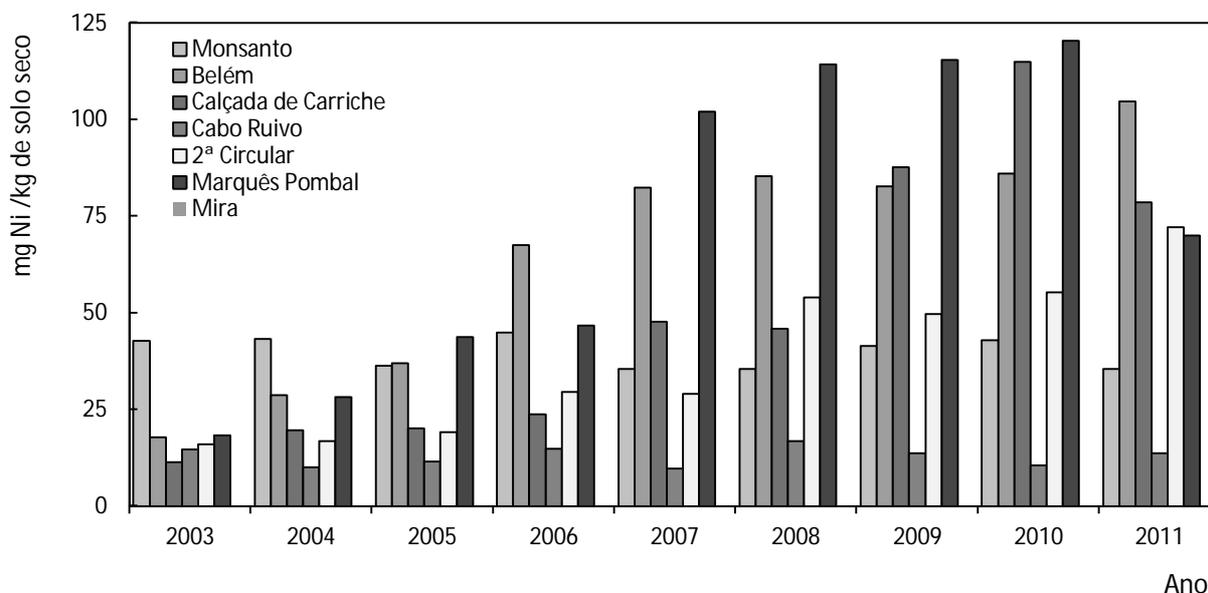


Figura 5.18 – Teor de níquel nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Com base na análise da tabela 5.14, pode verificar-se que o teor de níquel, variou entre um valor mínimo, em Cabo Ruivo, no ano de 2007, de 9.77 mg/kg solo seco, e um valor máximo, no ano de 2010, no Marquês de Pombal, de 120.43 mg/kg solo seco. Em Mira, não foi detectado níquel na amostra de solo.

No ano de 2011, o local menos poluído foi Cabo Ruivo com um valor de 13.71 mg Ni/kg de solo seco, e o mais poluído foi Belém com um valor de 104.61 mg Ni /kg solo seco.

Tabela 5.14 – Teor de níquel, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %).

Ano	Conc. $\pm U$						
	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
	mg Ni por kg de solo (seco)						
2003	15.97 \pm 0.85	17.79 \pm 1.92	11.43 \pm 0.91	18.24 \pm 1.91	14.71 \pm 1.99	42.81 \pm 1.77	-
2004	16.84 \pm 0.85	28.67 \pm 1.75	19.57 \pm 0.85	28.22 \pm 1.76	10.07 \pm 2.10	43.24 \pm 1.77	-
2005	19.10 \pm 1.89	37.00 \pm 1.73	20.15 \pm 0.85	43.69 \pm 1.77	11.59 \pm 2.07	36.30 \pm 1.73	-
2006	29.55 \pm 1.75	67.49 \pm 4.39	23.72 \pm 1.82	46.74 \pm 1.81	14.88 \pm 1.98	44.89 \pm 1.75	-
2007	29.00 \pm 1.76	82.43 \pm 4.26	47.78 \pm 4.72	102.03 \pm 4.29	9.77 \pm 2.11	35.44 \pm 1.73	-
2008	53.94 \pm 4.62	85.31 \pm 4.32	45.91 \pm 4.77	114.29 \pm 4.50	16.85 \pm 1.94	35.44 \pm 1.69	-
2009	49.62 \pm 4.68	82.72 \pm 4.28	87.66 \pm 4.25	115.37 \pm 4.40	13.61 \pm 2.01	41.46 \pm 1.72	-
2010	55.28 \pm 4.58	85.95 \pm 4.25	114.93 \pm 4.39	120.43 \pm 4.47	10.61 \pm 2.09	42.84 \pm 1.73	-
2011	72.12 \pm 4.21	104.61 \pm 4.91	78.52 \pm 4.27	70.02 \pm 4.19	13.71 \pm 1.82	35.50 \pm 1.81	n.d

Ainda com base na tabela 5.14 é possível verificar a sua acumulação ao longo dos 9 anos de análise indiciando que a contaminação tem origem antropogénica, estando relacionada com a elevada densidade de tráfego automóvel ou derivado do uso de fertilizantes fosfatados, como já foi referido no subcapítulo 5.2.3.

As pequenas oscilações ocorridas no teor de níquel nos solos, nomeadamente o decréscimo do ano de 2010 para 2011 nalguns locais, poderá estar relacionado com o facto de o níquel ser um micronutriente essencial às plantas sendo facilmente absorvido, devido à elevada mobilidade no solo (Kabata-Pendias, 2011). Outro factor que poderá influenciar o decréscimo do teor nos solos é a ocorrência de lixiviação.

Em Portugal um solo dito “natural” apresenta um valor médio de referência de 52 mg Ni/kg de matéria seca (Pereira *et al.*, 2008). Contudo Rocha *et al.*, (2011) apresentaram, no seu estudo de solos portugueses, um teor de níquel no solo não contaminado de 7.5 mg/kg de matéria seca, e no solo contaminado industrialmente um teor de 28 mg Ni/kg matéria seca. Nos solos de Lisboa, os teores de níquel estão acima dos valores referenciados por Rocha *et al.*, (2011) e Pereira *et al.*, (2008).

Tendo por base o Decreto-Lei nº 118 de 2006, e o pH dos solos em Lisboa, que têm um valor médio de 7.5, pode também concluir-se que os teores de níquel em alguns solos de Lisboa como Belém, Marquês de Pombal e Calçada de Carriche, estão ligeiramente acima do legislado uma vez que o valor limite de níquel para um solo com pH > 7 é de 110 mg/kg matéria seca.

Em 2011, os teores mais elevados de níquel ocorreram nos locais da cidade com maior densidade de tráfego automóvel, como 2ª Circular, Belém, Marquês de Pombal e Calçada de Carriche.

5.4.4. Quantificação do teor de crómio

Relativamente aos teores de crómio nos solos da cidade de Lisboa, verificou-se um aumento gradual entre os anos de 2003 e 2010, ocorrendo uma diminuição do teor em 2011, como é apresentado na figura 5.19.

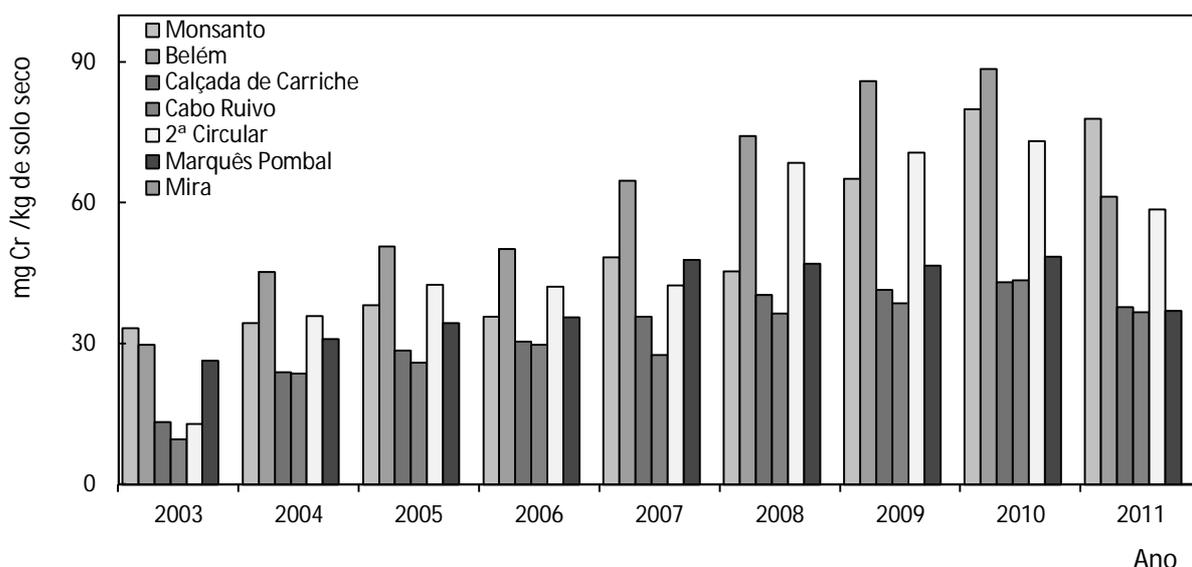


Figura 5.19 – Teor de crómio nos solos entre os anos de 2003 e 2011 na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Os resultados do teor de crómio presente nos solos da cidade de Lisboa, com a respectiva incerteza expandida, entre os anos de 2003 e 2011, apresentam-se na tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Teor de crómio, determinado por GFAAS, nos solos entre os anos de 2003 e 2011 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %).

Ano	Conc. ± U						
	mg Cr por kg de solo (seco)						
	2ª Circular	Belém	Calçada de Carriche	Marquês Pombal	Cabo Ruivo	Monsanto	Mira
2003	12.84 ± 1.20	29.75 ± 1.12	13.32 ± 1.20	26.32 ± 1.11	9.61 ± 1.25	33.25 ± 2.33	-
2004	35.81 ± 1.45	45.25 ± 1.70	23.83 ± 1.25	31.01 ± 1.35	23.63 ± 1.25	34.42 ± 2.85	-
2005	42.50 ± 2.28	50.66 ± 2.27	28.56 ± 1.12	34.41 ± 1.16	25.89 ± 1.11	38.23 ± 2.30	-
2006	42.14 ± 2.27	50.09 ± 2.26	30.37 ± 1.13	35.59 ± 1.17	29.72 ± 1.12	35.75 ± 2.31	-
2007	42.41 ± 2.28	64.73 ± 2.34	35.73 ± 1.17	47.77 ± 1.37	27.59 ± 1.12	48.42 ± 2.26	-
2008	68.56 ± 2.38	74.25 ± 2.46	40.36 ± 1.23	47.02 ± 1.35	36.43 ± 1.18	45.38 ± 2.26	-
2009	70.74 ± 2.41	85.93 ± 2.65	41.45 ± 1.25	46.56 ± 1.34	38.53 ± 1.20	65.16 ± 2.34	-
2010	73.11 ± 2.44	88.53 ± 2.70	43.05 ± 1.27	48.57 ± 1.38	43.47 ± 1.28	79.88 ± 2.45	-
2011	58.62 ± 3.71	61.34 ± 3.78	37.73 ± 2.15	36.92 ± 2.11	36.71 ± 2.10	77.88 ± 4.46	n.d

O teor de crómio variou entre um valor mínimo, em Cabo Ruivo, no ano de 2003, de 9.61 mg/kg de solo seco, e um valor máximo, no ano de 2010, em Belém, de 88.53 mg/kg de solo seco. À semelhança dos outros metais, também não foi detectado crómio nas amostras de solo referentes ao local de fundo (Mira/Cavadas).

Em 2011, o local menos poluído foi Cabo Ruivo, com um valor de crómio de 36.71 mg/kg de solo seco, valor muito superior ao encontrado no ano de 2003, que foi excepcionalmente baixo. Belém foi o local em estudo que apresentou um teor em crómio mais elevado no último ano de análise (61.34 mg/kg de matéria seca).

O crómio tem a capacidade de se imobilizar no solo, podendo favorecer a sua acumulação (Kabata-Pendias 2011), explicando dessa forma o facto de o teor nos solos de Lisboa ter aumentado entre os anos de 2003 e 2010.

De acordo com o Decreto-Lei nº 118, o valor limite para o crómio em solos com $\text{pH} > 7$ é de 300 mg/kg matéria seca, podendo então concluir-se que os teores de crómio encontrados nos solos estão muito abaixo do estabelecido por lei.

Segundo Kabata-Pendias (2011), a fitodisponibilidade média do crómio em solos situa-se entre 41 e 131 mg/kg matéria seca. Para Inácio *et al.* (2007), o teor para um solo dito “natural”, em Portugal, é de 80 mgCr/kg matéria seca. O teor médio de crómio, em Portugal, para um solo não contaminado é de 7 mg/kg matéria seca, e para um solo contaminado industrialmente o teor é de 43 mg Cr /kg matéria seca (Rocha *et al.*, 2011).

Na 2ª Circular, Belém e Monsanto, os teores de crómio, no ano de 2011, estão acima dos referidos por Rocha *et al.*, (2011). Contudo os valores determinados situam-se no intervalo de valores de referência para um solo natural (Kabata-Pendias, 2011; Pereira *et al.*, 2008).

5.4.5. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de solos.

Ao determinar a incerteza combinada nas amostras de solos, com as respectivas contribuições mencionadas no diagrama de *Ishikawa* simplificado (anexo 2, figura A.2.4), verificou-se que as duas variáveis com maior contribuição para o cálculo da incerteza combinada associada ao teor de metais nos solos são a interpolação com 71 % e a diluição 2 com 24.4%, totalizando mais de 95 % da contribuição.

No gráfico da figura 5.20 pode ver-se as contribuições das várias componentes de incerteza relativamente à incerteza combinada para uma amostra utilizada na análise de crómio.

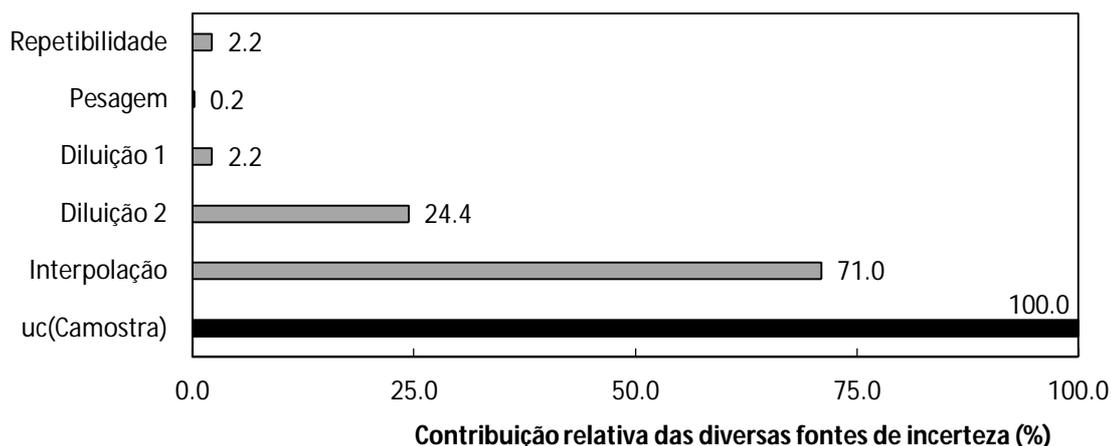


Figura 5.20 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de cromo nas amostras de solos.

A informação da figura 5.20 diz respeito a uma amostra de solo na zona de Belém referente ao ano de 2010, sendo que as restantes amostras analisadas, para os vários metais em estudo, mostraram a mesma tendência.

De acordo com os resultados que se mostram nas tabelas 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 é possível verificar que a incerteza estimada para cada metal já não é tão semelhante como era no caso das folhas de choupo. Este facto pode ser explicado uma vez que apesar da maior contribuição relativa para o cálculo da incerteza combinada continuar a ser a da interpolação, a contribuição da diluição da amostra (diluição 2), quando aplicável, é significativamente superior, de aproximadamente 25 %.

5.4.6. Teor de metais em profundidade na amostragem do ano de 2011

No ano de 2011, foi efectuada uma análise do solo em profundidade com o objectivo de avaliar a bioacumulação dos metais nos primeiros 20 cm, profundidade à qual foi realizada a amostragem.

Foram recolhidos solos a uma profundidade de 0 - 10 cm e de 0 - 20 cm nos três locais mais poluídos da cidade de Lisboa (Calçada de Carriche, Marquês de Pombal e 2ª Circular).

Nos gráficos da figura 5.21 podem observar-se as variações dos teores dos metais em profundidade para cádmio, chumbo, níquel e cromo, respectivamente.

Na tabela 5.16 resumem-se os teores, em profundidade, dos metais nos solos para a Calçada de Carriche (CC), 2ª Circular (2C) e Marquês de Pombal (MP).

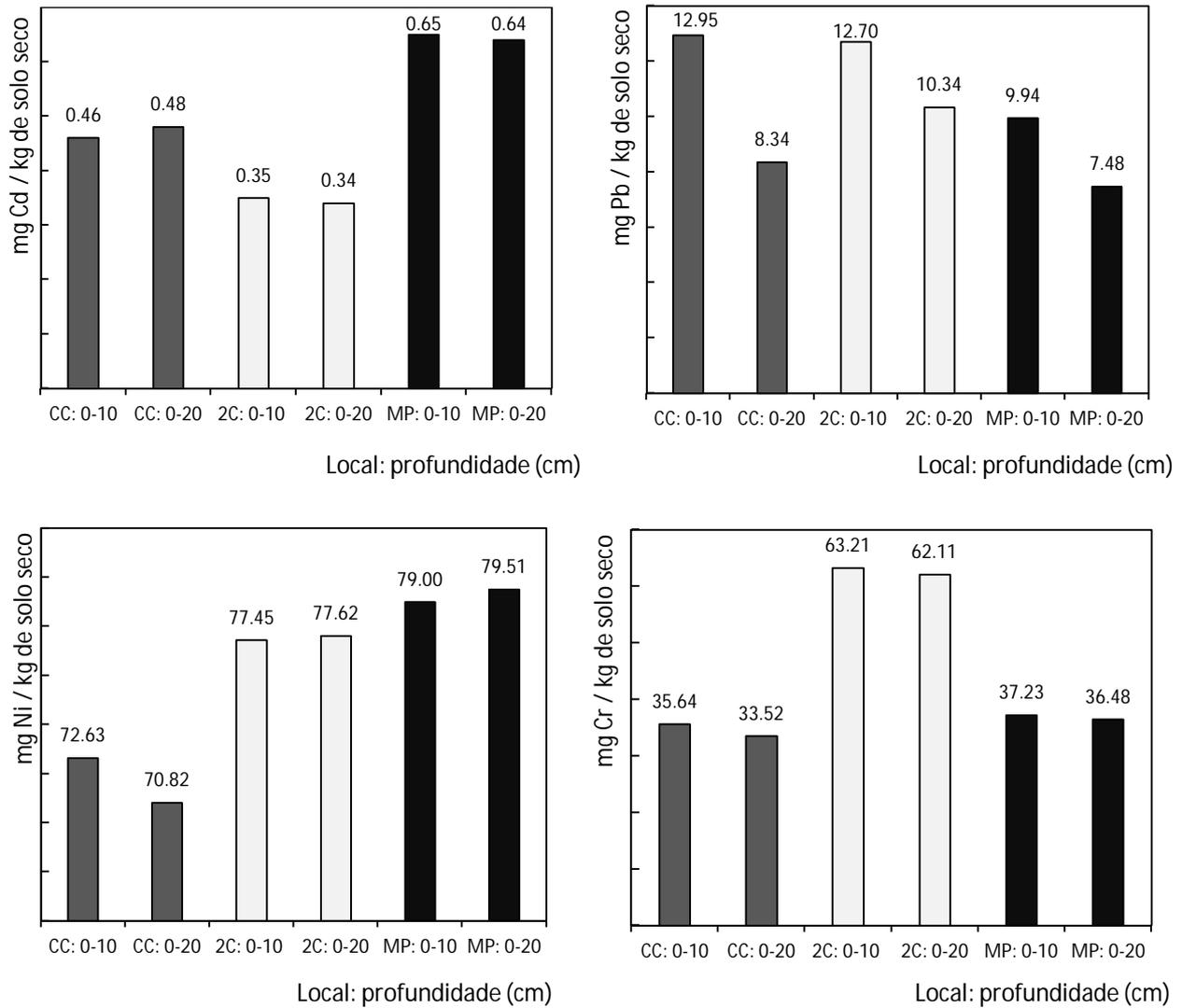


Figura 5.21 – Teores de cádmio, chumbo, níquel e crómio em diferentes profundidades (0 - 10 e 0 - 20 cm) na Calçada de Carriche (CC), 2ª Circular (2C) e Marquês de Pombal (MP).

Tabela 5.16 – Teor dos metais nos solos de Lisboa, em profundidade e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %), no ano de 2011.

Conc. ± U mg metal por kg de solo (seco)							
Local	CC		2C		MP		
	0 - 10	0 - 20	0 - 10	0 - 20	0 - 10	0 - 20	
Metal	Cd	0.46±0.03	0.48±0.03	0.35±0.01	0.34±0.01	0.65±0.03	0.64±0.03
	Pb	12.95±0.45	8.34±0.47	12.70±0.44	10.34±0.45	9.94±0.45	7.50±0.47
	Ni	72.63±4.22	70.82±4.21	77.45±4.27	77.62±4.27	79.00±4.29	79.51±4.30
	Cr	35.64±2.06	33.52±1.97	63.21±3.85	62.11±3.81	37.23±2.13	36.48± 2.09

O teor de chumbo diminuiu com o aumento da profundidade de recolha (0 – 20 cm), podendo concluir-se que o chumbo tende a acumular-se na camada superficial do solo (0 - 10 cm). Desta forma comprova-se a baixa mobilidade deste elemento no solo, assim como a sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo. O chumbo de origem antropogénica pode atingir profundidades até 30 a 45 cm acumulando-se, preferencialmente, nos primeiros 20 cm (Abreu *et al.*, 1998).

Os teores de cádmio, níquel e crómio, nas profundidades estudadas, mantiveram-se constantes, indicando uma distribuição equitativa nos primeiros 20 cm de profundidade.

As variações, em profundidade, que podem ocorrer nos solos dependem das características do solo, como o teor de matéria orgânica, pH ou a possível ocorrência de lixiviação.

Os teores de Cd e de Ni encontrados nos solos da cidade de Lisboa comprovam a verificação de Dias *et al.* (2007) de que o teor destes metais em solos portugueses, se mantem sensivelmente constante nos primeiros 40 cm de profundidade.

Cavallet *et al.* (2007) verificaram que poderá ocorrer uma migração do crómio ao fim de um determinado tempo de permanência nos solos para a camada entre os 20 e 40 cm, contudo esse fenómeno não se verificou nos primeiros 20 cm sendo o teor de cádmio idêntico nas profundidades 0-10 cm e 0-20 cm.

5.5. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) nas partículas do ar na cidade de Lisboa

Foram determinados os teores de metais tóxicos, chumbo, cádmio, níquel e crómio, nas partículas do ar (PM_{2.5} e PM_{2.5-10}), recolhidas em dois locais (Av. da Liberdade e Olivais) em duas campanhas de amostragem que decorreram uma no Verão de 2008 e outra no Inverno de 2009. Os valores dos teores de metais tóxicos nas partículas do ar foram obtidos pela técnica de PIXE.

Os resultados foram obtidos em µg/cm² e depois convertidos em ng/m³ assumindo que todas as amostras correspondem a um volume de ar filtrado de 17.2 m³. Os resultados são apresentados com subtração das concentrações médias determinadas nas amostras referenciadas como brancos.

Relativamente aos erros de medida, todos os erros apresentados são desvios padrão relativos ao valor medido. Não se apresenta o cálculo da incerteza uma vez que os resultados foram fornecidos externamente. O erro de calibração experimental é de 5 % do valor medido, independentemente desse valor. Qualquer valor de erro inferior a este limite

deve ser interpretado como indicativo de que o erro de determinação é de 5 % e limitado, por isso, ao erro inerente ao processo de calibração do método.

Como controlo de qualidade das análises, foram ainda comparados os valores de concentração de Ca determinados através da irradiação com feixe de 1.250 MeV e de 1.950 MeV.

Na figura 5.22 encontram-se os teores obtidos para crómio, níquel, cádmio e chumbo, para a cidade de Lisboa, na campanha de Verão de 2008.

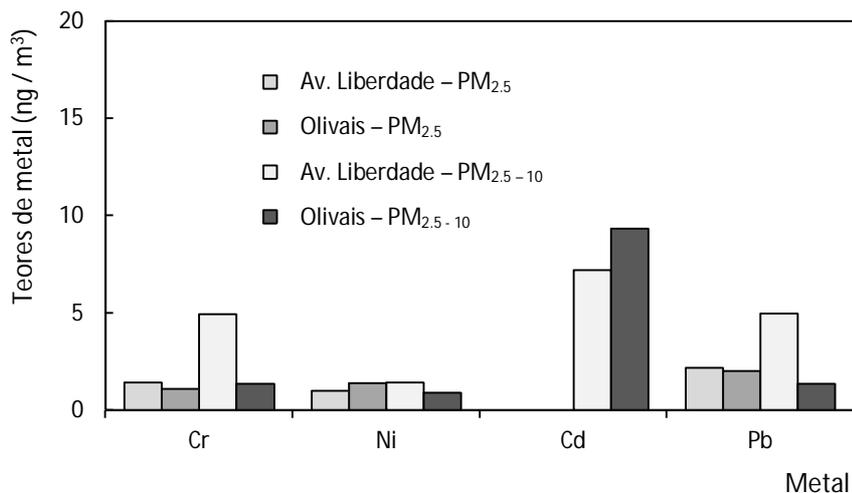


Figura 5.22 – Teores de crómio, níquel, cádmio e chumbo nas partículas do ar da cidade de Lisboa, durante a campanha de Verão (Junho e Julho de 2008).

Na figura 5.23 encontram-se os teores obtidos para crómio, níquel, cádmio e chumbo, para a cidade de Lisboa, na campanha de Inverno de 2009.

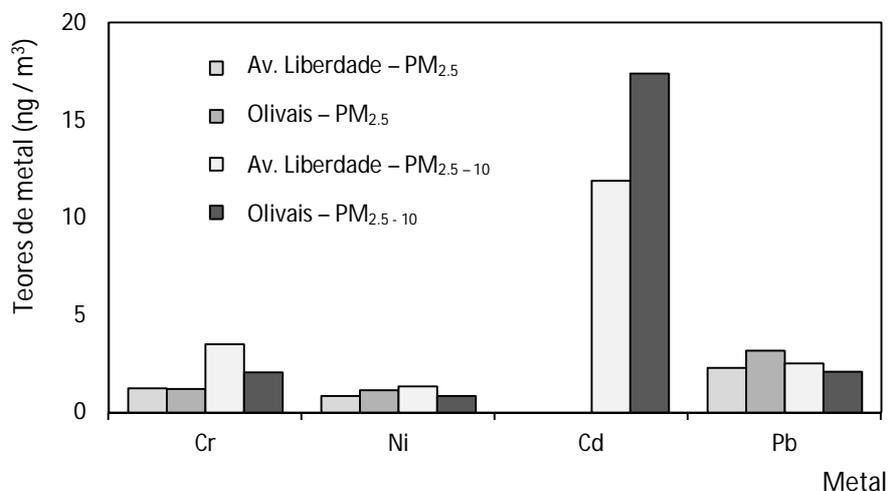


Figura 5.23 – Teores de crómio, níquel, cádmio e chumbo nas partículas do ar da cidade de Lisboa, durante a campanha de Inverno (Janeiro e Fevereiro de 2009).

Na tabela 5.17 resumem-se os teores médios, para as espécies analisadas nas fracções PM_{2.5} (fina) e PM_{2.5-10} (grosseira), nos locais de amostragem da cidade de Lisboa nas duas campanhas (Verão e Inverno).

Tabela 5.17 – Valores médios dos teores e correspondentes desvios padrão (*s*) para as espécies analisadas nas fracções PM_{2.5} (fina) e PM_{2.5-10} (grosseira) nos locais de amostragem da cidade Lisboa nas campanhas de Verão e Inverno.

Metal	Conc. ± <i>s</i> ng metal por m ³ de ar							
	Campanha de Verão - Junho e Julho de 2008				Campanha de Inverno - Janeiro e Fevereiro de 2009			
	Av. Liberdade	Av. Liberdade	Olivais	Olivais	Av. Liberdade	Av. Liberdade	Olivais	Olivais
	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}
Cr	1.41±0.58	4.95±2.38	1.08±0.45	1.37±0.40	1.24±0.64	3.51±1.87	1.21±0.71	2.05±0.85
Ni	0.98±0.42	1.41±0.79	1.40±0.54	0.90±0.50	0.84± 0.44	1.35±1.20	1.15±0.58	0.86±0.45
Cd	n.d	7.20±1.85	n.d	9.32±2.89	n.d	11.90±7.10	n.d	17.40±11.40
Pb	2.17±1.25	4.97±1.85	2.00±1.04	1.37±0.95	2.29±1.64	2.52±2.01	2.17±1.25	2.10±1.93

Verifica-se que em ambas as campanhas o teor de cádmio é o mais elevado, seguido do de chumbo, depois o de crómio e por fim o do níquel. Para o cádmio, que apenas foi detectado nas PM_{2.5-10}, os teores encontrados foram superiores na campanha de inverno. Relativamente ao chumbo e crómio, os teores foram mais elevados na campanha de Verão para as partículas PM_{2.5-10} recolhidas na Avenida da Liberdade. Para o níquel os teores encontrados foram semelhantes em ambas as campanhas sendo o seu valor mais elevado nas partículas PM_{2.5-10} na Avenida da Liberdade.

Pode concluir-se que a Avenida da Liberdade apresenta teores de metais tóxicos nas partículas do ar mais elevados do que os Olivais sendo a única excepção o teor de cádmio, em que este é mais elevado nos Olivais.

Os teores de metais tóxicos encontrados nas partículas do ar estão de acordo com os mencionados no relatório da qualidade do ar de 2011 referentes à estação de referência da APA, em Alfragide (Cd – 7.1 ng/m³, Ni – 1.1 ng/m³, Pb – 5 ng/m³).

Segundo o decreto-Lei 102/2010 os valores de metais tóxicos nas partículas do ar encontrados na Av. Liberdade e nos Olivais situam-se abaixo dos valores limite para a média anual referentes ao chumbo (500 ng/m³) e ao níquel (20 ng/m³) e ligeiramente acima do valor legislado para o cádmio (5 ng/m³). As concentrações mais elevadas de metais tóxicos nas partículas do ar foram encontradas na fracção grosseira, estando em consonância com os resultados do relatório da APA, para a qualidade do ar, de 2011. De acordo com o referido relatório não foi detectado qualquer teor de crómio nas partículas no ar na estação de referência, contudo segundo a análise efectuada por PIXE obtiveram-se valores que variaram entre 1 -5 ng Cr / m³ para as estações dos Olivais e Av. Liberdade.

5.6. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) no pó-de-estrada na cidade de Lisboa

A amostragem do pó-de-estrada decorreu durante o mês de Julho de 2008 e o o mês de Fevereiro de 2009. As amostras foram recolhidas quinzenalmente nos períodos referidos.

Na figura 5.24 representam-se os teores dos metais em estudo obtidos no pó-de-estrada, na cidade de Lisboa.

Na tabela 5.18 resumem-se os teores dos metais no pó-de-estrada nos Olivais (zona residencial) e na Avenida da Liberdade (elevada densidade de tráfego automóvel).

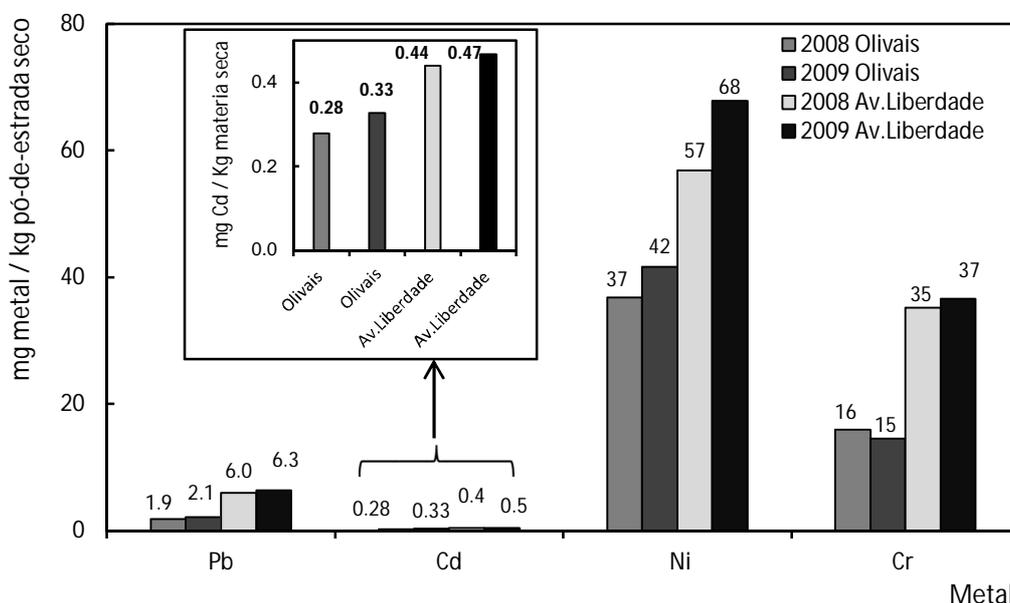


Figura 5.24 – Teores de chumbo, cádmio, níquel e crómio no pó-de-estrada, na cidade de Lisboa, nos anos de 2008 e 2009.

Tabela 5.18 – Teor de chumbo, cádmio, níquel e crómio no pó-de-estrada na cidade Lisboa em 2008 e 2009 e respectiva incerteza expandida (K=2, n.c.~95 %).

Conc. ± U					
mg metal por kg de pó de estrada (seco)					
Local	Ano	Chumbo	Cádmio	Níquel	Crómio
Olivais	2008	1.87±0.06	0.28±0.02	36.84±6.32	15.99±1.06
	2009	2.13±0.06	0.33±0.02	41.66±6.18	14.57±1.07
Av. Liberdade	2008	5.97±0.06	0.44±0.04	56.85±5.80	35.15±1.03
	2009	6.34±0.06	0.47±0.04	67.86±5.60	36.64±1.05

O pó-de-estrada amostrado na cidade de Lisboa apresentou teores significativos para os quatro metais pesados analisados, particularmente expressivos no que se refere ao

Ni e ao Cr. Embora não estejam definidos valores limite de referência para quaisquer parâmetros neste tipo de amostra, é de salientar que a magnitude dos valores obtidos, muito superior à dos valores limite legalmente estabelecidos para a qualidade do ar e protecção da saúde humana (500 ng/m³ para o Pb, 50 ng/m³ para o Cr, 20 ng/m³ para o Ni, 5 ng/m³ para o Cd) (EEA Report, 2013), suscita preocupação, face à possibilidade de exposição da população à ressuspensão do pó-de-estrada. Os resultados obtidos sustentam assim a importância de minimização de acumulação do pó-de-estrada junto às vias rodoviárias e locais de habitação, procedendo-se a lavagens das vias com regularidade (Ferreira *et al.*, 2006).

Verificou-se também que os teores mais significativos de metais determinados nas amostras de pó-de-estrada foram encontrados na Avenida da Liberdade, zona de grande intensidade de tráfego automóvel e com uma topologia de vale que dificulta a dispersão dos poluentes.

Segundo Amato *et al* (2011) o teor de metais encontrado em amostras de pó-de-estrada (com partículas < 10 µm) no centro de 3 cidades da Europa foi de 188 µg/g de crómio para a cidade de Girona (Espanha), 229 µg/g de crómio para a cidade de Barcelona (Espanha) e 330 µg/g de crómio para a cidade de Zurique (Suíça). Para o níquel foi de 191 µg/g para a cidade de Girona (Espanha), 58 µg/g para a cidade de Barcelona (Espanha) e 504 µg/g de crómio para a cidade de Zurique (Suíça). Para o cádmio os valores encontrados foram de 2 µg/g para a cidade de Girona (Espanha), 3 µg/g para a cidade de Barcelona (Espanha) e 10 µg/g para a cidade de Zurique (Suíça). Para o chumbo os teores foram de 128 µg/g para a cidade de Girona (Espanha), 248 µg/g para a cidade de Barcelona (Espanha) e 247 µg/g para a cidade de Zurique (Suíça). O investigador também atribui ao tráfego automóvel a maior fonte de emissão de partículas para atmosfera.

Todos os teores de metais encontrados nas três cidades da Europa analisadas por Amato *et al* (2011) estão acima dos teores encontrados para a cidade de Lisboa (Portugal) que variaram para o chumbo entre 1.87-6.34 mg/kg, para o cádmio entre 0.28-0.47 mg/kg, para o níquel entre 36.84-67.86 mg/kg e para crómio 14.57-36.64 mg/kg.

Recentemente, Patinha *et al.* (2015) referem que poeira urbana é constituída por partículas de diversas fontes como os solos, o tráfego automóvel e emissões industriais. Contudo, afirmam que a poeira urbana é uma mistura heterogenia onde as partículas relacionadas com o tráfego podem se misturar com o solo, formando um material único e específico de cada local. No estudo que efectuaram em Estarreja (Portugal), as poeiras urbanas analisadas mostraram uma clara contribuição de partículas relacionadas com tráfego automóvel, nomeadamente provenientes do pó de travagem dos carros e das tintas utilizadas para marcação das estradas. Os teores de metais encontrados em poeiras urbanas, nos solos de Estarreja, variaram entre 13.8-533.3 mg/kg para o chumbo,

6.6-43.3 mg/kg para o níquel. Por comparação aos valores determinados nas amostras de pó-de-estrada, na cidade de Lisboa, concluímos que o teor de chumbo está consideravelmente abaixo do valor mínimo encontrado em Estarreja. Para o níquel os valores encontrados na cidade de Lisboa nos Olivais estão dentro do intervalo dos teores encontrados por Patinha *et al* (2000), no caso da Avenida da Liberdade os valores estão acima dos teores determinados em Estarreja.

5.6.1. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada associada aos teores de metais determinados nas amostras de pó-de-estrada

Na figura 5.25 apresentam-se as percentagens das várias componentes de incerteza que contribuem para a incerteza combinada relativa ao teor de metal nas amostras de pó-de-estrada. As duas maiores contribuições para a incerteza resultam da interpolação (80.4 %) e da diluição 2 (14.2 %).

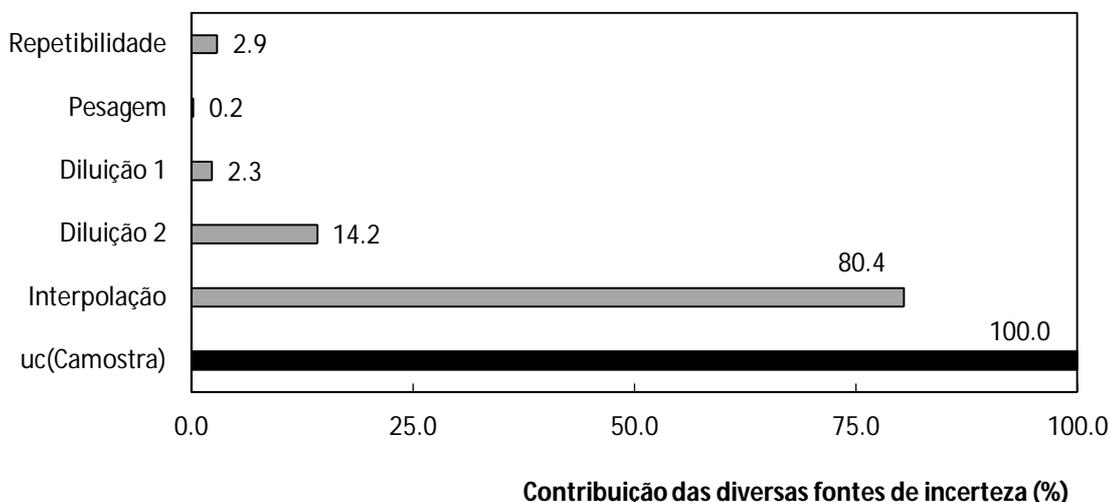


Figura 5.25 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para a incerteza combinada associada ao teor de crómio nas amostras de pó-de-estrada.

A informação existente na figura 5.25 diz respeito a uma amostra de pó-de-estrada da Av. da Liberdade referente ao ano de 2009, onde se determinou o teor de crómio sendo que as restantes amostras analisadas, para os vários metais em estudo, mostraram a mesma tendência.

5.7. Quantificação de metais tóxicos (Pb, Cd, Ni e Cr) nas águas da chuva na cidade de Lisboa

Como foi explicado no sub-capítulo 4.5 as amostras de águas da chuva recolhidas em quatro locais da cidade de Lisboa, no ano de 2011, foram filtradas através de filtros de membrana de policarbonato da Millipore® com porosidade 0.4 µm. Os valores dos teores de chumbo, cádmio, níquel e crómio determinados nas águas da chuva filtradas, encontram-se representados na figura 5.26 e os teores encontrados nos filtros utilizados para filtrar as amostras de águas da chuva apresentam-se na figura 5.27.

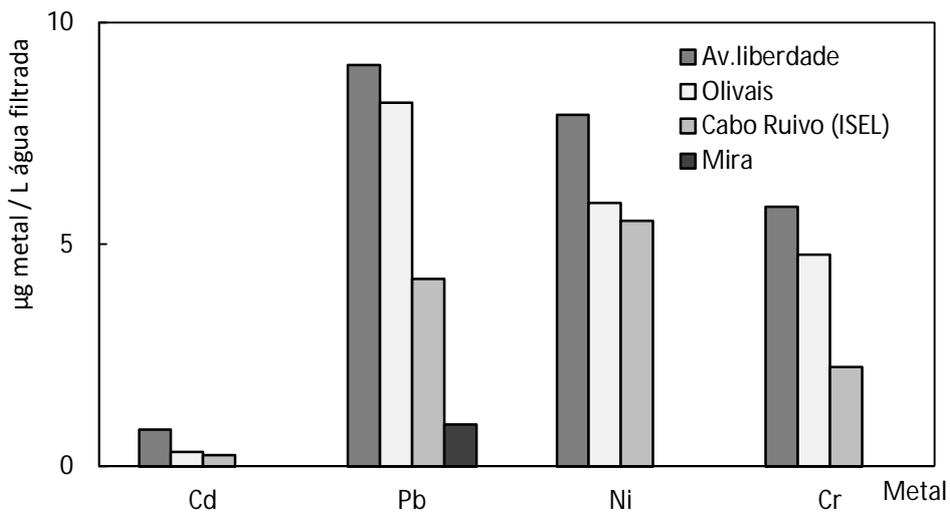


Figura 5.26 – Teores de cádmio, níquel, crómio e chumbo encontrados nas águas da chuva filtrada, no ano de 2011, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

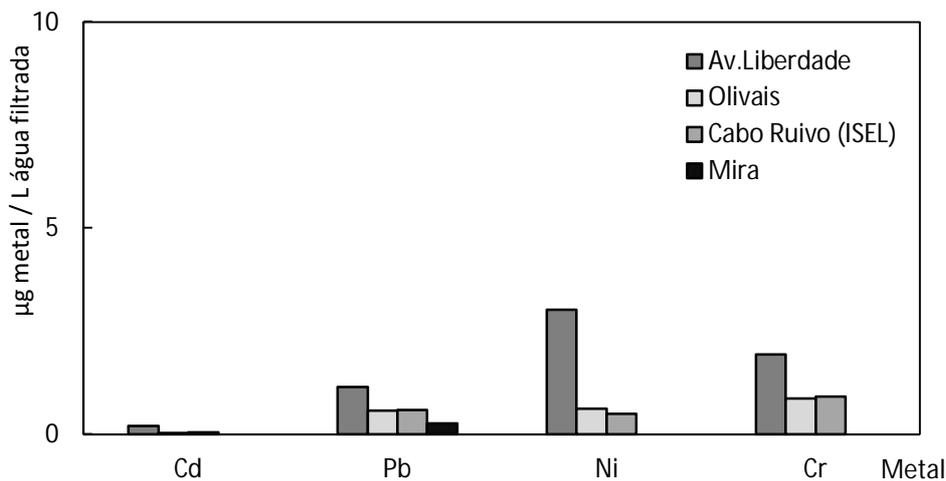


Figura 5.27 – Teores de cádmio, níquel, crómio e chumbo encontrados nos filtros utilizados para filtrar as águas da chuva, no ano de 2011, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas.

Nas tabelas 5.19 e 5.20 resumem-se os teores dos metais encontrados, respectivamente, nas águas da chuva filtrada e nos filtros utilizados para as filtrar, com as respectivas incertezas expandidas.

Da análise da tabela 5.19, pode concluir-se que, o teor de chumbo é superior em todos os locais amostrados, quando comparado com os teores dos outros metais em estudo, e que a água da chuva recolhida na Avenida da Liberdade é a que apresenta teores mais elevados dos metais analisados, indicando que o ar neste local é o mais poluído.

Ao comparar o local de fundo (Mira) com os restantes locais amostrados na cidade de Lisboa conclui-se que em Lisboa o ar é mais poluído. Uma das possíveis razões é o intenso tráfego automóvel e a utilização de um parque automóvel em que 80 % tem mais de 5 anos (27 % tem entre 5 e 10 anos e 55 % mais de 10 anos) (Fonseca, 2013).

Tabela 5.19 – Teores e correspondentes incertezas expandidas ($K=2$, n.c.~95 %) para o chumbo, o cádmio, o níquel e o crómio presentes nas águas da chuva filtradas, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas, no ano de 2011.

Local	Conc. $\pm U$			
	μg metal por l água filtrada			
	Chumbo	Cádmio	Níquel	Crómio
Av. Liberdade	9.04 \pm 0.10	0.83 \pm 0.29	7.93 \pm 1.70	5.85 \pm 0.10
Olivais	8.20 \pm 0.08	0.33 \pm 0.31	5.94 \pm 1.80	4.78 \pm 0.09
Cabo Ruivo	4.23 \pm 0.08	0.26 \pm 0.31	5.53 \pm 1.82	2.43 \pm 0.09
Mira	0.95 \pm 0.10	n.d	n.d	n.d

Tabela 5.20 – Teores e correspondentes incertezas expandidas ($K=2$, n.c.~95 %), de chumbo, cádmio, níquel e crómio presentes nos filtros utilizados para filtrar as águas da chuva, na cidade de Lisboa e em Mira/Cavadas, no ano de 2011.

Local	Conc. $\pm U$			
	μg metal por l água filtrada			
	Chumbo	Cádmio	Níquel	Crómio
Av. Liberdade	1.15 \pm 0.02	0.20 \pm 0.05	3.02 \pm 0.28	1.94 \pm 0.04
Olivais	0.58 \pm 0.02	0.03 \pm 0.06	0.62 \pm 0.36	0.87 \pm 0.04
Cabo Ruivo	0.59 \pm 0.02	0.05 \pm 0.06	0.50 \pm 0.34	0.92 \pm 0.04
Mira	0.26 \pm 0.02	n.d	n.d	n.d

Da análise das tabelas 5.19 e 5.20, concluiu-se que os teores dos metais encontrados nos filtros utilizados para filtrar na água da chuva, são inferiores aos encontrados na água da chuva filtrada.

De acordo com os resultados que se mostram nas tabelas 5.19 e 5.20 é possível verificar que a incerteza associada aos teores de cádmio, nos diversos locais em análise, apresenta um valor próximo ou até superior ao do teor encontrado. Este facto deve-se à zona da curva de calibração onde se procedeu à interpolação do valor de absorvância lido, que foi próximo da extremidade inferior da recta (zona demarcada com círculo a verde). Nessa “zona” da curva de calibração existe um alargamento dos intervalos de confiança e das bandas de dispersão conduzindo a uma maior incerteza associada ao resultado como pode ver-se na figura 5.28.

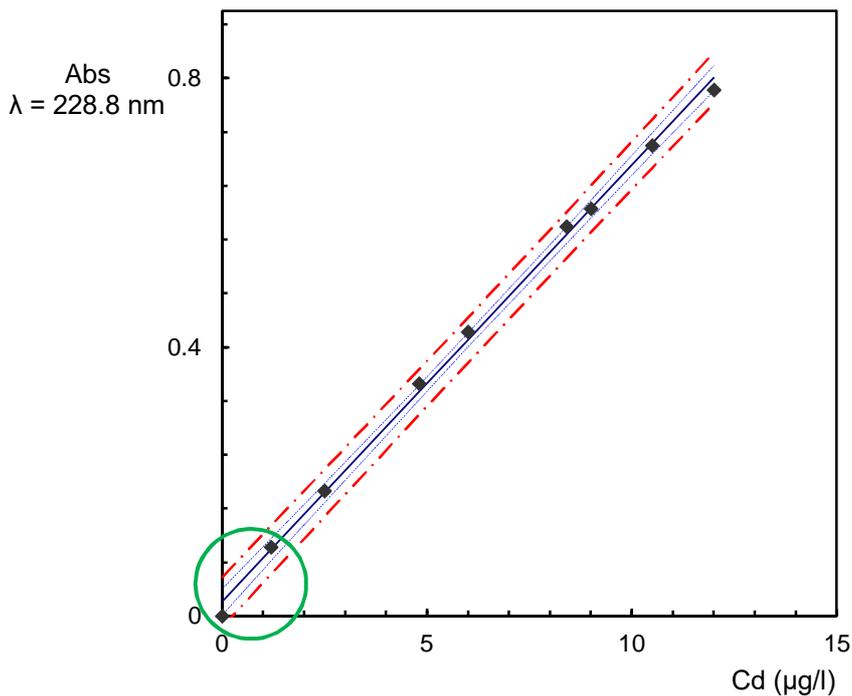


Figura 5.28 – Curva de calibração utilizada na quantificação do teor de cádmio presente nas águas da chuva.

As primeiras chuvas do ano são as mais poluídas, uma vez que arrastam os poluentes existentes no ar, efectuando uma “lavagem” e foram essas primeiras chuvas que foram recolhidas uma vez que são as mais representativas do estado do ar na zona da recolha.

Segundo o Decreto – Lei 306/2007, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, o valor máximo admissível, em μg do metal/l, é de 10 para o chumbo, 20 para o Ni, 5.0 para o Cd e 50 para o crómio. Os teores encontrados na água da chuva filtrada são inferiores a estes valores, que são apenas indicativos, uma vez que não existe legislação que enquadre os valores máximos permitidos de metais nas águas da chuva.

5.7.1. Contribuição das várias componentes para o cálculo da incerteza combinada nas amostras de águas da chuva filtradas e nos filtros utilizados para filtrar as respectivas amostras.

A incerteza combinada nas amostras de águas da chuva filtradas, segundo o processo de preparação, apenas tem a contribuição de duas variáveis, a contribuição da repetibilidade e a da interpolação do sinal da amostra na recta de calibração. Como a contribuição da repetibilidade é menor que 1 % a incerteza combinada associada aos teores de metais das amostras analisadas no presente trabalho, $u_c(C_{amostra})$ é dado pela contribuição da incerteza padrão da interpolação (S_x).

No cálculo da incerteza combinada referente aos teores de metais depositados nos filtros de 0.4 μm utilizados para filtrar as águas da chuva, as contribuições foram a da repetibilidade, da pesagem, da diluição 1 e da interpolação, descritas no anexo 2 e representadas na figura A.2.4 do mesmo anexo.

Na figura 5.29 apresentam-se as percentagens das várias componentes de incerteza que contribuem para a incerteza combinada relativa ao teor crómio encontrado no filtro utilizado para filtrar a água da chuva. A maior contribuição para a incerteza resulta da interpolação com 98 %.

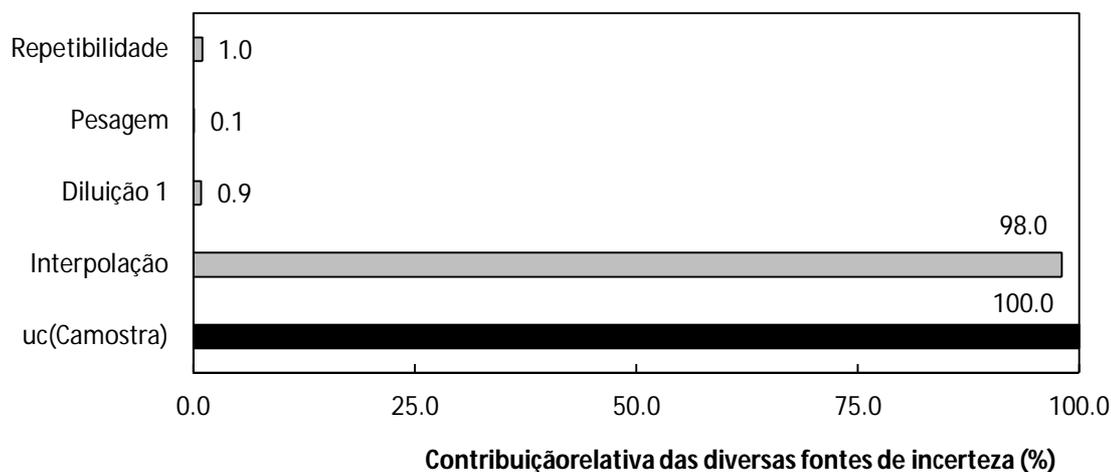


Figura 5.29 – Exemplo da contribuição relativa das diversas fontes de incerteza para o cálculo da incerteza combinada associada ao teor de crómio encontrado no filtro utilizado para filtrar a água da chuva.

O exemplo da figura 5.29 é referente a uma amostra de água da chuva recolhida na Av. da Liberdade no ano de 2011. As restantes amostras analisadas, para os vários metais em estudo, mostraram a mesma tendência da amostra representada na figura 5.29.

5.8. Dados meteorológicos entre os anos de 1988 e 2011 na cidade de Lisboa

Segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM), o clima é caracterizado pelos valores médios dos vários elementos climáticos num período de 30 anos, designando-se por valor normal de um elemento climático o valor médio correspondente a um número de anos suficientemente longo para se admitir que ele representa o valor predominante daquele elemento no local considerado. Designam-se por normais climatológicas os apuramentos estatísticos em períodos de 30 anos que começam no primeiro ano de cada década.

Neste estudo foram representadas as normais climatológicas para a temperatura e para a precipitação entre 1981 e 2010.

Os dados meteorológicos fornecidos pelo Instituto Português do Mar e da Atmosfera, entre 1998 e 2011, foram referentes às estações meteorológicas de Lisboa (Olivais e Avenida da Liberdade), e os seus registos foram realizados diariamente.

Posteriormente foi feito um tratamento dos dados de forma a apresentar os resultados meteorológicos referentes à precipitação, humidade relativa, direcção e intensidade média do vento e temperatura, da cidade de Lisboa, por ano de análise.

Na figura 5.30 estão representados os dados anuais, entre 1998 e 2011, relativos à precipitação e humidade relativa, com a respectiva normal climatológica da precipitação.

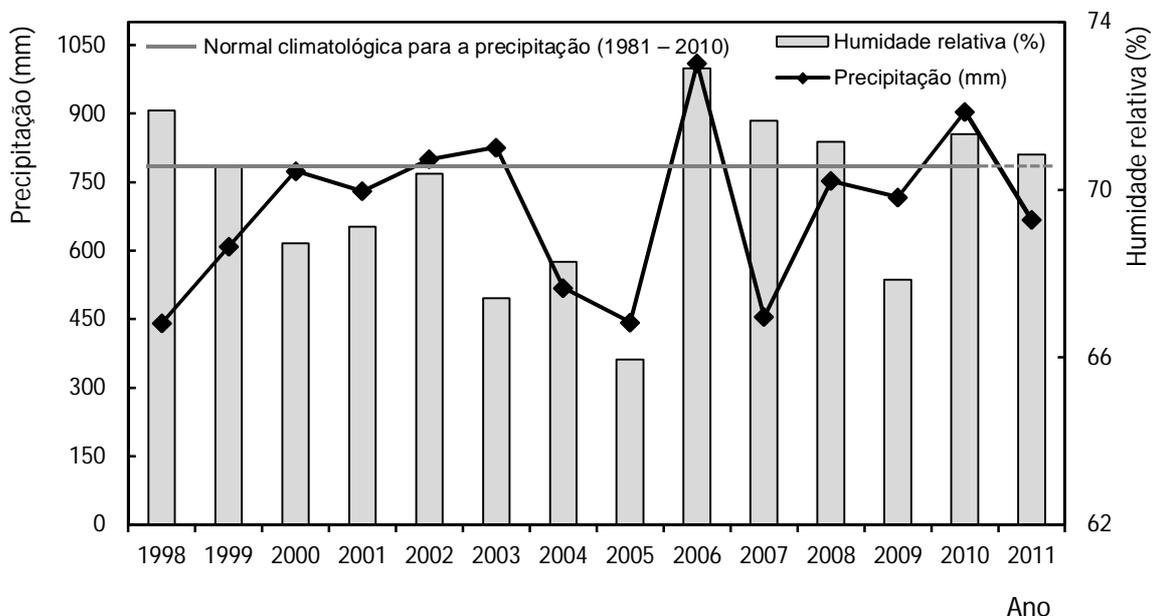


Figura 5.30 – Precipitação e humidade relativa na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.

Pode concluir-se que em Lisboa a precipitação média total, ao longo destes 14 anos, foi de 690 mm. O ano de 2005 foi o mais seco, com uma precipitação total de 443 mm, e o de 2006 o de maior quantidade de precipitação, atingindo um valor de 1010 mm, sendo também o ano com maior percentagem de humidade relativa (72 %).

Foi traçada a normal climatológica entre 1981 a 2010 referente à precipitação para a cidade de Lisboa, obtendo-se uma média cumulativa dos 12 meses de 774 mm, valor acima da precipitação média total ocorrida entre 1998 e 2011, evidenciando uma diminuição da precipitação nos anos em estudo.

No que respeita à humidade média relativa obteve-se um valor médio de 70 %.

Na figura 5.31 estão representados os dados anuais, entre 1998 e 2011, relativos à intensidade média do vento, podendo-se constatar que, em Lisboa, esta foi de 3.5 m/s.

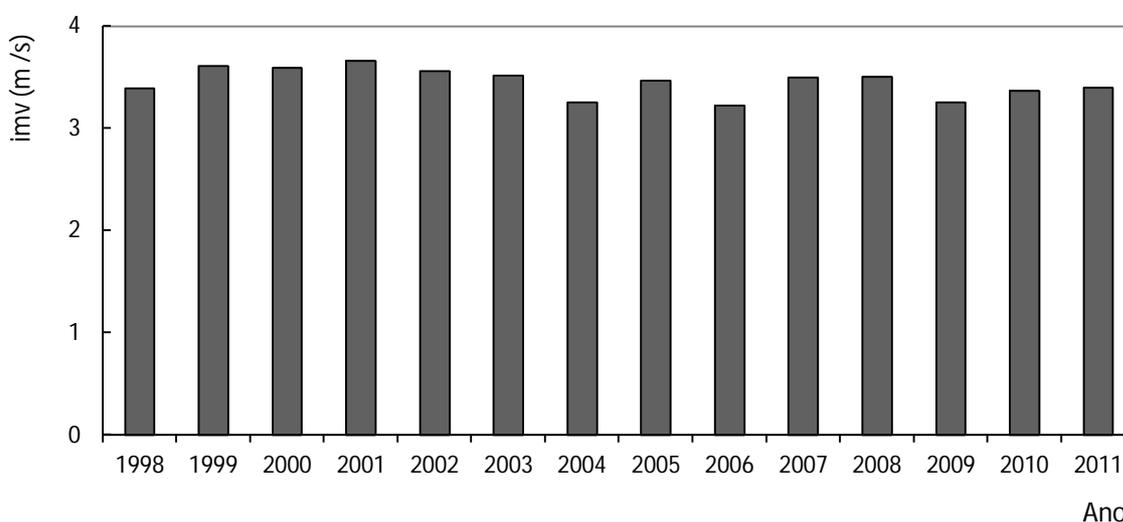


Figura 5.31 – Intensidade média do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.

Na figura 5.32 estão representados os dados anuais, entre 1998 e 2011, relativos à direcção do vento na cidade de Lisboa, onde a predominância do vento foi de Sudoeste (SW) e Oeste (W) (figura 5.33).

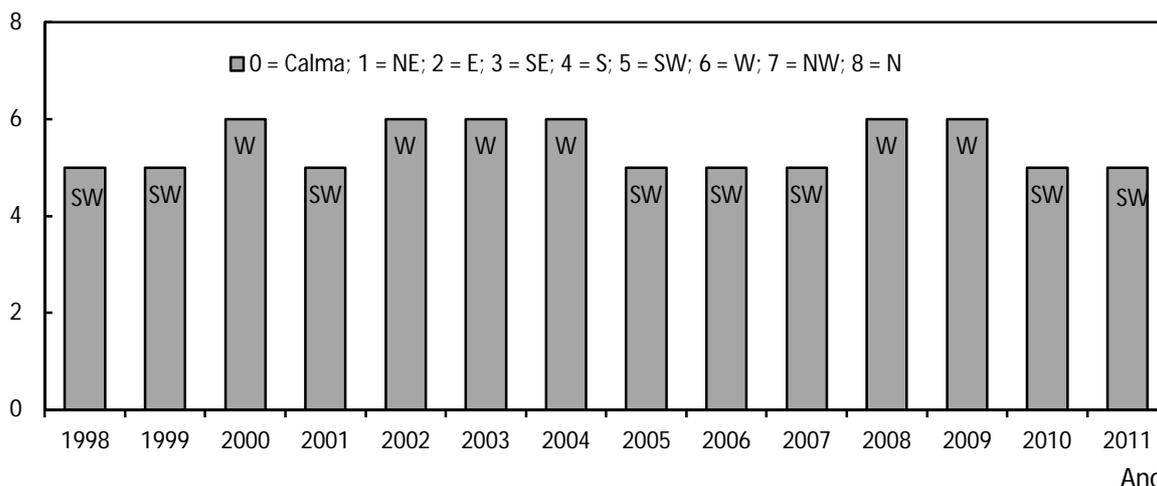


Figura 5.32 – Direcção do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.

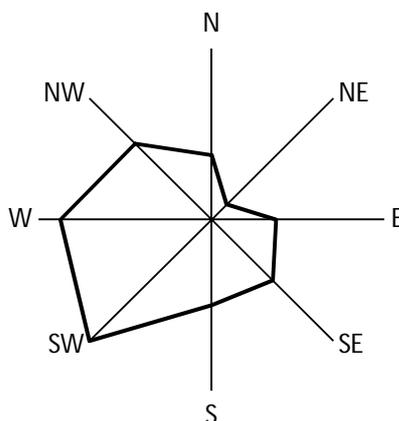


Figura 5.33 – Predominância do vento na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.

Na figura 5.34 estão representados os dados anuais, entre 1998 e 2011, relativos às temperaturas média, máxima e mínima do ar, assim como as normais climatológicas, entre 1981 e 2010, para a respectivas temperaturas.

Pode verificar-se que a temperatura média do ar em Lisboa, nos anos analisados, se situa entre os 16 e os 17 °C, sendo a média da temperatura máxima anual de 31 °C e da mínima de 6.5 °C.

Para as normais climatológicas, entre 1981 e 2010, referentes às temperaturas média do ar, média da temperatura máxima e média da mínima obtiveram-se os valores de 17.4 °C, 32.2 °C e 6.8 °C, respectivamente.

Entre 1998 e 2011 o valor mínimo de temperatura foi de 0.2 °C, ocorrida em Março de 2005 e o máximo de 41.8 °C, ocorrido no mês de Agosto de 2003.

Ao comparar a normal climatológica da temperatura média do ar com a temperatura média do ar ocorrida durante o período em análise verifica-se que esta segue a tendência da normal climatológica. O mesmo não acontece relativamente às temperaturas máximas e mínimas, em que a normal climatológica para a máxima está ligeiramente acima e para a mínima ligeiramente abaixo, indicando uma tendência, de descida das temperaturas máximas e aumento das mínimas, nos anos em análise.

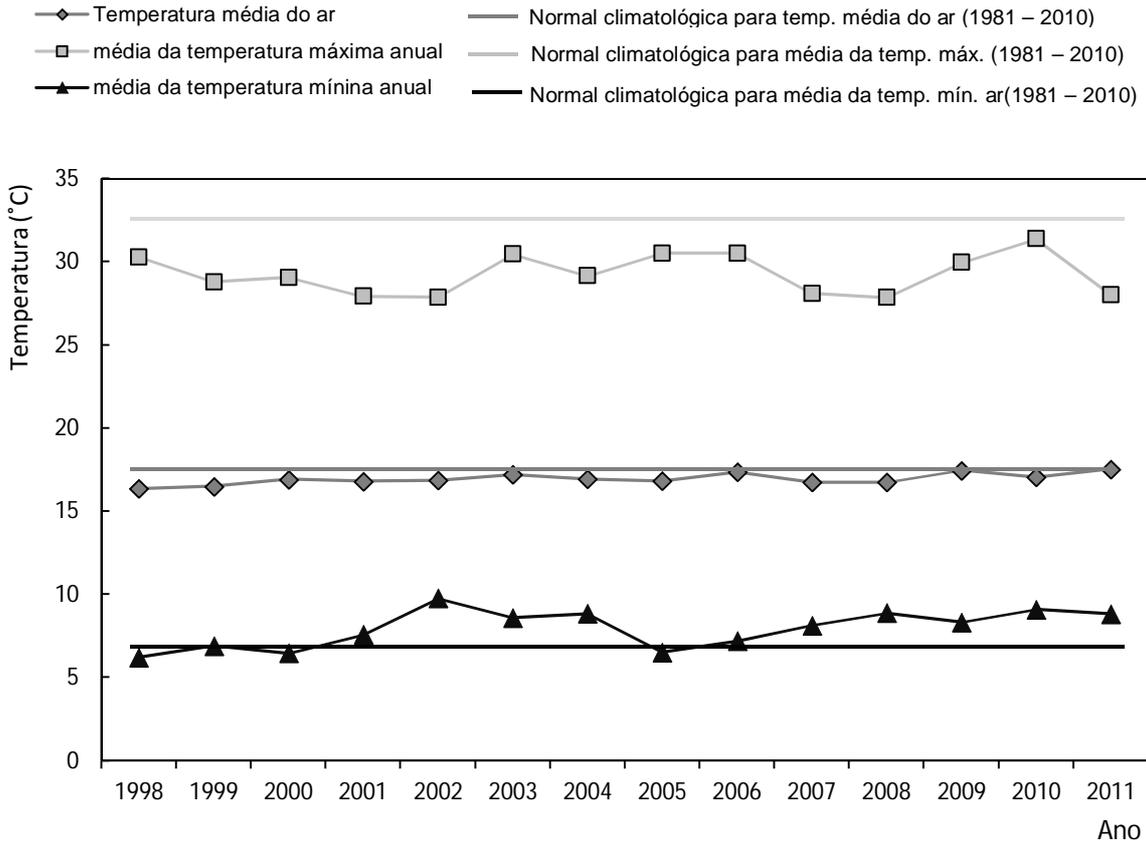


Figura 5.34 – Temperaturas média, máxima e mínima na cidade de Lisboa entre os anos de 1998 e 2011.

Análise integrada dos resultados

6.1. Introdução

Após a apresentação e discussão dos resultados no capítulo 5, perspectiva-se a complexidade do conjunto dos dados deste trabalho. O propósito deste capítulo será realizar uma análise integrada dos resultados tentando estabelecer relações entre diversas variáveis. Esta será uma desafiante tarefa pelos motivos apresentados de seguida.

6.2. Variabilidade e complexidade dos dados em análise

A variabilidade dos dados obtidos ao longo dos cerca de 10 anos de estudo, nos vários compartimentos ambientais e nas diversas matrizes, está naturalmente relacionada com a sua diversidade pois analisaram-se folhas de choupo, solos, pó-de-estrada, água da chuva e partículas em suspensão.

Apesar das diversas matrizes partilharem as mesmas fontes de poluição (ex: emissões dos veículos automóveis) os mecanismos diferenciados de deposição, lixiviação e absorção nas diversas matrizes são certamente diferentes. A variação espacial dos resultados é um factor a ter em conta, dado terem sido usados vários locais da cidade com diferentes topologias, diferentes intensidades de tráfego, perfis de tráfego automóvel e diferentes condições dos solos.

A variação temporal dos resultados é razoável e abrange diversas fases do desenvolvimento societário em Portugal. No final do período do estudo iniciou-se uma época de crise económica que ainda perdura. Esta situação produziu diversas alterações comportamentais, nomeadamente menor intensidade de tráfego, envelhecimento do parque automóvel e aquisição de novos automóveis, menos potentes e menos poluentes. Assistiu-se também a uma “dieselização” dos automóveis com predominância dos motores a diesel de baixa cilindrada (~1500 cm³) e à introdução, apesar de uma forma pouco expressiva, de veículos híbridos e eléctricos.

Outro factor que contribuiu para a complexidade e variabilidade dos resultados foi o facto de um dos locais estudados, o Marquês de Pombal, ter sido alvo de uma profunda

alteração devido à construção do chamado “Túnel do Marques”, com implicações globais na distribuição do tráfego automóvel da cidade.

Nos solos, os incrementos dos teores em metais devem-se, essencialmente, à deposição de partículas atmosféricas produzidas pelos motores de combustão dos veículos. Estes metais somam-se aos teores de metais naturalmente existentes nos solos originários dos processos naturais de formação desses mesmos solos. A determinação das condições iniciais do estado dos solos é geralmente impossível de obter. Para tentar obviar este caso recorreu-se ao solo amostrado em Mira (Cavadas) como valor de fundo. Esta escolha recaiu sobre uma localidade afastada dos grandes centros urbanos e com diminuto tráfego automóvel nas proximidades.

Também a manta morta contribuirá com algum teor de metais que poderá ser lixiviado pelas chuvas para as camadas mais profundas da superfície. Algum teor destes metais poderá ser absorvido pelas plantas e/ou levado pelo vento agregado às poeiras da camada superficial dos solos. O pó-de-estrada resulta, essencialmente, destas poeiras dos solos levantadas pelo vento a que se agregam as partículas produzidas pela circulação automóvel, resultantes do desgaste dos veículos (pneus, sistema de travagem, desgaste da carroçaria, etc) (Zeachmeister *et al.*, 2005).

Nos solos os processos são geralmente realizados com uma dinâmica lenta no tempo com excepção das situações extremas de deposição ou lixiviação.

Nas folhas os processos de contaminação pelos metais seguirão, essencialmente, a via da deposição de partículas sobre as folhas complementando-se com os processos de absorção dos metais dos solos através das raízes e transporte até as folhas. Este é um processo que é muito dependente de cada espécie, dos metais e das condições de pH e humidade nos solos (Oliveira, 2004; Bernardes, 2005). É geralmente um processo de importância diminuta face ao processo de deposição atmosférica.

Os teores de metais na água da chuva resultam do arrastamento das partículas poluentes pelas gotas de chuva durante a sua queda. Este processo é dependente de diversas situações como são os teores de poluição no ar, a altura das nuvens, o tamanho das gotas de chuva, a intensidade da chuva e o vento. Está-se também, neste caso, dependente de diversos factores não directamente quantificados neste estudo.

Os factores meteorológicos são determinantes em muitos processos de dispersão de poluentes e assumem um papel importante em todo o processo. A sua influência em cada um dos anos amostrados foi diferente devido à sua variabilidade. As tão referidas alterações climáticas poderão ter-se manifestado neste estudo onde em alguns dos anos se registaram níveis de precipitação muito abaixo da normal climatológica, como se pode verificar na figura 5.30 do subcapítulo 5.8.

A precipitação poderá ser um dos factores determinantes na lavagem das partículas depositadas sobre as folhas, no arraste do pó-de-estrada e na lixiviação dos metais nos solos.

A intensidade e direcção do vento são dois outros factores primordiais na dispersão dos poluentes na atmosfera e no arrastamento do pó-de-estrada e que certamente irão influenciar/condicionar os resultados de ano para ano.

Pode concluir-se que a elevada variabilidade e complexidade dos dados dificultou a sua análise integrada, nomeadamente nas tentativas de obtenção de correlações simples e directas entre variáveis discretas.

6.3. Correlações entre os teores de metais nas folhas de choupo e nos solos

O processo imediato de análise do conjunto de dados será estabelecer correlações entre os teores dos diversos metais nas duas matrizes mais intensamente analisadas, sendo elas as folhas de choupo e os solos.

Os dados serão correlacionados para cada local e para cada metal durante os vários anos de análise (2003 a 2011), sendo cada ponto correspondente a um ano de análise. Nas figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 estão representadas as correlações entre as folhas de choupo e os solos para o chumbo, cádmio, níquel e crómio respectivamente, nos vários locais em estudo.

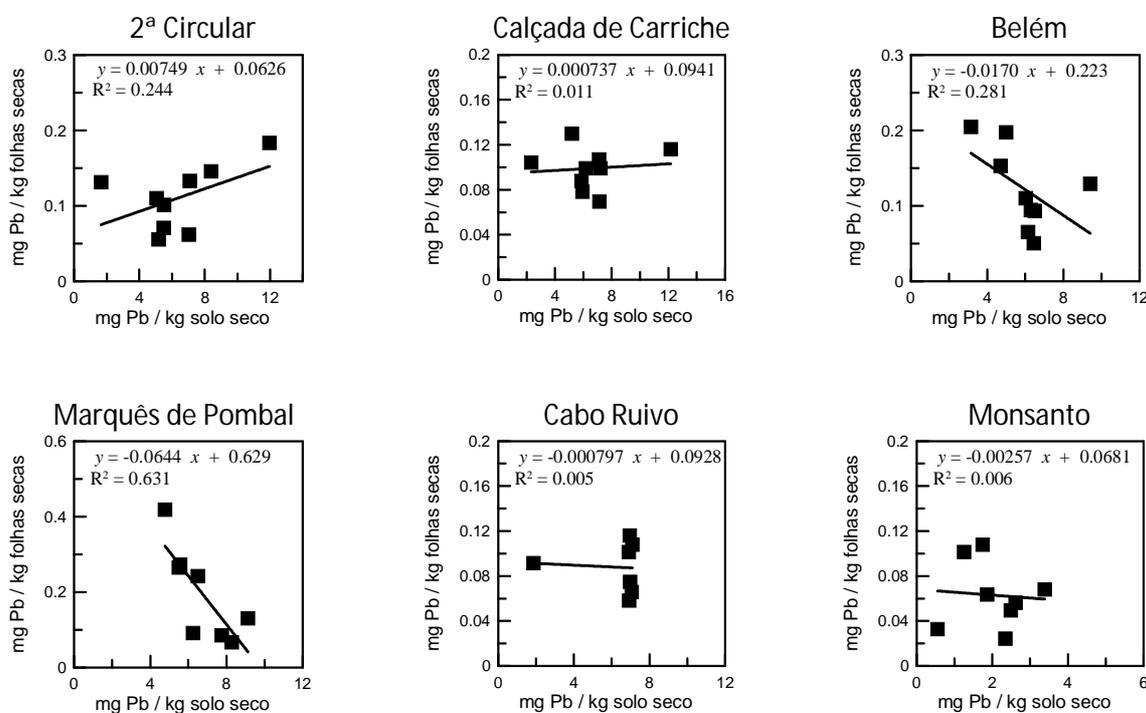


Figura 6.1 – Correlações entre os teores de chumbo nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.

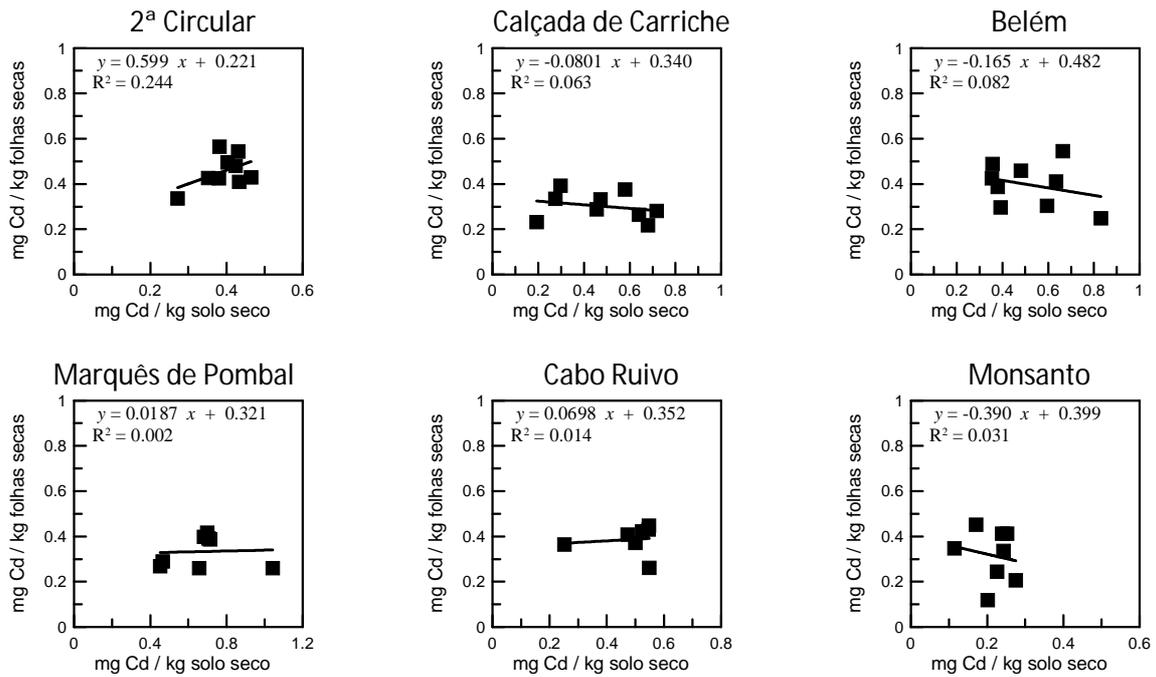


Figura 6.2 – Correlações entre os teores de cádmio nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.

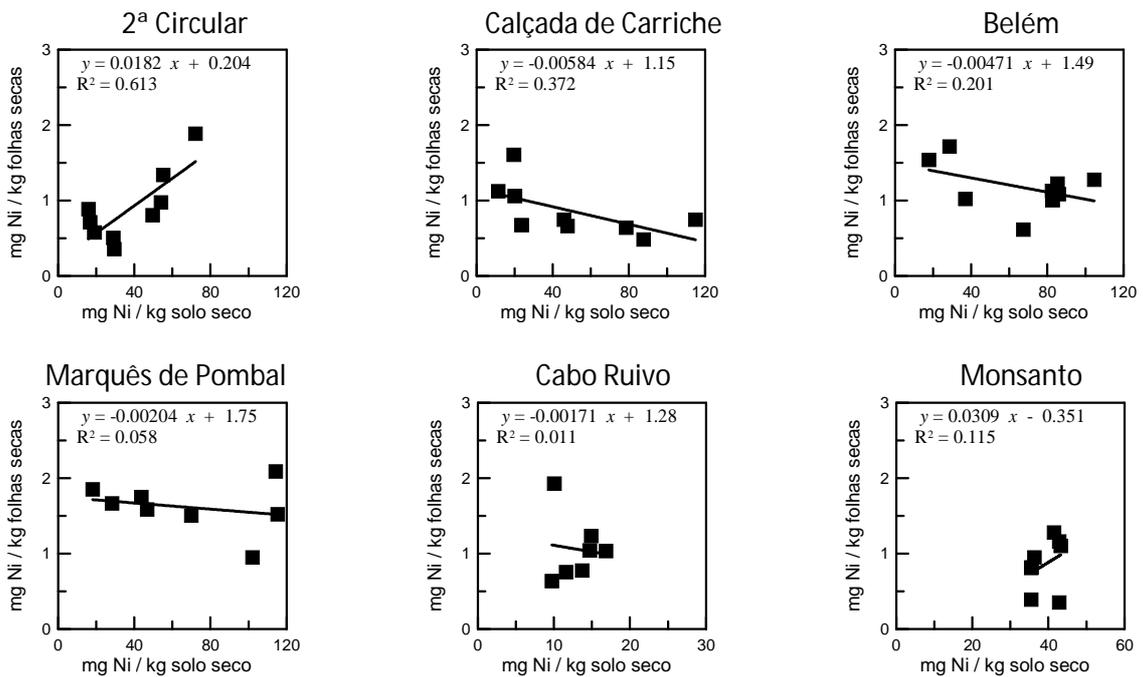


Figura 6.3 – Correlações entre os teores de níquel nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.

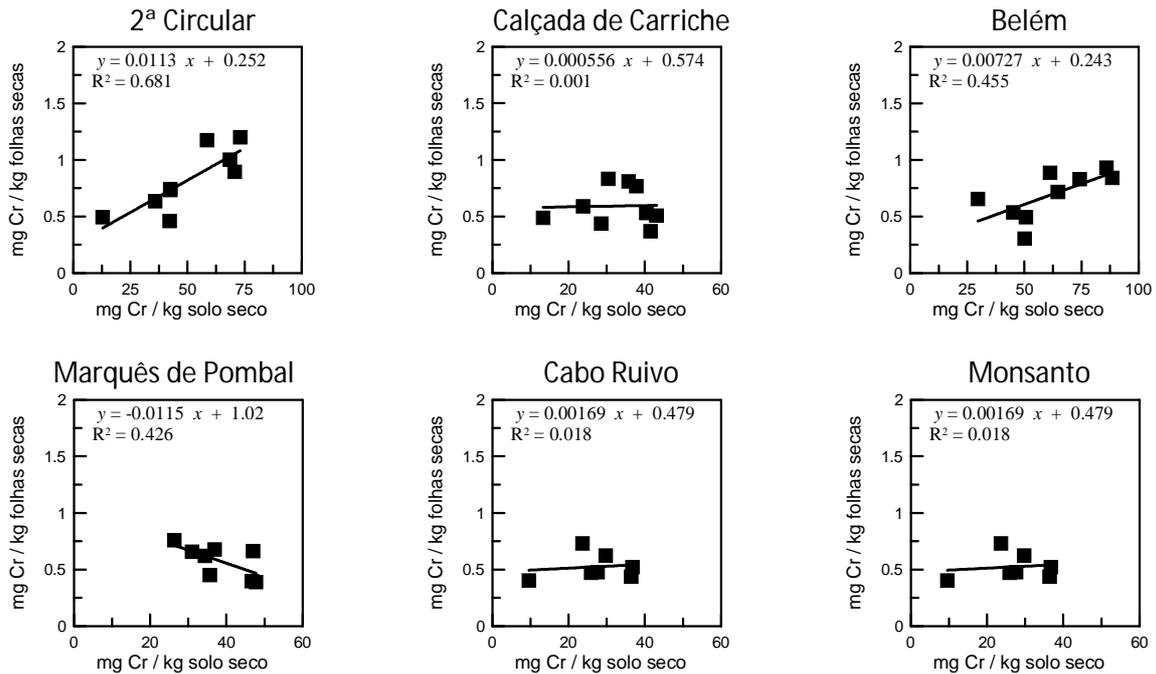


Figura 6.4 – Correlações entre os teores de crómio nas folhas de choupo e nos solos para os vários locais em estudo, entre os anos de 2003 e 2011.

Da análise dos gráficos das correlações entre os teores chumbo, cádmio, níquel e crómio, nas folhas de choupo e nos solos é possível verificar-se que para todos os metais e em todos os locais o factor de correlação existente é muito baixo. Este facto pode ser explicado uma vez que os teores de metais encontrados nas folhas de choupo, em todos os locais, são consideravelmente mais baixos do que os encontrados nos solos, o que seria de esperar uma vez que os solos apresentam uma elevada capacidade de retenção dos metais tóxicos, sendo os valores correspondentes ao teor de metais acumulado ao longo dos anos, enquanto os choupos, sendo árvores de folha caduca, permitem determinar o teor em metais relativo apenas a um ano meteorológico, uma vez que o que se avalia é o teor depositado na folha durante o ano de amostragem.

Pode ainda concluir-se que um aumento ou diminuição no teor de metais nas folhas de choupo nem sempre é verificado de igual forma nos solos. Esta diferença, provavelmente, pode estar relacionada com o explicado no sub-capítulo 6.2, sendo a variabilidade e complexidade dos resultados muito elevadas uma vez que existem variáveis (como por exemplo factores meteorológicos) cuja influência nestas dinâmicas é ainda razoavelmente desconhecida. No entanto, uma clara tendência pode ser assinalada nas figuras 6.1 a 6.4., onde se verifica que para a 2ª Circular a correlação entre os metais nas folhas de choupo e nos solos circundantes é sempre positiva. Para os restantes locais as correlações apresentam comportamentos variados que impedem destacar um comportamento típico.

6.4. Aplicação da análise de componentes principais aos resultados

Um dos métodos mais utilizados para o estudo de modelos complexos envolvendo um número elevado de variáveis é a análise de componentes principais (ACP ou PCA, Principal Components Analysis). Este método, descrito de forma resumida no anexo 4, procura reduzir o número de variáveis iniciais para uma melhor análise das várias componentes em estudo. Para o efeito, estabelece correlações entre as variáveis originais, transformando-as num novo conjunto, com um número menor de variáveis, que se designam por componentes principais (PC, Principal Component) (Massart et al., 2003).

A aplicação do método é, actualmente, bastante facilitada através da utilização de programas informáticos. Neste trabalho utilizou-se o SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versão 21.0 da IBM, programa informático que permite a realização de cálculos estatísticos complexos e a visualização dos seus resultados em poucos segundos (Pestana e Gageiro, 2014).

A utilização de análise factorial, nomeadamente o PCA, é muito frequente no campo da poluição atmosférica (Wang et al., 2015; Pipalatkhar et al., 2012; Almeida et al., 2004).

Na aplicação do programa foi experimentada a utilização dos dados normalizados em alternativa aos dados reais. Para a normalização de cada valor real foi aplicada a expressão apresentada na equação 6.1:

$$\text{Valor normalizado} = \frac{x_{real} - X_{médio}}{s} \quad (\text{Eq 6.1})$$

onde X_{real} representa cada um dos valores iniciais, $X_{médio}$ a respectiva média e s o desvio padrão.

Verificou-se que as diferenças obtidas eram insignificantes pelo que se optou por trabalhar com os dados originais (reais). Desta forma, evitou-se a possibilidade de introdução de erros, minimizando a manipulação dos dados.

6.4.1. Análise global dos resultados através da PCA

A primeira tentativa de análise global dos resultados através do processo PCA realizou-se considerando todos os resultados obtidos no estudo.

Como se verifica, consideraram-se, para os anos em estudo (2003 – 2011), os teores dos quatro metais (Pb, Ni, Cd, Cr) nas folhas de choupo, os teores dos mesmos metais nos solos, os teores de poluentes associados à qualidade do ar (NO, CO, NO₂, PM_{2.5} e PM₁₀) e os

valores dos parâmetros caracterizadores das condições meteorológicas (precipitação, humidade, intensidade e direcção do vento, temperatura média, máxima média e mínima média do ar). Para todos estes conjuntos de dados, foram considerados, para cada ano de análise, os valores médios anuais.

Na tabela 6.1 apresenta-se a chave de codificação utilizada na identificação das variáveis das tabelas 6.2 e seguintes.

Tabela 6.1 – Codificação das variáveis utilizadas na análise de PCA.

Símbolo	Significado
S	Solos
F	Folhas
RA	Ramada, Odivelas
AF	Alfragide
OL	Olivais
AL	Av. Liberdade
EC	Entre-Campos
RE	Restelo
MP	Marquês Pombal
BE	Belém
CC	Calçada de Carriche
CR	Cabo Ruivo
2C	2ª Circular
MO	Monsanto
Pre	Precipitação
Hum	Humidade
I_Vent	Intensidade do vento
Tmed	Temperatura média
TMmed	Temperatura máxima média
TNmed	Temperatura mínima média
D_Vent	Direcção do vento

A aplicação do método PCA ao conjunto global de resultados deu origem à existência de apenas dois grupos de variáveis com valores próprios superiores a um, ou seja, existem apenas dois componentes principais que explicam uma variância total de 99.9 %, com o PC₁ a explicar 61.8 % da variância e o PC₂ a explicar 38.2 %, como pode ver-se na tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Variâncias dos dois componentes principais na PCA aplicada aos resultados globais.

PC	% de variância
1	61.8
2	38.2

Na tabela 6.3 apresenta-se a extracção dos valores pelo método da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, ordenados por ordem decrescente, para os dois componentes principais referidas.

Da observação da tabela 6.3 constata-se que o primeiro componente principal (PC_1) está essencialmente associado aos parâmetros de qualidade do ar. No PC_1 as variáveis que apresentam coeficientes de ponderação superiores a 0.65, valor normalmente usado para a escolha das variáveis (Almeida *et al.*, 2004), para além dos parâmetros associados à qualidade do ar, são o teor de cádmio nas folhas de choupo da Calçada de Carriche, a temperatura máxima média, o teor de crómio nas folhas de choupo da Calçada de Carriche e a humidade.

O segundo componente principal (PC_2) está associado aos teores dos metais nas folhas de choupo e nos solos. Para além das variáveis já referidas as que apresentam um coeficiente de ponderação superior a 0.65 são a temperatura média do ar e o teor de PM_{10} nos Olivais.

A análise de componentes principais envolvendo todas as variáveis do estudo apresenta assim uma utilidade diminuta para a análise desta realidade complexa em Lisboa. Efectivamente o conjunto de variáveis é extenso e os valores para cada variável são apenas 9 (um por cada ano de análise).

A estratégia seguinte passou por reduzir o número de variáveis a considerar. Desta forma optou-se por avaliar cada conjunto dos seguintes dados:

- Dados relacionados com a qualidade do ar;
- Dados meteorológicos;
- Teores dos metais nas folhas de choupo;
- Teores dos metais nos solos;
- Teores de metais nas folhas e nos solos.

Tabela 6.3 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para PC₁ e PC₂.

Variáveis	PC ₁	Variáveis (cont.)	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis (cont.)	PC ₂
PM ₁₀ _AF	0.998	F_Pb_CC	-0.064	F_Pb_CC	0.998	S_Cr_2C	-0.099
F_Cd_CC	0.997	S_Cd_CC	-0.088	F_Pb_CR	0.995	F_Cd_MO	-0.115
NO ₂ _RA	0.996	F_Pb_CR	-0.095	F_Pb_MP	0.993	S_Cd_BE	-0.117
PM ₁₀ _RA	0.994	F_Pb_MP	-0.119	S_Pb_BE	0.989	CO_RE	-0.152
NO ₂ _RE	0.992	F_Cd_BE	-0.119	S_Cr_MO	0.987	NO_AF	-0.154
PM ₁₀ _AL	0.992	S_Pb_BE	-0.147	S_Cr_CC	0.981	PM _{2.5} _EC	-0.161
CO_RE	0.988	S_Cr_MO	-0.160	F_Pb_BE	0.979	S_Ni_CR	-0.179
NO_AF	0.988	S_Cr_CC	-0.193	Tmed	0.975	F_Ni_MP	-0.258
NO ₂ _AF	0.987	Tmed	-0.221	F_Cr_CR	0.969	PM _{2.5} _AF	-0.263
PM _{2.5} _EC	0.987	F_Pb_2C	-0.290	F_Pb_2C	0.957	PM ₁₀ _RE	-0.301
NO ₂ _OL	0.975	S_Ni_BE	-0.357	S_Ni_BE	0.934	S_Ni_CC	-0.302
PM _{2.5} _AF	0.965	F_Cd_MP	-0.369	S_Pb_CC	0.909	PM ₁₀ _EC	-0.327
PM ₁₀ _RE	0.954	S_Pb_CC	-0.416	S_Pb_2C	0.873	F_Cd_2C	-0.372
PM ₁₀ _EC	0.945	S_Pb_2C	-0.488	PM ₁₀ _OL	0.866	NO_RE	-0.373
NO_RE	0.928	S_Cr_BE	-0.531	F_Pb_MO	0.842	F_Ni_CR	-0.406
CO_AF	0.910	F_Pb_MO	-0.539	F_Ni_2C	0.834	CO_AF	-0.414
NO_AL	0.905	F_Ni_2C	-0.552	S_Pb_CR	0.811	NO_AL	-0.425
TMmed	0.900	F_Cr_MO	-0.552	S_Pb_MP	0.699	CO_EC	-0.435
CO_EC	0.900	F_Ni_CC	-0.559	S_Ni_2C	0.653	NO_EC	-0.457
NO_EC	0.890	S_Pb_MP	-0.715	PM _{2.5} _OL	0.642	NO ₂ _EC	-0.465
NO ₂ _EC	0.885	D_Vent	-0.719	F_Cr_2C	0.624	NO ₂ _AL	-0.498
NO ₂ _AL	0.867	S_Ni_2C	-0.757	F_Cr_CC	0.588	NO_OL	-0.566
NO_OL	0.824	F_Cr_2C	-0.782	S_Cd_MP	0.574	NO_RA	-0.581
NO_RA	0.814	S_Cd_MP	-0.819	F_Cr_BE	0.574	Hum	-0.615
F_Cr_CC	0.809	F_Cr_BE	-0.819	F_Ni_BE	0.562	D_Vent	-0.695
Hum	0.789	F_Ni_BE	-0.827	TMmed	0.435	CO_RA	-0.701
PM _{2.5} _OL	0.767	F_Ni_CR	-0.914	F_Cr_MP	0.316	CO_AL	-0.761
CO_RA	0.714	F_Cd_2C	-0.928	S_Cr_CR	0.312	F_Ni_CC	-0.829
CO_AL	0.649	F_Cr_MP	-0.949	S_Ni_MO	0.283	F_Cr_MO	-0.834
S_Pb_CR	0.585	S_Cr_CR	-0.950	F_Ni_MO	0.277	S_Cr_BE	-0.848
CO_OL	0.513	S_Ni_CC	-0.953	S_Cd_2C	0.275	CO_OL	-0.858
PM ₁₀ _OL	0.501	S_Ni_MO	-0.959	NO ₂ _OL	0.221	F_Cd_MP	-0.930
S_Ni_MP	0.302	F_Ni_MO	-0.961	TNmed	0.194	S_Ni_MP	-0.953
F_Cr_CR	0.248	S_Cd_2C	-0.961	NO ₂ _AF	0.160	I_Vent	-0.970
I_Vent	0.243	F_Ni_MP	-0.966	PM ₁₀ _AL	0.126	S_Cd_MO	-0.985
F_Pb_BE	0.205	TNmed	-0.981	NO ₂ _RE	0.125	S_Cd_CR	-0.988
S_Cd_MO	0.175	S_Ni_CR	-0.984	PM ₁₀ _RA	0.106	S_Pb_MO	-0.990
S_Cd_CR	0.154	S_Cd_BE	-0.993	PM ₁₀ _AF	0.063	F_Cd_CR	-0.993
S_Pb_MO	0.140	F_Cd_MO	-0.993	Pre	0.000	F_Cd_BE	-0.993
F_Cd_CR	0.121	S_Cr_2C	-0.995	F_Cd_CC	-0.074	S_Cd_CC	-0.996
S_Cr_MP	-0.026	Pre	-1.000	NO ₂ _RA	-0.091	S_Cr_MP	-1.000

Nos subpontos 6.4.2, 6.4.3, 6.4.4, 6.4.5 e 6.4.6 apresenta-se a análise de componentes principais para cada um dos conjuntos de dados mencionados anteriormente, de modo a identificar as variáveis representativas de cada conjunto de dados. Na análise por PCA final serão consideradas estas variáveis para realizar uma avaliação global dos resultados.

6.4.2. Análise PCA às variáveis associadas à qualidade do ar em Lisboa

A aplicação do método PCA aos dados associados à qualidade do ar em Lisboa deu origem a quatro grupos de variáveis com valores próprios superiores a um, ou seja, existem quatro componentes principais que explicam uma variância total de 90.3 %, como se pode ver na tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Variâncias dos quatros componentes principais na PCA aplicada aos resultados referentes à qualidade do ar em Lisboa.

PC	% de variância
1	69.8
2	13.2
3	4.8
4	2.5

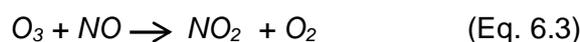
As variáveis escolhidas são as obtidas, simultaneamente, nas diversas estações da rede da qualidade do ar em Lisboa. Com essas variáveis realizou-se a análise PCA e obteve-se a matriz de componentes, após rotação Varimax, mostrada na tabela 6.5, estando a negrito as variáveis, para cada componente principal, que apresentam um coeficiente de ponderação superior a 0.65.

Por análise da tabela 6.5 constata-se que existe uma correlação entre as PM_{10} e $PM_{2.5}$ quando existem resultados para ambos os tamanhos de partículas. Recorde-se que algumas estações apenas medem PM_{10} (Calado, 2010). Observa-se também uma relação forte entre os teores de NO e NO_2 . Efectivamente está bem estabelecida a relação entre NO, NO_2 e O_3 como descrito por Han *et al* (2011) e Kenty *et al* (2007).

Tabela 6.5 – Resultados ordenados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados à qualidade do ar.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃	Variáveis	PC ₄
CO_AF	0.888	NO ₂ _EC	0.943	NO ₂ _RA	0.951	PM ₁₀ _OL	0.921
PM ₁₀ _AF	0.866	CO_RA	0.795	NO ₂ _RE	0.920	PM _{2.5} _OL	0.800
CO_AL	0.860	CO_RE	0.794	NO ₂ _AF	0.786	PM ₁₀ _RA	0.669
PM _{2.5} _AF	0.807	NO_EC	0.775	PM ₁₀ _RE	0.651	NO ₂ _OL	0.667
CO_EC	0.755	NO ₂ _AL	0.748	NO_RA	0.634	PM ₁₀ _AL	0.578
PM ₁₀ _AL	0.739	CO_OL	0.678	NO_RE	0.567	CO_RE	0.518
PM ₁₀ _EC	0.718	NO_OL	0.661	NO_AF	0.562	NO ₂ _AF	0.513
NO_AF	0.707	PM _{2.5} _EC	0.564	NO ₂ _OL	0.544	PM _{2.5} _EC	0.495
NO_OL	0.666	NO_RA	0.532	NO ₂ _AL	0.527	PM ₁₀ _EC	0.457
NO_RE	0.658	PM ₁₀ _EC	0.519	PM _{2.5} _OL	0.511	PM _{2.5} _AF	0.434
NO_AL	0.656	NO_AL	0.505	NO_AL	0.510	PM ₁₀ _AF	0.415
PM _{2.5} _EC	0.640	PM ₁₀ _RE	0.478	CO_EC	0.434	CO_AF	0.316
PM ₁₀ _RA	0.603	CO_AL	0.476	NO_EC	0.358	NO_AF	0.293
PM ₁₀ _RE	0.568	CO_EC	0.463	NO_OL	0.330	NO_RE	0.276
CO_RA	0.558	PM ₁₀ _RA	0.396	PM ₁₀ _AL	0.326	CO_OL	0.223
CO_OL	0.552	PM _{2.5} _AF	0.370	CO_RE	0.251	NO ₂ _RE	0.213
NO_RA	0.522	NO_RE	0.348	PM ₁₀ _AF	0.207	NO_AL	0.199
NO_EC	0.506	NO_AF	0.304	CO_RA	0.200	PM ₁₀ _RE	0.159
NO ₂ _OL	0.495	CO_AF	0.294	CO_AL	0.182	NO_EC	0.082
NO ₂ _AL	0.402	NO ₂ _RA	0.225	PM ₁₀ _RA	0.180	NO ₂ _RA	0.051
PM _{2.5} _OL	0.233	NO ₂ _RE	0.165	PM _{2.5} _EC	0.163	CO_EC	0.043
NO ₂ _RE	0.219	PM ₁₀ _AL	0.117	CO_AF	0.157	CO_RA	0.000
NO ₂ _RA	0.196	PM ₁₀ _AF	0.116	PM _{2.5} _AF	0.152	NO_OL	-0.011
PM ₁₀ _OL	0.174	NO ₂ _OL	0.070	NO ₂ _EC	0.091	NO ₂ _AL	-0.029
CO_RE	0.172	PM ₁₀ _OL	0.067	PM ₁₀ _EC	0.068	CO_AL	-0.037
NO ₂ _EC	0.117	NO ₂ _AF	-0.004	PM ₁₀ _OL	-0.004	NO ₂ _EC	-0.042
NO ₂ _AF	-0.060	PM _{2.5} _OL	-0.208	CO_OL	-0.193	NO_RA	-0.209

A relação entre O₃, NO e NO₂ e a sua inter-conversão em condições atmosféricas é, geralmente, explicada pelas seguintes reacções:



em que *M* (geralmente N₂ ou O₂) representa uma molécula que absorve o excesso de energia vibracional, estabilizando desta forma a molécula de O₃ formada.

Da análise de componentes principais às variáveis da qualidade do ar pode assumir-se que a variável PM_{10} representa o teor de partículas no ar podendo assim descartar-se a variável $PM_{2.5}$. As variáveis NO_2 e NO serão representadas pela variável NO_2 , sendo esta a variável considerada pela EPA e pela APA para a construção dos respectivos índices da qualidade do ar (APA, 2015; EPA, 2015).

A aplicação do método PCA aos novos dados associados à qualidade do ar em Lisboa manteve a existência de quatro grupos de variáveis com valores próprios superiores a um (tabela 6.6), ou seja, existem quatro componentes principais que explicam uma variância total de 96.8 % (tabela 6.7).

Tabela 6.6 – Conjunto de variáveis representativas da qualidade do ar em Lisboa.

Variáveis do PC ₁	PC ₁	Variáveis do PC ₂	PC ₂	Variáveis do PC ₃	PC ₃	Variáveis do PC ₄	PC ₄
CO_AF	0.887	NO ₂ _EC	0.931	NO ₂ _RA	0.949	PM ₁₀ _OL	0.912
PM ₁₀ _AF	0.878	CO_RA	0.813	NO ₂ _RE	0.934	PM ₁₀ _RA	0.664
CO_AL	0.852	CO_RE	0.775	NO ₂ _AF	0.824	NO ₂ _OL	0.616
CO_EC	0.763	NO ₂ _AL	0.756	PM ₁₀ _RE	0.650	PM ₁₀ _AL	0.547
PM ₁₀ _AL	0.750	CO_OL	0.700	NO ₂ _OL	0.586	CO_RE	0.529
PM ₁₀ _EC	0.708	PM ₁₀ _EC	0.517	NO ₂ _AL	0.518	PM ₁₀ _EC	0.470
PM ₁₀ _RA	0.604	CO_AL	0.498	CO_EC	0.421	NO ₂ _AF	0.444
PM ₁₀ _RE	0.578	PM ₁₀ _RE	0.480	PM ₁₀ _AL	0.355	PM ₁₀ _AF	0.392
CO_RA	0.539	CO_EC	0.470	CO_RE	0.299	CO_AF	0.310
CO_OL	0.516	PM ₁₀ _RA	0.377	PM ₁₀ _RA	0.227	CO_OL	0.278
NO ₂ _OL	0.511	CO_AF	0.301	PM ₁₀ _AF	0.222	NO ₂ _RE	0.128
NO ₂ _AL	0.399	NO ₂ _RA	0.219	CO_RA	0.187	PM ₁₀ _RE	0.117
NO ₂ _RE	0.252	NO ₂ _RE	0.145	CO_AF	0.160	CO_RA	0.019
NO ₂ _RA	0.223	PM ₁₀ _AF	0.111	CO_AL	0.155	CO_EC	0.017
PM ₁₀ _OL	0.193	PM ₁₀ _AL	0.107	NO ₂ _EC	0.101	NO ₂ _EC	-0.014
CO_RE	0.161	NO ₂ _OL	0.053	PM ₁₀ _EC	0.092	NO ₂ _RA	-0.029
NO ₂ _EC	0.108	PM ₁₀ _OL	0.011	PM ₁₀ _OL	0.085	CO_AL	-0.035
NO ₂ _AF	-0.044	NO ₂ _AF	-0.018	CO_OL	-0.190	NO ₂ _AL	-0.045

Tabela 6.7 – Variâncias dos quatro componentes principais na segunda PCA aplicada aos resultados referentes à qualidade do ar em Lisboa.

PC	% de variância
1	64.7
2	14.2
3	11.6
4	6.3

Nesta nova aplicação da PCA constata-se que o primeiro componente está associado aos teores de CO e de partículas, com predominâncias das estações de AF, AL e EC.

O segundo componente está associado aos teores de NO₂, essencialmente, das estações de EC, AL e aos teores de CO nas estações de RA, RE e OL.

O terceiro componente principal está associado, principalmente, a teores de NO₂ e no último componente (já com reduzida variância associada) verifica-se a preponderância das partículas.

6.4.3. Análise PCA às variáveis associadas às condições meteorológicas em Lisboa

Aplicou-se às variáveis associadas às condições meteorológicas representadas na tabela 6.8, o método PCA para reduzir o número de variáveis a considerar. Da aplicação resultaram três componentes principais, PC₁, PC₂ e PC₃, que são mostradas na tabela 6.9.

Tabela 6.8 – Variáveis associadas às Condições meteorológicas.

Pre	Precipitação
Hum	Humidade
I_Vent	Intensidade do vento
D_Vent	Direcção do vento
Tmed	Temperatura média
TMmed	Temperatura máxima média
TNmed	Temperatura mínima média

Tabela 6.9 – Resultados do PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para PC₁, PC₂, PC₃.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃
Pre	0.794	TNmed	0.879	Hum	0.956
Tmed	0.771	D_Vent	0.744	Pre	0.321
TMmed	0.614	Pre	0.127	TNmed	0.195
Hum	0.161	Hum	0.099	Tmed	0.058
TNmed	0.066	Tmed	0.064	I_Vent	0.009
D_Vent	0.043	I_Vent	0.035	TMmed	-0.362
I_Vent	-0.733	TMmed	-0.483	D_Vent	-0.581

As três componentes principais explicam uma variância total de 75.6 % como pode ver-se na tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Variâncias das três componentes principais na PCA aplicada aos resultados referentes às condições meteorológicas em Lisboa.

PC	% de variância
1	32.0
2	23.1
3	20.5

Da análise da tabela 6.9 conclui-se que o PC₁ está associado à precipitação, à temperatura média e à temperatura máxima média do ar. Estas duas últimas variáveis estão interligadas pelo que apenas se considerará a temperatura média do ar.

O factor PC₂ englobe a temperatura mínima média do ar e a direcção do vento. Estando a temperatura mínima média relacionada com a temperatura média, não será considerada esta última variável mas apenas a direcção do vento, uma vez que na PC₁ já foi considerada a variável temperatura média do ar.

Do PC₃ apenas será considerado a humidade já que as restantes variáveis apresentam reduzidos valores para os respectivos coeficientes. Efectivamente a humidade apresenta, neste componente, um coeficiente de 0.956 enquanto a segunda variável, a precipitação, apresenta um coeficiente de 0.321 e também já foi considerada no PC₁.

Relativamente às variáveis associadas à meteorologia seleccionou-se a precipitação, a temperatura média do ar, a direcção do vento e a humidade como as variáveis a considerar como representativas deste grupo.

6.4.4. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nas folhas de choupo de Lisboa

Para a realização da análise de componentes principais aos dados relativos aos teores de metais nas folhas de choupo consideraram-se os valores obtidos para cada ano de análise e para cada local.

O método PCA revelou a existência de cinco componentes principais com atribuição das variâncias que se encontram na tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aplicada aos teores de metais nas folhas de choupo.

PC	% de variância
1	35.4
2	22.9
3	18.6
4	14.2
5	8.8

Os resultados, à matriz de componentes, após rotação Varimax, para os cinco componentes principais, são mostrados na tabela 6.12.

Constata-se, pela análise da tabela 6.12, que ao primeiro componente estão associados, essencialmente, os teores dos metais de chumbo e níquel. Ao segundo componente principal estão associados os teores de crómio e cádmio. No terceiro componente aparecem com maior relevância os teores dos metais de níquel e crómio. Ao quarto componente estão associados os teores dos quatro metais em estudo (Pb, Ni, Cd e Cr) ligados a um único local, Monsanto. Esta associação mostra que, provavelmente, em Monsanto o comportamento dos teores apresenta uma evolução distinta dos restantes locais. Por fim, no quinto componente aparecem os teores de metais associados ao Marquês de Pombal. Aparece também com um factor superior a 0.65 o teor de cádmio associado à 2ª Circular. Contudo, este quinto componente principal tem uma variância de apenas 8.8 %, sendo um componente com reduzida importância.

Tabela 6.12 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nas folhas de choupo da cidade de Lisboa.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃	Variáveis	PC ₄	Variáveis	PC ₅
F_Pb_2C	0.983	F_Cd_MP	0.958	F_Ni_IS	0.938	F_Pb_MO	0.875	F_Ni_MP	0.980
F_Pb_IS	0.898	F_Cr_BE	0.909	F_Cr_IS	0.910	F_Ni_MO	0.806	F_Cr_MP	0.846
F_Ni_2C	0.770	F_Cr_2C	0.835	F_Ni_BE	0.778	F_Cd_MO	0.805	F_Cd_2C	0.824
F_Pb_CC	0.724	F_Cr_CC	0.622	F_Ni_CC	0.706	F_Cr_MO	0.675	F_Pb_MP	0.308
F_Pb_BE	0.483	F_Ni_2C	0.578	F_Pb_CC	0.635	F_Cd_IS	0.586	F_Ni_IS	0.259
F_Cr_MP	0.477	F_Cd_IS	0.454	F_Ni_MO	0.546	F_Cd_CC	0.571	F_Ni_BE	0.251
F_Pb_MO	0.456	F_Cd_MO	0.410	F_Pb_IS	0.410	F_Cr_2C	0.463	F_Ni_2C	0.240
F_Pb_MP	0.299	F_Cd_2C	0.046	F_Pb_BE	0.345	F_Cd_2C	0.450	F_Ni_MO	0.228
F_Ni_BE	0.296	F_Cr_MO	0.008	F_Cr_MO	0.312	F_Cr_IS	0.291	F_Cd_BE	0.209
F_Cr_CC	0.236	F_Ni_MO	-0.012	F_Cd_2C	0.183	F_Cd_BE	0.180	F_Cr_MO	0.204
F_Cr_2C	0.233	F_Pb_2C	-0.030	F_Cr_MP	0.124	F_Ni_MP	0.138	F_Ni_CC	0.177
F_Cr_BE	0.233	F_Cd_BE	-0.038	F_Pb_MP	0.078	F_Ni_2C	0.102	F_Cd_MO	0.177
F_Cr_IS	0.139	F_Cr_IS	-0.079	F_Cr_CC	0.072	F_Pb_2C	0.101	F_Pb_2C	0.151
F_Ni_MO	0.029	F_Pb_MO	-0.081	F_Ni_MP	.062	F_Ni_CC	0.028	F_Cr_BE	0.114
F_Ni_CC	0.000	F_Ni_MP	-0.114	F_Pb_2C	.023	F_Pb_CC	0.023	F_Pb_MO	0.114
F_Ni_IS	-0.013	F_Pb_IS	-0.154	F_Cd_IS	0.002	F_Pb_IS	0.015	F_Pb_BE	0.099
F_Ni_MP	-0.061	F_Cr_MP	-0.202	F_Cd_CC	0.007	F_Cr_MP	0.031	F_Cr_2C	0.079
F_Cd_MP	-0.196	F_Ni_BE	-0.217	F_Ni_2C	0.067	F_Ni_IS	0.046	F_Pb_IS	0.033
F_Cd_MO	-0.230	F_Ni_IS	-0.227	F_Cd_BE	0.068	F_Cd_MP	0.079	F_Pb_CC	0.046
F_Cd_2C	-0.288	F_Cd_CC	-0.265	F_Pb_MO	0.085	F_Cr_CC	0.167	F_Cd_MP	0.163
F_Cd_CC	-0.319	F_Pb_CC	-0.266	F_Cd_MP	0.109	F_Pb_BE	0.168	F_Cr_IS	0.248
F_Cd_IS	-0.606	F_Ni_CC	-0.685	F_Cr_2C	0.166	F_Cr_BE	0.219	F_Cd_IS	0.289
F_Cr_MO	-0.637	F_Pb_BE	-0.781	F_Cr_BE	0.241	F_Pb_MP	0.289	F_Cd_CC	0.709
F_Cd_BE	-0.958	F_Pb_MP	-0.852	F_Cd_MO	0.316	F_Ni_BE	0.444	F_Cr_CC	0.724

6.4.5. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nos solos de Lisboa

Os teores de metais determinados em cada local e cada ano constituíram os valores de base para a aplicação do método PCA. Esta revelou a existência de cinco componentes principais com valores próprios superiores a um. As variâncias associadas a cada componente são apresentadas na tabela 6.13

Tabela 6.13 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aos teores de metais nos solos.

PC	% de variância
1	61.3
2	13.9
3	9.3
4	6.0
5	5.4

Os resultados da matriz de componentes, após rotação Varimax e normalização de Kaiser, são mostrados na tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nos solos da cidade de Lisboa.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃	Variáveis	PC ₄	Variáveis	PC ₅
S_Ni_MP	0.947	S_Cr_MO	0.813	S_Pb_IS	0.760	S_Cd_2C	0.943	S_Ni_IS	0.975
S_Cr_MP	0.941	S_Ni_2C	0.745	S_Pb_BE	0.694	S_Ni_MO	0.925	S_Ni_2C	0.283
S_Cd_CC	0.911	S_Pb_2C	0.739	S_Pb_CC	0.648	S_Cd_MP	0.395	S_Cd_IS	0.214
S_Cr_BE	0.911	S_Pb_CC	0.721	S_Pb_2C	0.571	S_Pb_MO	0.264	S_Ni_BE	0.186
S_Pb_MO	0.879	S_Pb_MP	0.702	S_Ni_BE	0.456	S_Cd_MO	0.238	S_Pb_MP	0.172
S_Ni_CC	0.832	S_Cr_CC	0.651	S_Cr_IS	0.453	S_Cr_IS	0.180	S_Cd_CC	0.150
S_Cd_BE	0.823	S_Pb_BE	0.606	S_Cd_MP	0.432	S_Cr_CC	0.151	S_Cd_MP	0.119
S_Cr_2C	0.800	S_Ni_BE	0.508	S_Ni_CC	0.405	S_Cr_2C	0.140	S_Pb_BE	0.115
S_Cr_IS	0.763	S_Cd_BE	0.494	S_Pb_MP	0.340	S_Cd_BE	0.113	S_Ni_MO	0.108
S_Cr_CC	0.715	S_Cr_IS	0.411	S_Cr_2C	0.327	S_Pb_MP	0.092	S_Pb_CC	0.079
S_Ni_BE	0.653	S_Cr_2C	0.407	S_Ni_2C	0.290	S_Ni_IS	0.086	S_Cd_BE	0.078
S_Cd_MP	0.604	S_Ni_CC	0.360	S_Pb_MO	0.285	S_Cr_MO	0.081	S_Cr_2C	0.027
S_Pb_MP	0.590	S_Cr_BE	0.340	S_Cd_CC	0.285	S_Cd_CC	0.062	S_Cr_MP	0.010
S_Cr_MO	0.520	S_Cr_MP	0.255	S_Ni_MP	0.155	S_Cr_BE	0.050	S_Pb_2C	0.006
S_Ni_2C	0.511	S_Cd_2C	0.122	S_Cd_2C	0.152	S_Pb_IS	0.042	S_Ni_CC	-0.018
S_Pb_IS	0.509	S_Ni_MP	0.113	S_Cr_BE	0.134	S_Pb_2C	0.040	S_Cd_2C	-0.022
S_Pb_2C	0.318	S_Cd_CC	0.097	S_Cr_MO	0.105	S_Ni_2C	-0.004	S_Cr_IS	-0.030
S_Pb_BE	0.246	S_Pb_IS	0.085	S_Cd_MO	0.076	S_Ni_CC	-0.050	S_Ni_MP	-0.070
S_Pb_CC	0.208	S_Ni_IS	0.046	S_Cr_MP	0.063	S_Pb_CC	-0.074	S_Cr_BE	-0.100
S_Cd_2C	0.172	S_Cd_MP	-0.020	S_Cr_CC	0.026	S_Cd_IS	-0.162	S_Cr_MO	-0.136
S_Cd_MO	0.107	S_Ni_MO	-0.101	S_Ni_IS	-0.030	S_Pb_BE	-0.180	S_Cr_CC	-0.162
S_Ni_IS	-0.014	S_Pb_MO	-0.190	S_Cd_BE	-0.067	S_Cr_MP	-0.192	S_Pb_MO	-0.189
S_Ni_MO	-0.154	S_Cd_IS	-0.912	S_Cd_IS	-0.161	S_Ni_BE	-0.211	S_Cd_MO	-0.206
S_Cd_IS	-0.167	S_Cd_MO	-0.914	S_Ni_MO	-0.217	S_Ni_MP	-0.242	S_Pb_IS	-0.319

A tabela 6.14, como a tabela 6.12, onde se mostraram os resultados da PCA para os teores de metais nas folhas de choupo, é uma tabela complexa cuja análise exige uma atenção cuidada.

No primeiro componente principal parecem evidenciar-se as contribuições dos teores de crómio e níquel. No segundo componente é notória a presença do teor de chumbo em quase todos os locais amostrados, com excepção de Cabo Ruivo e Monsanto. O terceiro componente principal é também dominado pelo teor chumbo presente na maioria dos locais.

É de salientar que o terceiro e o quarto componente apresentam reduzidas contribuições para a variância total do modelo, 6 e 5.4 % respectivamente, pelo que poderão ser consideradas pouco significativas.

6.4.6. Aplicação do método de PCA aos teores de metais nos solos e folhas de choupo de Lisboa

Com o objectivo de obter uma relação entre os teores de metais encontrados nas folhas de choupo e nos solos aplicou-se o método PCA aos dados obtidos. A aplicação do método revelou a existência de cinco componentes principais com valores próprios superiores a um que explicam 100 % da variância total. As variâncias associadas a cada componente são mostradas na tabela 6.15.

Tabela 6.15 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA aplicada aos teores de metais nas folhas de choupo e nos solos.

PC	% de variância
1	47.2
2	21.6
3	14.4
4	10.9
5	5.9

Os resultados da matriz de componentes, após rotação Varimax e normalização de Kaiser, são mostrados na tabela 6.16.

Tabela 6.16 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados ao teor de metais nas folhas de choupo e nos solos, da cidade de Lisboa.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃	Variáveis	PC ₄	Variáveis	PC ₅
S_Cr_BE	0.960	F_Pb_2C	0.931	F_Ni_MO	0.885	S_Ni_IS	0.939	F_Ni_IS	0.926
S_Cd_CC	0.958	F_Ni_2C	0.865	F_Pb_MO	0.834	F_Ni_MP	0.884	F_Cr_IS	0.859
F_Cd_MP	0.958	F_Pb_IS	0.791	S_Cd_2C	0.774	F_Cr_MP	0.809	F_Ni_BE	0.851
S_Ni_CC	0.944	S_Cr_MO	0.776	F_Cr_MO	0.760	F_Cd_2C	0.669	F_Pb_CC	0.682
S_Cr_MP	0.925	S_Pb_CC	0.663	F_Cd_MO	0.712	S_Ni_MO	0.472	F_Ni_CC	0.660
S_Ni_BE	0.912	S_Pb_2C	0.647	F_Cd_2C	0.658	S_Cd_2C	0.403	S_Ni_MO	0.556
S_Cr_2C	0.899	S_Pb_BE	0.611	S_Pb_IS	0.561	S_Cd_BE	0.381	F_Pb_IS	0.487
S_Cr_IS	0.895	F_Pb_CC	0.579	F_Cd_IS	0.443	F_Ni_2C	0.362	F_Ni_MO	0.451
S_Cd_BE	0.891	S_Cr_CC	0.574	F_Cd_CC	0.427	F_Cr_BE	0.337	S_Cd_2C	0.406
S_Ni_MP	0.880	S_Ni_2C	0.552	S_Cr_2C	0.412	S_Ni_2C	0.268	F_Pb_BE	0.371
S_Pb_MP	0.821	S_Pb_MP	0.532	F_Ni_MP	0.399	F_Ni_BE	0.251	S_Cd_MO	0.230
F_Cr_2C	0.803	F_Pb_MO	0.529	S_Cr_IS	0.398	F_Pb_MP	0.233	F_Cr_MP	0.202
S_Cr_CC	0.802	F_Cr_2C	0.479	S_Pb_2C	0.340	F_Pb_2C	0.188	F_Cr_MO	0.165
S_Ni_2C	0.780	F_Cr_BE	0.411	F_Cr_IS	0.332	S_Pb_MP	0.157	F_Cd_2C	0.133
S_Cd_MP	0.775	F_Cr_CC	0.401	S_Pb_CC	0.299	S_Cd_IS	0.148	F_Cr_CC	0.119
S_Pb_BE	0.762	S_Ni_BE	0.335	F_Cr_2C	0.289	F_Cr_2C	0.146	F_Pb_2C	0.119
F_Cr_BE	0.751	F_Cr_MP	0.320	F_Cd_BE	0.272	F_Ni_IS	0.141	F_Pb_MP	0.110
F_Cd_IS	0.715	F_Pb_BE	0.223	F_Ni_CC	0.268	S_Cr_2C	0.099	S_Pb_IS	0.101
S_Pb_MO	0.704	S_Cr_IS	0.187	S_Cd_MP	0.254	F_Cd_BE	0.095	F_Ni_MP	0.074
S_Pb_2C	0.681	S_Cd_2C	0.162	S_Pb_MO	0.252	F_Cd_MO	0.081	S_Pb_MO	0.062
S_Pb_CC	0.681	S_Cd_BE	0.155	S_Cd_MO	0.248	F_Pb_BE	0.009	F_Ni_2C	0.047
S_Pb_IS	0.672	S_Cd_MP	0.130	S_Ni_CC	0.228	F_Cd_MP	0.009	S_Cd_IS	0.038
S_Cr_MO	0.606	F_Cr_IS	0.088	F_Cr_MP	0.199	F_Ni_MO	0.007	S_Pb_2C	-0.014
F_Cr_CC	0.573	F_Ni_BE	0.080	F_Ni_IS	0.172	F_Ni_CC	-0.006	S_Pb_BE	-0.020
F_Cd_MO	0.569	S_Ni_MO	0.078	S_Cr_BE	0.167	F_Cr_MO	-0.014	S_Pb_MP	-0.048
F_Ni_2C	0.344	S_Cr_2C	0.064	S_Pb_MP	0.125	F_Pb_IS	-0.031	S_Cr_IS	-0.049
F_Cr_MO	0.266	S_Ni_IS	0.063	S_Ni_MO	0.121	S_Pb_2C	-0.041	S_Pb_CC	-0.054
S_Ni_IS	0.237	F_Ni_MO	0.056	F_Pb_CC	0.092	F_Pb_MO	-0.044	F_Cd_MP	-0.072
F_Cd_BE	0.219	S_Ni_CC	0.051	F_Pb_2C	0.087	S_Cr_MP	-0.047	S_Cr_2C	-0.085
F_Cd_2C	0.112	F_Cd_MP	0.042	S_Pb_BE	0.082	S_Cr_IS	-0.052	S_Ni_2C	-0.111
F_Ni_MO	0.098	F_Pb_MP	0.023	S_Ni_2C	0.053	S_Cd_CC	-0.058	S_Cr_CC	-0.124
F_Cd_CC	0.003	F_Cd_MO	-0.009	F_Pb_IS	0.032	S_Pb_CC	-0.074	F_Cd_IS	-0.126
F_Cr_IS	-0.034	S_Pb_IS	-0.023	F_Ni_2C	0.011	S_Cr_MO	-0.081	F_Cr_BE	-0.129
F_Pb_MO	-0.052	S_Cr_BE	-0.118	F_Pb_BE	0.008	S_Ni_BE	-0.082	F_Pb_MO	-0.142
F_Ni_MP	-0.168	F_Ni_MP	-0.160	S_Cr_MO	-0.009	S_Cr_BE	-0.084	F_Cr_2C	-0.145
S_Cd_MO	-0.211	F_Ni_IS	-0.183	S_Cr_CC	-0.060	F_Pb_CC	-0.094	S_Cr_MO	-0.154
S_Cd_2C	-0.217	S_Cd_CC	-0.188	S_Ni_IS	-0.061	S_Cr_CC	-0.094	F_Cd_CC	-0.157
F_Ni_IS	-0.246	F_Cd_CC	-0.226	F_Pb_MP	-0.066	S_Ni_CC	-0.134	S_Cd_BE	-0.166
S_Cd_IS	-0.248	S_Cr_MP	-0.232	S_Ni_BE	-0.068	S_Cd_MP	-0.159	S_Cr_BE	-0.170
F_Pb_2C	-0.277	F_Ni_CC	-0.234	S_Ni_MP	-0.084	S_Cd_MO	-0.159	S_Cd_CC	-0.182
F_Pb_IS	-0.368	F_Cd_2C	-0.298	S_Cd_BE	-0.096	S_Pb_BE	-0.196	F_Cd_BE	-0.184
F_Ni_BE	-0.384	S_Ni_MP	-0.328	S_Cd_CC	-0.101	S_Ni_MP	-0.210	S_Ni_CC	-0.189
F_Cr_MP	-0.404	F_Cd_IS	-0.376	S_Cr_MP	-0.112	S_Pb_MO	-0.306	S_Ni_BE	-0.209
F_Pb_CC	-0.427	F_Cr_MO	-0.569	F_Ni_BE	-0.244	F_Cd_IS	-0.368	S_Ni_IS	-0.234
F_Ni_CC	-0.662	S_Pb_MO	-0.586	S_Cd_IS	-0.251	F_Cr_IS	-0.378	S_Ni_MP	-0.260
S_Ni_MO	-0.669	S_Cd_MO	-0.903	F_Cd_MP	-0.274	S_Pb_IS	-0.472	S_Cr_MP	-0.276
F_Pb_BE	-0.901	F_Cd_BE	-0.914	F_Cr_BE	-0.370	F_Cr_CC	-0.550	F_Cd_MO	-0.403
F_Pb_MP	-0.964	S_Cd_IS	-0.923	F_Cr_CC	-0.441	F_Cd_CC	-0.861	S_Cd_MP	-0.542

Por análise à tabela 6.16 podemos ver que no primeiro componente principal variáveis que apresentam coeficientes de ponderação superiores a 0.65 parecem evidenciar as contribuições dos teores de crómio, chumbo e cádmio nos vários locais estudados. No segundo componente é notória a presença do teor de chumbo para as folhas de choupo e solos, essencialmente, na 2ª Circular. Para o terceiro componente principal é evidente uma ligação dos teores de metais em estudo nas folhas de choupo e nos solos com dois locais analisados, Monsanto e 2ª Circular, sendo mais evidente em Monsanto. Esta associação mostra mais uma vez que provavelmente em Monsanto o comportamento dos teores apresenta uma evolução distinta dos restantes locais da cidade de Lisboa. No quarto componente existe uma contribuição dos teores de níquel em ambas as matrizes. Por fim no quinto componente principal não é notória, nos coeficientes de ponderação superiores a 0.65, uma relação entre os teores de metais nos solos e nas folhas de choupo uma vez que todos os valores dizem respeito a folhas. É de notar que o quinto componente apresenta reduzida contribuição para a variância total do modelo (5.9%) pelo que poderá ser considerado pouco significativo para as relações.

6.5. Análise global dos resultados utilizando as variáveis seleccionadas

Verificada a complexidade do sistema em análise no ponto 6.4.1, em que o número de variáveis envolvidas se revelou bastante elevado, foi necessário reaplicar a análise ao grupo de variáveis seleccionado.

As variáveis consideradas no ponto 6.4.1, foram todas as variáveis correspondentes às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos, as variáveis correspondentes às condições climatéricas e as variáveis relativas à qualidade do ar em Lisboa. Este conjunto era constituído por 82 variáveis tendo sido retiradas as seguintes classes de variáveis:

- NO - teores de NO;
- PM_{2.5} – teores de partículas PM_{2.5};
- TMmed – temperatura máxima média;
- TNmed – temperatura mínima média;
- Ivent – intensidade do vento.

num total de 12 variáveis a eliminar, ficando ainda 70 variáveis para aplicar a análise de PCA. Este valor é ainda muito elevado e os resultados da aplicação do PCA mostrados na tabela 6.17 corroboram esta hipótese. Da aplicação do método PCA cujos resultados se

mostram na tabela 6.17 constata-se a existência de dois componentes principais que explicam 100 % da variância (ver tabela 6.18).

Tabela 6.17 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos, as variáveis correspondentes às condições climatéricas e as variáveis relativas à qualidade do ar em Lisboa.

Variáveis	PC ₁	Variáveis (cont.)	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis (cont.)	PC ₂
Pre	0.999	S_Pb_BE	0.108	F_Pb_CC	1.000	PM ₁₀ _AF	0.024
S_Cr_2C	0.998	F_Pb_MP	0.080	F_Pb_IS	0.998	S_Cr_2C	-0.059
F_Cd_MO	0.997	S_Cr_MP	0.066	F_Pb_MP	0.997	F_Cd_MO	-0.076
S_Cd_BE	0.997	F_Pb_IS	0.056	S_Pb_BE	0.994	S_Cd_BE	-0.078
S_Ni_IS	0.990	F_Pb_CC	0.024	S_Cr_MO	0.993	F_Cd_CC	-0.113
F_Ni_MP	0.976	F_Cd_IS	-0.082	S_Cr_CC	0.988	NO ₂ _RA	-0.130
S_Ni_CC	0.964	S_Pb_MO	-0.101	Tmed	0.983	S_Ni_IS	-0.140
S_Cd_2C	0.950	S_Cd_IS	-0.115	F_Pb_BE	0.970	CO_RE	-0.191
F_Ni_MO	0.949	S_Cd_MO	-0.136	F_Pb_2C	0.968	F_Ni_MP	-0.220
S_Ni_MO	0.947	I_Vent	-0.204	F_Cr_IS	0.958	S_Ni_CC	-0.264
F_Cd_2C	0.942	F_Pb_BE	-0.243	S_Ni_BE	0.948	F_Cd_2C	-0.335
S_Cr_IS	0.937	S_Ni_MP	-0.264	S_Pb_CC	0.925	PM ₁₀ _RE	-0.339
F_Cr_MP	0.936	F_Cr_IS	-0.286	S_Pb_2C	0.892	PM ₁₀ _EC	-0.364
F_Ni_IS	0.929	CO_OL	-0.479	F_Pb_MO	0.863	F_Ni_IS	-0.370
F_Ni_BE	0.804	PM ₁₀ _OL	-0.535	F_Ni_2C	0.855	CO_AF	-0.450
F_Cr_BE	0.795	S_Pb_IS	-0.616	PM ₁₀ _OL	0.845	CO_EC	-0.470
S_Cd_MP	0.795	CO_AL	-0.618	S_Pb_IS	0.787	NO ₂ _EC	-0.500
F_Cr_2C	0.756	CO_RA	-0.685	S_Pb_MP	0.727	NO ₂ _AL	-0.532
S_Ni_2C	0.731	Hum	-0.764	S_Ni_2C	0.683	Hum	-0.645
S_Pb_MP	0.687	F_Cr_CC	-0.832	F_Cr_2C	0.654	CO_RA	-0.728
F_Ni_CC	0.591	NO ₂ _AL	-0.847	S_Cd_MP	0.606	CO_AL	-0.786
F_Cr_MO	0.585	NO ₂ _EC	-0.866	F_Cr_BE	0.606	F_Ni_CC	-0.807
S_Cr_BE	0.564	CO_EC	-0.882	F_Ni_BE	0.594	F_Cr_MO	-0.811
F_Ni_2C	0.519	CO_AF	-0.893	F_Cr_CC	0.555	S_Cr_BE	-0.826
F_Pb_MO	0.505	PM ₁₀ _EC	-0.932	F_Cr_MP	0.353	CO_OL	-0.878
S_Pb_2C	0.453	PM ₁₀ _RE	-0.941	S_Cr_IS	0.349	F_Cd_MP	-0.914
F_Cd_MP	0.405	CO_RE	-0.982	S_Ni_MO	0.320	S_Ni_MP	-0.964
S_Pb_CC	0.380	NO ₂ _OL	-0.983	F_Ni_MO	0.315	I_Vent	-0.979
S_Ni_BE	0.320	NO ₂ _RA	-0.991	S_Cd_2C	0.313	F_Cd_BE	-0.987
F_Pb_2C	0.252	NO ₂ _AF	-0.993	NO ₂ _OL	0.183	S_Cd_MO	-0.991
Tmed	0.183	F_Cd_CC	-0.994	NO ₂ _AF	0.121	S_Cd_CC	-0.992
F_Cd_BE	0.158	PM ₁₀ _AL	-0.996	PM ₁₀ _AL	0.086	S_Cd_IS	-0.993
S_Cr_CC	0.154	NO ₂ _RE	-0.996	NO ₂ _RE	0.086	S_Pb_MO	-0.995
S_Cd_CC	0.127	PM ₁₀ _RA	-0.998	PM ₁₀ _RA	0.067	F_Cd_IS	-0.997
S_Cr_MO	0.121	PM ₁₀ _AF	-1.000	Pre	0.040	S_Cr_MP	-0.998

Tabela 6.18 – Variâncias dos dois componentes principais no PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos, as variáveis correspondentes às condições climáticas e as variáveis relativas à qualidade do ar em Lisboa.

PC	% de variância
1	60.0
2	40

Associado ao primeiro componente principal está a precipitação e essencialmente os teores dos metais Cd, Cr e Ni em folhas de choupo e solos. No segundo componente principal observa-se uma forte associação aos teores do chumbo nas folhas e nos solos de Lisboa. Os teores dos restantes metais nos solos e nas folhas assim como a Tmed e as PM₁₀ contribuem também para o componente mas com uma menor relevância.

Globalmente não se consegue extrair mais informação útil desta análise de PCA pelo facto do número de variáveis ser razoavelmente desequilibrado face ao número de observações para cada variável que corresponde a nove pontos relativos aos anos de estudo (2003 – 2011).

Para obviar este facto reduziu-se o número de variáveis associadas aos teores de metal nas folhas e nos solos. Consideraram-se as observações de cada variável em cada local para a construção das novas variáveis. Deste modo as variáveis resultantes foram obtidas como indicado na tabela 6.19.

Tabela 6.19 – Novas variáveis obtidas da média de valores anuais das variáveis inicialmente existentes.

Novas variáveis	Obtidas da média de valores anuais das variáveis inicialmente existentes
CO_Med	
NO2_Med	Média dos teores de CO, NO ₂ e PM ₁₀ em todas as estações de qualidade do ar utilizadas para o estudo
PM_10_Med	
F_Cd_VMed	
F_Cr_VMed	Média dos teores de metais nas folhas de choupo de todos os locais amostrados
F_Ni_VMed	
F_Pb_VMed	
S_Cd_VMed	
S_Cr_VMed	Média dos teores de metais nos solos de todos os locais amostrados
S_Ni_VMed	
S_Pb_VMed	

Com estas novas variáveis médias mantiveram-se a temperatura média (Tmed), a precipitação (Pre), a humidade (Hum) e a direcção do vento (D_vent). O conjunto inicial de 70 variáveis foi assim reduzido a um conjunto de 15 variáveis que representam os teores médios, de metais nos solos e nas folhas de choupo e também os de poluentes, na cidade de Lisboa.

Esta metodologia é semelhante à elaboração de amostras compostas, em que o teor final se obtém da mistura de várias subamostras. Neste caso realizou-se a operação através do cálculo da média correspondente aos valores dos teores em cada subamostra.

Com os valores dos teores médios de Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos da cidade de Lisboa efectuaram-se as correlações entre os teores de cada metal nos respectivos compartimentos ambientais. Na figura 6.5 são mostradas estas correlações.

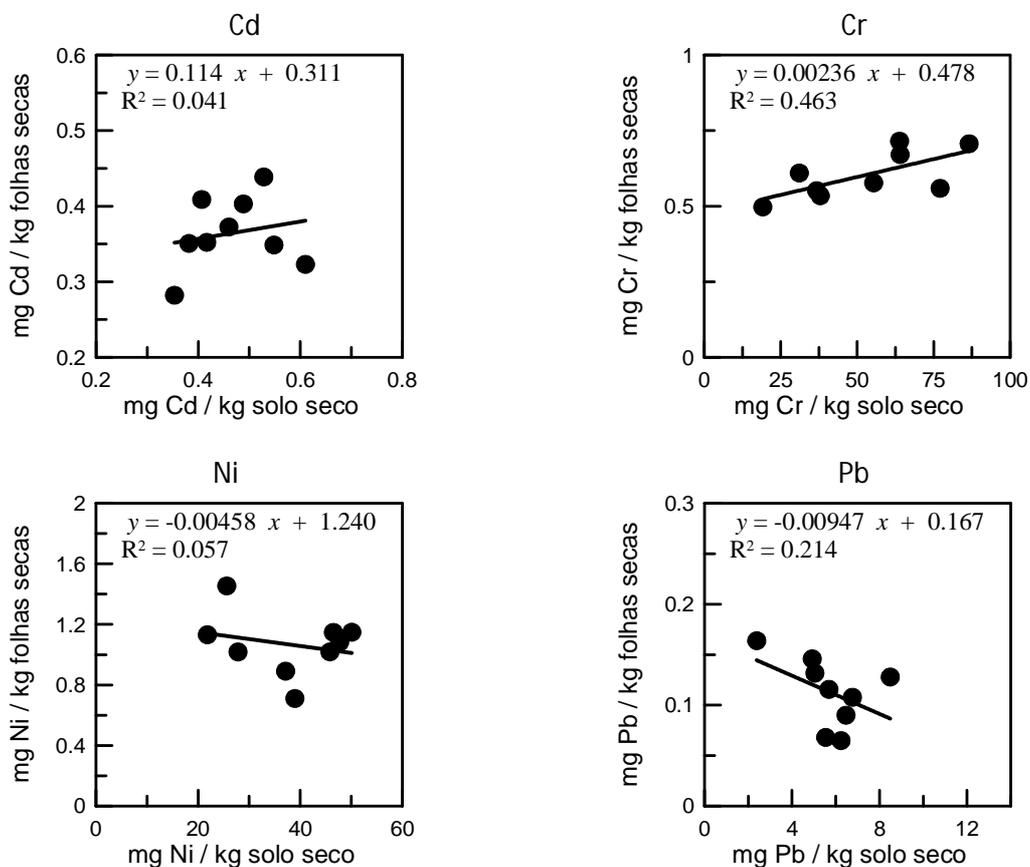


Figura 6.5 – Correlações entre os teores médios de metal nas folhas de choupo e nos solos nos anos de 2003 e 2011.

Por análise da figura 6.5 pode concluir-se que para os teores médios de cada metal não se encontra uma correlação evidente. Apenas o crómio apresenta uma tendência razoável entre os teores médios das folhas de choupo e os teores médios nos solos. Para o cádmio a correlação é também positiva mas com uma dependência muito ténue.

Para o níquel e para o chumbo as correlações são inversas, mais pronunciada para o chumbo, mas de pequena magnitude para estes dois metais.

A aplicação do método PCA a este conjunto de variáveis resulta em cinco componentes principais com valores próprios superiores a um (tabela 6.21) que assumem 93.5 % da variância total (tabela 6.20).

Tabela 6.20 – Variâncias dos cinco componentes principais na PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados, as variáveis correspondentes às condições climáticas e as variáveis relativas à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo.

PC	% de variância
1	45.9
2	18.4
3	14.1
4	8.4
5	6.7

As variáveis e os respectivos coeficientes de ponderação associados a cada componente principal são mostrados na tabela 6.21.

Na tabela 6.21 os coeficientes com valor superior a 0.65 ($P < 0.001$) estão representados a negrito. Da análise desta tabela verifica-se que o primeiro componente principal está associado aos teores de Ni, Cr e Pb nos solos e com uma menor contribuição da variável representativa do teor de crómio nas folhas de choupo. O segundo componente principal está quase exclusivamente associado ao teor de Ni nas folhas de choupo. O terceiro componente tem como contribuição relevante a precipitação e a humidade bem como o teor de cádmio nos solos. No quarto componente apenas aparece com contribuição relevante a temperatura média. Todas as restantes variáveis contribuem com menos de 0.1 % para a variância pois apresentam valores dos seus coeficientes inferiores a 0.65. Por fim o quinto componente, nenhuma das variáveis apresenta um coeficiente superior a 0.65.

Num derradeiro exercício de aplicação do método de componentes principais, utilizaram-se apenas como variáveis os teores médios de metais nas folhas de choupo e nos solos. Para esta análise obteve-se um coeficiente de Kaiser-Meyer-Olkin de 0.622 o que demonstra a adequabilidade da amostra.

A aplicação do método de PCA revelou a existência de dois componentes principais com valores próprios superiores a um e que explicam 76.9 % da variância total dos dados (tabela 6.22).

Tabela 6.21 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados, as variáveis correspondentes às condições climáticas e as variáveis relativas à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂	Variáveis	PC ₃	Variáveis	PC ₄	Variáveis	PC ₅
S_Ni_VMed	0.954	F_Ni_VMed	0.935	Pre	0.857	Tmed	0.961	Hum	0.383
S_Cr_VMed	0.914	F_Cr_VMed	0.528	S_Cd_VMed	0.714	F_Pb_VMed	0.495	F_Cr_VMed	0.380
S_Pb_VMed	0.909	F_Pb_VMed	0.448	Hum	0.706	Pre	0.442	S_Pb_VMed	0.339
F_Cr_VMed	0.722	D_Vent	0.393	S_Ni_VMed	0.251	S_Pb_VMed	0.107	F_Pb_VMed	0.169
S_Cd_VMed	0.558	Pre	0.119	S_Cr_VMed	0.188	S_Ni_VMed	0.075	NO2_Med	0.166
F_Cd_VMed	0.542	S_Pb_VMed	0.079	F_Cr_VMed	0.089	F_Ni_VMed	0.026	PM_10_Med	0.160
Hum	0.380	PM_10_Med	0.055	Tmed	0.074	S_Cr_VMed	-0.009	S_Ni_VMed	0.099
Tmed	0.200	Tmed	0.031	S_Pb_VMed	-0.032	CO_Med	-0.042	S_Cd_VMed	0.065
Pre	0.047	S_Ni_VMed	-0.046	D_Vent	-0.072	D_Vent	-0.051	S_Cr_VMed	0.016
F_Ni_VMed	-0.120	S_Cr_VMed	-0.048	CO_Med	-0.127	PM_10_Med	-0.067	Tmed	-0.020
NO2_Med	-0.135	CO_Med	-0.082	NO2_Med	-0.136	Hum	-0.104	Pre	-0.130
D_Vent	-0.164	Hum	-0.133	F_Ni_VMed	-0.206	NO2_Med	-0.133	CO_Med	-0.133
F_Pb_VMed	-0.672	S_Cd_VMed	-0.161	F_Pb_VMed	-0.217	S_Cd_VMed	-0.150	F_Ni_VMed	-0.184
PM_10_Med	-0.908	F_Cd_VMed	-0.212	PM_10_Med	-0.319	F_Cr_VMed	-0.169	F_Cd_VMed	-0.324
CO_Med	-0.978	NO2_Med	-0.936	F_Cd_VMed	-0.324	F_Cd_VMed	-0.0508	D_Vent	-0.862

Tabela 6.22 – Variâncias dos dois componentes principais na PCA associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados.

PC	% de variância
1	57.1
2	19.8

As variáveis e os respectivos coeficientes de ponderação associados a cada componente principal são mostrados na tabela 6.23.

Como se pode verificar, por análise da tabela 6.23, o primeiro componente principal associa as variáveis dos teores dos metais nos solos juntando-se a este conjunto o teor de crómio nas folhas de choupo. Recorde-se que foi para o crómio que se verificou existir alguma correlação entre os teores médios nas folhas de choupo e os teores médios nos solos. O segundo componente principal apresenta todas as variáveis com coeficientes inferiores a 0.65, ou seja de reduzida contribuição. De realçar o aparecimento, com valores próprios maiores, do par de variáveis teor médio de cádmio nas folhas de choupo e teor médio de cádmio nos solos, metal para o qual se verificou a existência de uma correlação ténue entre os teores médios nas folhas e nos solos.

Tabela 6.23 – Resultados da PCA, com rotação Varimax e normalização de Kaiser, para os dados associados às médias anuais dos teores em Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados.

Variáveis	PC ₁	Variáveis	PC ₂
F_Cr_VMed	0.938	S_Cd_VMed	0.547
S_Pb_VMed	0.896	F_Cd_VMed	0.537
S_Ni_VMed	0.872	S_Ni_VMed	0.415
S_Cr_VMed	0.841	S_Cr_VMed	0.402
S_Cd_VMed	0.553	S_Pb_VMed	0.192
F_Cd_VMed	0.269	F_Cr_VMed	-0.163
F_Ni_VMed	0.202	F_Pb_VMed	-0.836
F_Pb_VMed	-0.411	F_Ni_VMed	-0.855

A aplicação da PCA apenas ao conjunto de valores médios de metais para as folhas e solos revela que os teores dos metais nos solos são um conjunto homogéneo e correlacionado entre si. Já os teores de metais nas folhas de choupo apresentam um comportamento não correlacionado. Por análise da figura 6.6 é evidente este comportamento observando-se as variáveis dos teores médios de metais nos solos agrupados (PC₁) enquanto os teores de metais nas folhas de choupo se dispersam.

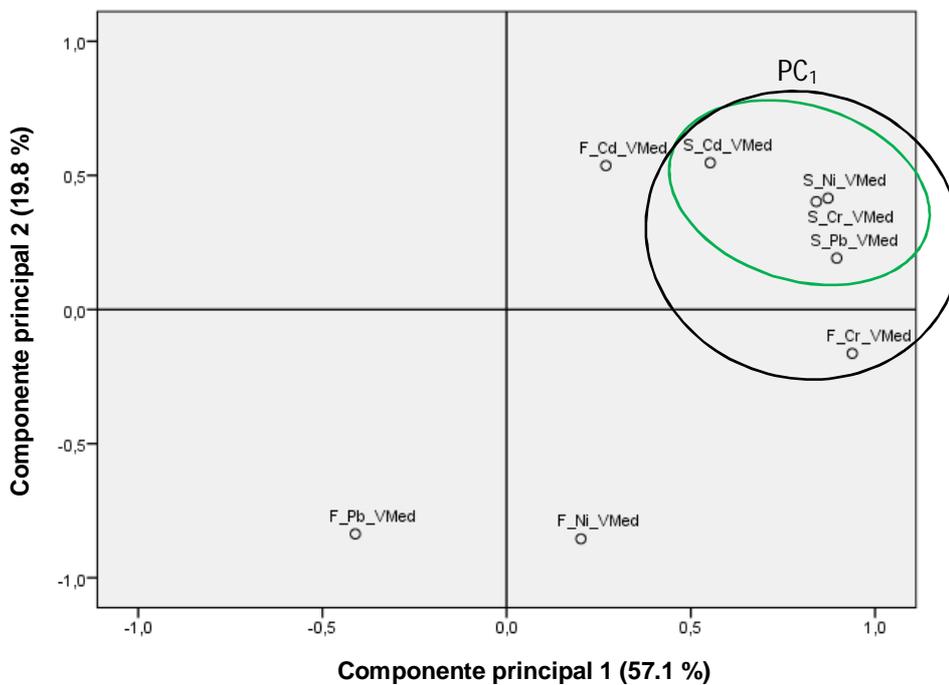


Figura 6.6 – Gráfico da dispersão dos componentes principais da análise de PCA.

É importante recordar que a deposição dos metais nas folhas de choupo pode ser influenciada por vários factores como o arrastamento pela chuva e pelo vento e a absorção que pode ocorrer pelas raízes das árvores, sendo difícil de as controlar todas essas variáveis que podem influenciar o teor que se deposita nas folhas. Nos solos as variáveis que podem influenciar o teor encontrado são a deposição e a lixiviação bem como a absorção por parte da matéria orgânica existente.

A representação global dos teores de metais nos solos e nas folhas de choupo, os factores meteorológicos médios e os valores das variáveis associadas à qualidade do ar na cidade de Lisboa, para cada ano, são apresentados na figura 6.7.

Por análise da figura 6.7, verifica-se que Lisboa apresenta um clima ameno, com temperaturas médias constantes ao longo dos anos e que a predominância do vento é de sudoeste. Em termos de humidade relativa Lisboa apresenta uma humidade constante ao longo dos anos. Verificou-se também que ao longo dos anos de análise ocorreram oscilações da quantidade de precipitação tendo sido o ano de 2005 o mais seco, com uma precipitação total 443 mm, e o de 2006 o de maior precipitação (1010 mm).

Relativamente ao teor médio de cádmio nas folhas de choupo, ao longo dos 9 anos de análise, verifica-se uma oscilação não se evidenciando uma tendência, o que corrobora a dificuldade de controlar este sistema de forma a verificar quais são influências dessas oscilações. Já nos solos, no mesmo período, verifica-se uma ligeira tendência para os teores aumentarem com pequenas oscilações nos anos de 2009 e 2011, que podem ser explicados, como já foi referido, por processos de lixiviação (Oliveira, 2004; Bernardes, 2005).

O teor médio de crómio nas folhas de choupo também não apresenta uma tendência bem definida, existem períodos em que ocorre uma ligeira diminuição e outros em que ocorre um aumento. Nos solos já se verifica uma tendência de aumento ao longo dos anos de análise, com excepção do último ano onde ocorre uma diminuição acentuada. Tendo o crómio uma elevada capacidade de se imobilizar no solo, (Kabata-Pendias 2011), que favorece a sua acumulação, pode-se explicar desta forma o facto de o teor ter aumentado entre o ano de 2003 e 2010, nos solos de Lisboa. Em 2011 pode ter ocorrido, mais uma vez um processo de lixiviação, arrastando o crómio para camadas mais profundas.

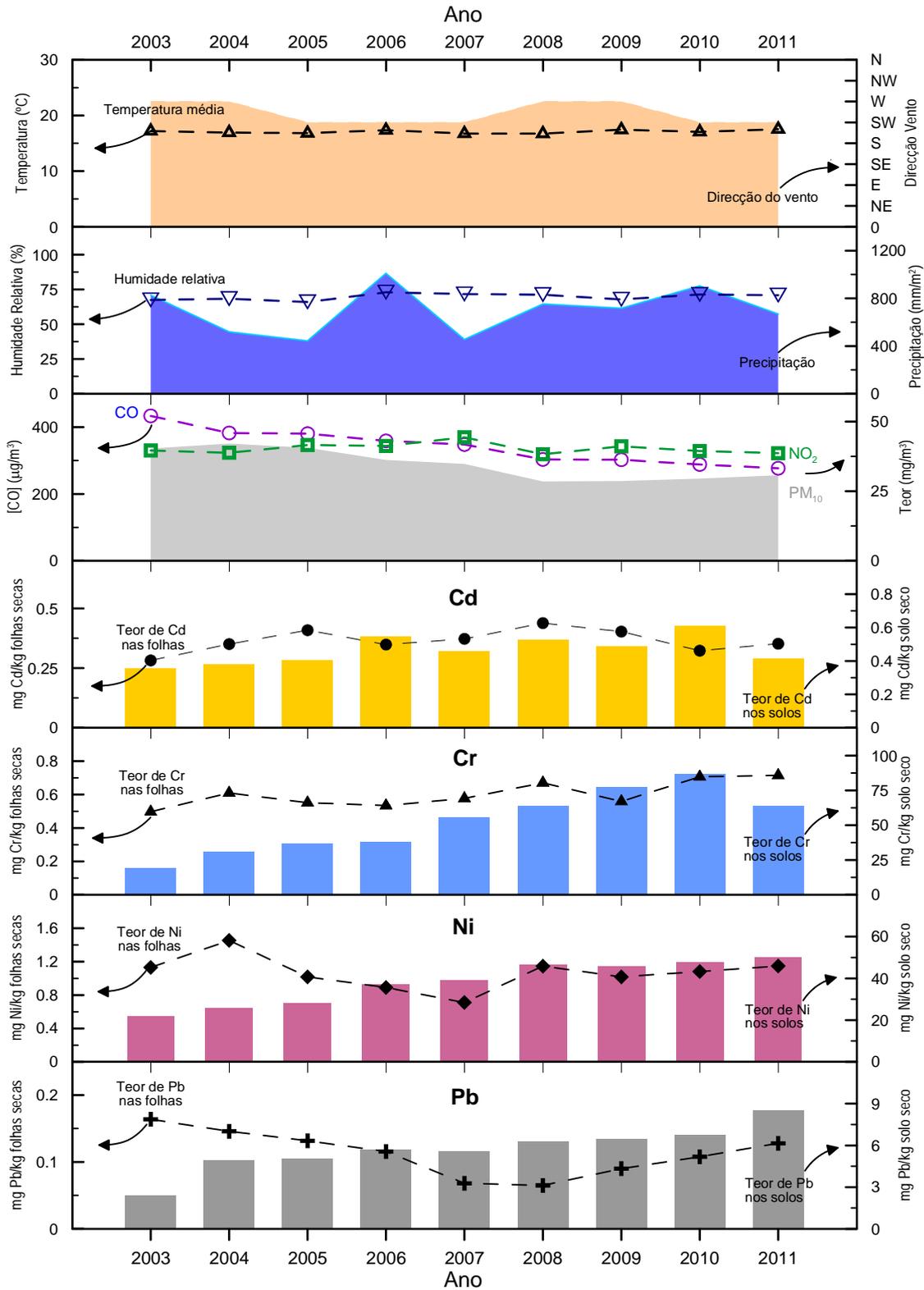


Figura 6.7 – Condições climáticas (médias anuais), teores médios de CO, PM₁₀ e NO₂ relativos à qualidade do ar nas estações utilizadas para o estudo e teores médios anuais de Cd, Cr, Ni e Pb nas folhas de choupo e nos solos de todos os locais amostrados.

No caso do níquel a sua acumulação no solo ao longo dos 9 anos de análise é também visível, e esse aumento pode ser derivado de uma fonte antropogénica, estando relacionado com a elevada densidade de tráfego automóvel. No caso do teor de níquel nas folhas de choupo ao analisar a figura 6.7, pode concluir-se que o teor de níquel sofreu variações nos seus valores ao longo dos anos de estudo tendo numa primeira fase aumentado, depois entre 2004 e 2007 sofreu um decréscimo aumentando de novo até 2011. Como já foi referido no ponto 5.3.3 essas oscilações podem ter origem no perfil de tráfego designado "Stop and Go" (Silva, 2006). Este tipo de perfil leva os veículos a apresentarem níveis de exigências, térmica e mecânica, mais elevados, contribuindo para uma maior libertação de metais tóxicos para o meio ambiente. Uma vez que esse perfil pode ser mais ou menos intenso, variando de ano para ano, assim os seus teores também podem variar.

Por fim no caso do chumbo é evidente um aumento do teor nos solos ao longo do período de análise, reflectindo a sua acumulação. Como já foi referido no subcapítulo 5.2.1, a principal fonte de poluição é o tráfego automóvel, uma vez que em Lisboa são quase inexistentes polos industriais. A acumulação de chumbo nos solos por longos períodos de tempo, essencialmente em áreas urbanas, é comprovada pelo estudo de Datko-Williams *et al.* (2014). Relativamente aos teores de chumbo encontrados nas folhas de choupo estes baixaram de modo significativo nos anos seguintes à abolição da gasolina com chumbo no mercado (1999), indicando assim menor presença no ar, como já foi referido no subcapítulo 5.3.1. Contudo a partir de 2008 e até 2011 voltou a ocorrer um ligeiro aumento. Segundo Kabata-Pendias (2011) o chumbo não é facilmente transportado para partes das plantas acima do solo. Desta forma, conclui-se que o teor encontrado nas folhas do choupo tem origem antropogénica sendo proveniente do ar contaminado pelo tráfego automóvel uma vez que em Lisboa é praticamente inexistente a presença de indústrias poluentes.

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Perspectivas futuras

Das conclusões apresentadas no capítulo anterior ressalta, por um lado, a complexidade envolvida na dispersão dos poluentes na cidade de Lisboa e por outro, que o conjunto de dados recolhidos, embora volumoso, não é suficiente para o estabelecimento de um modelo capaz de relacionar, de forma clara, os teores de metais encontrados nas várias matrizes ambientais em estudo. A compreensão do modo de dispersão de poluentes e interligação entre as fontes de poluição, as suas causas e os seus efeitos passará, por um lado, pelo aumento dos dados em análise e por outro, pela análise isolada de cada um dos factores.

Na primeira aproximação haveria que aumentar a frequência de recolha de amostras o que poderia passar por:

- recolher folhas de choupo em mais locais e em diversas alturas do ano, aumentando a frequência de recolha entre Março e Novembro;

- aumentar o número de amostras de solo recolhidos em Lisboa, aumentando tanto a sua densidade espacial como a periodicidade de recolha;

- aumentar a periodicidade de recolha de águas da chuva para o estabelecimento de claras relações entre os poluentes presentes no ar e os arrastados pela chuva.

Na segunda aproximação seria necessário separar cada uma das fontes de poluição e analisar o seu efeito particular nos respectivos receptores. Após a clara identificação dos comportamentos individuais dos poluentes no meio receptor, poder-se-ia então aumentar, gradualmente, a complexidade do modelo por forma a chegar a um modelo complexo completamente compreendido. Esta aproximação terá como grande limitação o tempo de execução. Sabendo que os ciclos ambientais estão directamente ligados às estações do ano, será previsível que cada um dos ensaios decorra durante períodos de três a cinco anos. Poder-se-ia ter diversos ensaios a decorrer em simultâneo não sendo, ainda assim, previsível uma conclusão rápida dos estudos perspectivados.

Neste estudo avaliou-se a poluição atmosférica sobre as folhas de choupo e nos solos de Lisboa. Seriam estas as variáveis a controlar no estudo planeado e que de seguida se propõe.

Para o controlo da poluição sobre as folhas de choupo poderia pensar-se na construção de uma estufa, com diversos choupos de várias idades plantados em solos de características

diferentes mas perfeitamente caracterizados, o que implicaria o conhecimento do tipo de solo, das suas características e dos teores de metais em estudo. Este conjunto estaria submetido a uma atmosfera poluída, de produção artificial, por exemplo com recurso a dois motores de combustão interna, um funcionando a diesel e outro funcionando a gasolina que seria também periodicamente caracterizada em termos de poluentes presentes, nomeadamente no que respeita aos teores dos metais tóxicos em estudo. Nesta estufa seria também simulada a chuva, através de ciclos bem definidos e utilizando água isenta de metais pesados, recolhendo-se amostras de água da chuva antes da sua chegada ao solo para se poder aferir a quantidade de poluentes arrastados pela chuva. Seria também criada a presença de vento, através de ventiladores responsáveis por simular as velocidades e direções do vento típicas da cidade de Lisboa. Os solos e as folhas de choupo seriam analisados periodicamente para aferir acerca da deposição de poluentes em cada um destes meios, bem como as águas de drenagem, para avaliação dos teores de metais absorvidos pelas raízes das árvores.

Numa outra fase do estudo seria avaliada a absorção de metais pelos choupos. Neste caso seria criado um ambiente controlado em que diversos choupos, plantados em terrenos com características distintas e com condição inicial bem conhecida, seriam regados com água com teores de metais bem conhecidos. Na ausência de atmosfera poluída, os teores de metais a observar nas folhas destes choupos teriam origem apenas na absorção dos metais pelas raízes podendo-se, deste modo, isolar os efeitos de absorção radicular. Deverão ser também analisadas as águas de drenagem para se poderem avaliar os teores de metais não absorvidos, o que permitirá determinar a capacidade de retenção destes metais no solo.

Os procedimentos propostos poderiam ser completados com a instalação de uma rede de amostradores passivos na cidade de Lisboa. Estes amostradores têm como principal desvantagem o seu ciclo de amostragem, que neste caso seria anual. Têm como grande vantagem a quase ausência de manutenção e a sua aproximação comportamental ao sistema estudado.

Anexos

Humidade e matéria orgânica

A.1.1 Cálculo da percentagem de humidade

A humidade do solo é definida como a massa da água contida numa amostra de solo dividida pela massa de solo seco.

A humidade do solo influencia directamente o volume de água armazenado no seu interior, assim como a sua resistência e compactação.

Para o cálculo da percentagem de humidade existente nas amostras recolhidas, de acordo com o procedimento da norma ISO 11465 (1993) e CEN/TC (2003), utilizaram-se as seguintes expressões:

$$\% H_{\text{retirada}} = [(m_{\text{C+S}} (105\text{ }^{\circ}\text{C}) - m_{(105\text{ }^{\circ}\text{C})}) / m_{\text{S}}] \times 100 \quad (\text{A.1.1})$$

ou

$$\% H_{\text{existente na amostra}} = [(m_{\text{C+S}} - m_{\text{C+S}} (105\text{ }^{\circ}\text{C})) / m_{\text{S}}] \times 100 \quad (\text{A.1.2})$$

sendo:

$m_{\text{C+S}} (105\text{ }^{\circ}\text{C})$ – massa do cadinho + massa de solo a peso constante a 105 °C;

$m_{\text{C+S}}$ – massa do cadinho a peso constante + massa de solo;

$m_{105\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – massa do cadinho a peso constante a 105 °C;

m_{S} – massa de solo.

Ao determinar o teor de humidade dos solos pode concluir-se acerca da sua condutividade hidráulica, que rege o movimento de fluidos nos meios porosos, e que no solo expressa a facilidade com que a água se movimenta no seu perfil.

A.1.2. Cálculo da percentagem de matéria orgânica

A matéria orgânica do solo desempenha um papel fundamental na manutenção das funções do solo, dada a sua influência na estrutura e estabilidade do solo, retenção de água, biodiversidade e como fonte de nutrientes para as plantas.

Para o cálculo da percentagem de matéria orgânica nas amostras, de acordo com o procedimento da norma ISO 11465 (1993) e CEN/TC (2003), utilizou-se a seguinte expressão:

$$\% \text{ MO} = [(m_{\text{C+S (105 }^\circ\text{C)}} - m_{\text{C+S (550 }^\circ\text{C)}}) / (m_{\text{C+S (105 }^\circ\text{C)}} - m_{\text{105 }^\circ\text{C}})] \times 100 \quad (\text{A.1.3})$$

sendo:

$m_{\text{C+S (105 }^\circ\text{C)}}$ – massa do cadinho + massa de solo a peso constante a 105 °C;

$m_{\text{C+S (550 }^\circ\text{C)}}$ – massa do cadinho + massa de solo a peso constante a 550 °C;

$m_{\text{105 }^\circ\text{C}}$ – massa do cadinho a peso constante a 105 °C.

A determinação do teor de matéria orgânica presente nos solos pode ajudar a concluir acerca da acumulação de metais nos solos devido à sua compactação. O aumento do teor de matéria orgânica poderá favorecer o crescimento de microorganismos responsáveis pela retenção de metais tóxicos nos solos.

Parâmetros estatísticos utilizados para o cálculo do teor de metais tóxicos e suas incertezas, nas diversas matrizes ambientais utilizadas

Os parâmetros estatísticos utilizados na elaboração deste anexo basearam-se nas seguintes referências: Massart *et al.*, 2003; Miller *et al.*, 2005; Eurachem/CITAC, 2012; Wegscheider *et al.*, 2001 e Günzler, 1996.

Para a implementação das ferramentas estatísticas em Excel utilizaram-se as seguintes referências: Filby, 1998 e Bourg, 2003.

Os parâmetros estatísticos utilizados no tratamento dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho foram a média aritmética \bar{x} , o desvio padrão (s), desvio padrão relativo (s_r), os desvios padrão do modelo linear (s_a , s_b e s_y), com a regressão do tipo $(y \pm s_y) = (a \pm s_a) + (b \pm s_b)x$.

Foi calculado o coeficiente de determinação, r^2 , dado pelo quadrado do coeficiente de correlação, r , que exprime a relação entre duas variáveis (x e y). O coeficiente de correlação, que mede o grau de relacionamento linear entre as duas variáveis, $r(x, y)$ varia entre -1 e 1, sendo o coeficiente de determinação dado por $r(x, y)^2$, então o mesmo variará entre 0 e +1.

Foram também determinados o desvio associado ao resultado (s_x), os intervalos de confiança (superiores e inferiores) e as bandas de dispersão (superiores e inferiores) da regressão linear, a incerteza padrão combinada ($u_c(y)$) e a incerteza expandida ($U(c_{amostra})$).

A.2.1 Média aritmética, desvio padrão e desvio padrão relativo

A média aritmética, \bar{x} , de um conjunto de valores foi calculada pela expressão usual:

$$\text{Média: } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A.2.1})$$

sendo n o número de medidas efectuadas e x_i os valores experimentais medidos.

A precisão de um conjunto de medidas experimentais é avaliada por funções que exprimam a dispersão dos resultados em torno da média aritmética, tais como o desvio padrão, s , ou o desvio padrão relativo, s_r , que dão uma indicação sobre a repetibilidade das medidas experimentais efectuadas. Estes podem ser definidos de acordo com as seguintes expressões, respectivamente:

$$\text{Desvio padrão: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (\text{A.2.2})$$

$$\text{Desvio padrão relativo: } s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{A.2.3})$$

O desvio padrão relativo (RSD – Relative Standard Deviation) é normalmente multiplicado por 100 e expresso como uma percentagem.

A.2.2. Método dos mínimos quadrados

A análise de regressão linear permite avaliar se duas variáveis, uma dependente ou aleatória (sujeita a erros) e uma independente (sem erro), estão relacionadas. Para expressar esta relação é necessário estabelecer um modelo matemático. Este tipo de modelo, designado por regressão linear, permite descrever como as modificações realizadas em x (variável independente) se reflectem em y (variável dependente).

O método dos mínimos quadrados, que permite determinar os parâmetros de uma recta, é um dos métodos mais utilizados para ajustar uma recta a um conjunto de dados. Este modelo matemático minimiza a soma dos quadrados dos desvios entre os verdadeiros valores de y e os obtidos a partir da recta que se pretende ajustar. Obtém-se assim a recta de regressão ou recta dos mínimos quadrados.

No presente trabalho, as diversas rectas de calibração utilizadas traduzem o modelo matemático de regressão linear entre as grandezas relacionadas e foram definidas com base no método dos mínimos quadrados.

$$\text{Modelo de regressão linear: } (y \pm s_y) = (a \pm s_a) + (b \pm s_b) x \quad (\text{A.2.4})$$

x – variável independente, representa os valores individuais de concentração;

y – variável dependente ou aleatória, representa os valores individuais da resposta ou sinal observado;

b - declive da recta;

a - ordenada na origem;

S_a , S_b e S_y – desvios padrão associados aos parâmetros da recta de calibração.

A.2.3. Grandezas utilizadas no cálculo dos parâmetros da recta, dos desvios padrão associados e do coeficiente de correlação:

$$s_{xx} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{A.2.5})$$

$$s_{yy} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{A.2.6})$$

$$s_{xy} = \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (\text{A.2.7})$$

x_i e y_i - coordenadas das variáveis independentes e dependentes, respectivamente;

\bar{x} e \bar{y} - média do conjunto de valores x_i e y_i , respectivamente.

A.2.4. Cálculo dos parâmetros da recta, dos desvios padrão associados e do coeficiente de correlação.

Declive: $b = s_{xy} / s_{xx}$ (A.2.8)

Ordenada na origem: $a = \bar{y} - b\bar{x}$ (A.2.9)

Coeficiente de correlação: $r(x, y) = \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx} s_{yy}}}$ (A.2.10)

Desvio padrão da regressão: $s_y = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$ (A.2.11)

\hat{y}_i - valor de y_i calculado: $\hat{y}_i = a + b x_i$ ou $\hat{y}_i = \bar{y} + b (x_i - \bar{x})$;

n - número de pontos experimentais da recta de calibração.

$$\text{Desvio padrão do declive: } s_b = \frac{s_y}{\sqrt{s_{xx}}} \quad (\text{A.2.12})$$

$$\text{Desvio padrão da ordenada na origem: } s_a = s_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \times s_{xx}}} \quad (\text{A.2.13})$$

Para a determinação dos intervalos de confiança (IC) da regressão linear, para um nível de confiança de 95 %, utilizou-se a expressão A.2.14.

$$\text{IC} = \hat{y}_i \pm t_{n-2}^{0.05} \times s_y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{s_{xx}}} \quad (\text{A.2.14})$$

A expressão A.2.14 é utilizada para o cálculo dos intervalos de confiança da regressão linear, sendo as curvas umas hipérbolas. A banda de confiança em torno da curva de calibração depende dos pontos experimentais e da sua gama de calibração. Os parâmetros mais importantes que afectam a largura da banda de confiança são $(x_i - \bar{x})^2$ e S_{xx} . Quanto maior for a distância entre x_i e \bar{x} maior é o erro esperado na interpolação do valor médio de y em x na respectiva regressão linear. O termo S_{xx} depende da distribuição de x_i em relação \bar{x} , quanto mais os pontos extremos da recta estão situados ao longo do eixo do x , mais pequena é a largura da banda e mais precisa é a estimativa do desvio.

Para determinar as bandas de dispersão (BD) da regressão linear, para um nível de confiança de 95 %, utilizou-se a expressão A.2.15:

$$\text{BD} = \hat{y}_i \pm t_{n-2}^{0.05} \times s_y \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{s_{xx}}} \quad (\text{A.2.15})$$

$t_{n-2}^{0.05}$ - parâmetro *t-student* definido para $n-2$ graus de liberdade e um nível de confiança de 95 %.

A figura A.2.1 mostra os intervalos de confiança e as bandas de dispersão associados a uma recta de calibração genérica.

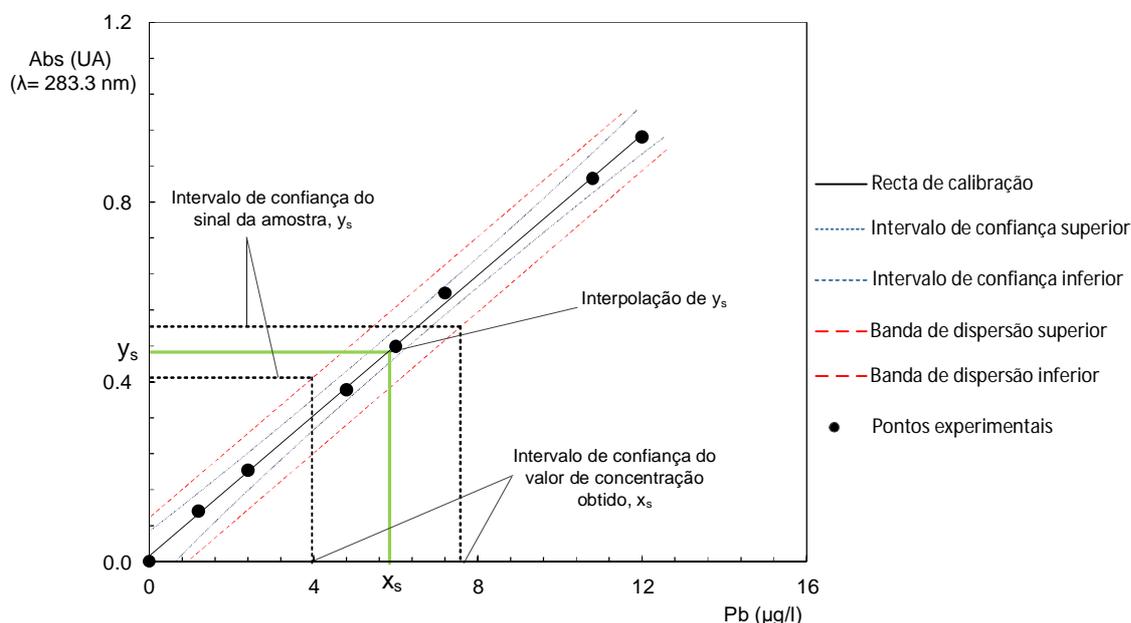


Figura A.2.1 – Intervalos de confiança e bandas de dispersão da recta de calibração.

De acordo com a figura A.2.1, é possível verificar que a zona óptima de interpolação (representada pela linha verde) se situa sensivelmente a meio da recta de calibração, onde os intervalos de confiança são menores. Em oposição, nas extremidades pode observar-se um alargamento destes intervalos conduzindo a um maior erro associado ao resultado.

Para o cálculo do erro da interpolação utilizou-se a expressão A.2.16.

$$s_x = \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_x - \bar{y})^2}{b^2 s_{xx}}} \quad (\text{A.2.16})$$

N – número de medidas efectuadas na análise da amostra;

\bar{y}_x - valor médio resultante das N medidas realizadas para a análise da amostra.

A.2.5. Cálculo da incerteza padrão combinada e da incerteza expandida

Um resultado final, cuja determinação está dependente de um conjunto de factores e parâmetros sujeitos a erros aleatórios, é sempre afectado de uma dada incerteza.

Como exemplos de fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do resultado final considerem-se o procedimento de amostragem, a pesagem e a medição volumétrica da

amostra, a diluição da amostra, os erros instrumentais associados ao equipamento de análise, a robustez do método de quantificação (como por exemplo a interpolação de um sinal da amostra na curva de calibração resultante de uma regressão linear).

A quantificação da incerteza da medição seguiu a abordagem “*bottom-up*” (identificação passo a passo), sendo uma esta das mais utilizadas. As principais etapas envolvidas nesta abordagem são as seguintes (Eurachem/CITAC, 2012):

- Especificação a mensuranda (grandeza particular submetida a medição);
- Identificação das fontes de incerteza;
- Agrupar fontes de incerteza por grupos de dados existentes;
- Quantificação do grupo de componentes;
- Quantificação das restantes componentes;
- Conversão das componentes da incerteza em desvios padrão;
- Calcular a incerteza padrão combinada;
- Revisão e se necessário reavaliação das várias componentes de incerteza;
- Cálculo da incerteza expandida;
- Apresentação o valor da mensuranda afectado do valor da incerteza expandida.

Para o cálculo da incerteza combinada associada aos valores de concentração das amostras analisadas no presente trabalho, $u_C(C_{amostra})$, foram consideradas as contribuições das seguintes fontes de incerteza:

1. Repetibilidade das medições: é considerada, neste âmbito, como o número de determinações do valor do teor de analito na amostra (mensuranda).

Para um valor de repetibilidade igual a um, considera-se uma incerteza padrão associada ($u(rep)$) igual a 0.0005 (Ellison *et al*, 2000);

2. Incerteza associada à pesagem e à medição com pipetas e utilização de balões volumétricos:

Nas tabelas A.2.1 e A.2.2 estão descritas as contribuições para o cálculo das incertezas da balança e material de vidro, respectivamente.

Tabela A.2.1 – Contribuição da incerteza da balança para o cálculo da incerteza final.

Calibração da balança	
Incerteza do tipo	B
Marca/Modelo	Mettler Toledo PB302
Tolerância do fabricante	± 0.0001 g
Distribuição	Rectangular
Pesagem de tara	Sim
Incerteza padrão: u (balança)	$\sqrt{2 \times \left(\frac{\text{tolerância}}{\sqrt{3}} \right)^2}$

Tabela A.2.2 – Contribuição da incerteza dos balões e pipetas para o cálculo da incerteza final.

Calibração do material de vidro	
Incerteza do tipo	B
Equipamento	Balões e pipetas
Tolerância do fabricante	± X mL (*)
Distribuição	Triangular
Pesagem de tara	Sim
Incerteza padrão: u (balão ou pipeta)	$\frac{\text{tolerância}}{\sqrt{6}}$

(*) – uma vez que neste trabalho se utilizaram pipetas e balões de diferentes capacidades optou-se por identificar genericamente os respectivos volumes pela letra X.

A incerteza que se obtém por análise estatística de uma série de observações é designada por incerteza do tipo A. A incerteza que se obtém por quaisquer outros métodos é chamada incerteza do tipo B. Tanto a incerteza do tipo A quanto a do tipo B podem ser interpretadas como desvios padrão.

As distribuições utilizadas em avaliações da incerteza do tipo B são a rectangular e a triangular, representadas nas figuras A.2.2 e A.2.3, respectivamente.

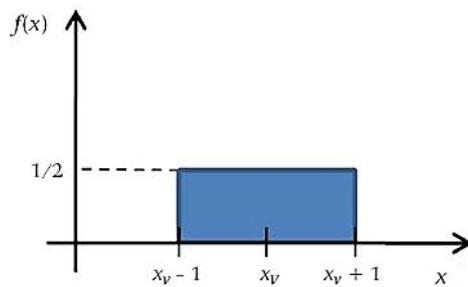


Figura A.2.2 – Distribuição rectangular

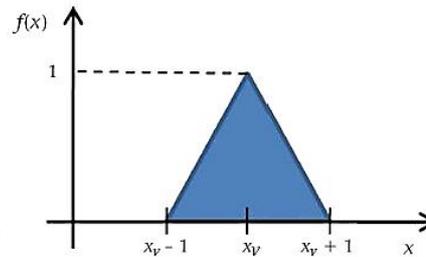


Figura A.2.3 – Distribuição triangular

A distribuição rectangular aplica-se quando não se tem informação sobre a natureza do componente, para leitura de equipamentos digitais, para variações de volume devido à diferença de temperatura, para exactidão declarada dos equipamentos e por exemplo para material de vidro que não seja de classe A. É feita uma estimativa sob a forma de intervalo máximo.

Na distribuição triangular os valores próximos da média são mais prováveis do que próximos dos limites. No caso da distribuição triangular, esta aplica-se para material de vidro, equipamentos e instrumentos calibrados e por exemplo para leitura em equipamentos analógicos. É feita uma estimativa sob a forma de um intervalo máximo descrito por uma distribuição simétrica.

3. Incerteza associada à interpolação

A contribuição da incerteza padrão da interpolação (s_x) agora designada por u (interpolação), é função dos desvios padrão que afectam os parâmetros da recta de calibração e é calculada pela expressão A.2.16.

A figura A.2.4. ilustra o diagrama de Ishikawa (ou diagrama causa efeito), onde se representam as diversas contribuições consideradas para a estimativa da incerteza combinada do procedimento analítico associada aos teores de metais determinados nas amostras, $u_c(c_{amostra})$.

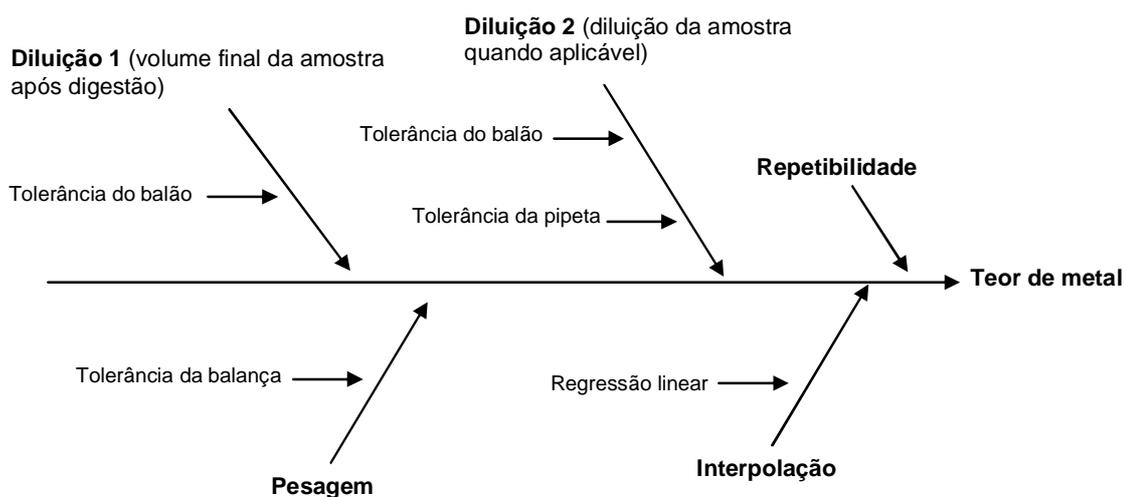


Figura A.2.4 – Diagrama de Ishikawa simplificado evidenciando as fontes de incerteza que contribuem para a incerteza da mensuranda.

Para o cálculo da incerteza padrão combinada da amostra, com base no diagrama de Ishikawa da figura A.2.4., é utilizada a expressão A.2.17.

$$u_c(C_{amostra}) = C_{amostra} \times \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(pesagem)}{massa\ amostra}\right)^2 + \left(\frac{u(diluição\ 1)}{Volume\ balão}\right)^2 + \left(\frac{u(diluição\ 2)}{Volume\ balão}\right)^2 + \left(\frac{u(diluição\ 2)}{Volume\ pipetado}\right)^2 + \left(\frac{u(int\ erpolação)}{C_{amostra}}\right)^2}$$

(A.2.17)

Foi ainda determinada a incerteza expandida associada aos teores de metais determinados nas amostras, dada pela expressão A.2.18.

$$U = u_c(C_{amostra}) \times k$$

(A.2.18)

k - factor de expansão (ou cobertura), que toma o valor de 2 para um nível de confiança de 95.45%.

A.2.6. Propagação de erros

Quando a medição da grandeza é feita indirectamente, a incerteza propaga-se das grandezas conhecidas (grandezas de entradas) para a grandeza cujo valor se quer determinar (grandeza de saída). A incerteza da grandeza de saída y , obtida indirectamente a partir das grandezas de entrada $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, consideradas estatisticamente independentes pelo modelo $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ sob determinadas condições, pode ser obtida aproximadamente pela expressão A.2.19.

$$u^2(y) \cong \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 u^2(x_n) \quad (\text{A.2.19})$$

Na expressão A.2.19, $u(x_n)$ é a incerteza no valor da n -ésima grandeza de entrada e $u(y)$ é a incerteza no valor de grandeza de saída. Desta forma a expressão A.2.19 traduz a chamada lei de propagação da incerteza.

Seja uma variável y , dependente de duas variáveis A e B . O valor da incerteza em y , σ_y , pode ser expressa em termos das incertezas em A e B (σ_A e σ_B respectivamente) através da expressão A.2.20.

$$\sigma_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial A} \sigma_A\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial B} \sigma_B\right)^2} \quad (\text{A.2.20})$$

Na maior parte das análises é necessário efectuar operações aritméticas com os resultados experimentais (sujeitos a erros aleatórios) de modo a obter o resultado final pretendido. O desvio padrão desse resultado final pode ser calculado a partir dos desvios padrão das diversas variáveis combinadas nas respectivas operações aritméticas, com base na lei de propagação de erros de Gauss.

Assim, dada uma função $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, em que os x_i são variáveis aleatórias afectadas de um desvio padrão s_{x_i} , então o desvio padrão da função pode se dado de acordo com as expressões que se mostram na tabela A.2.3.

Tabela A.2.3 – Expressões utilizadas no cálculo da propagação de erros de uma operação aritmética.

Função	Desvio padrão
$y = x_1 + x_2$ ou $y = x_1 - x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x1}^2 + s_{x2}^2}$

$y = x_1 \cdot x_2$ ou $y = \frac{x_1}{x_2}$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_{x1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{s_{x2}}{x_2}\right)^2}$

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Limites de detecção e quantificação

A.3.1. Determinação dos limites de detecção e de quantificação para a técnica de GFAAS

Os parâmetros descritos neste anexo têm por base as seguintes referências: Massart (2003) e Miller & Miller (2005). Seguem ainda as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Existem diversas formas de definir e obter os Limites de Detecção (LoD ou LD) e de Quantificação (LoQ ou LQ) em técnicas analíticas instrumentais. Estes factores de sensibilidade de análise dependem do analito estudado e da matriz da amostra. Os seus valores são indicativos da sensibilidade instrumental para um determinado analito. É de referir que devem ser determinados a cada nova metodologia implementada.

O LD é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas, enquanto o LQ é definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exactidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adoptadas.

Segundo a recomendação da IUPAC (Currie, 1999) o LD e o LQ são definidos respectivamente como:

$$LD = \mu_B + k_d s_B \quad (A.3.1)$$

$$LQ = \mu_B + k_q s_B \quad (A.3.2)$$

Neste modelo os limites são expressos em unidades de resposta do método, onde μ_B é o valor médio do sinal do branco, s_B o desvio padrão do branco, k_d uma constante cujo valor será 3 ou 6, consoante se pretenda calcular e expressar o limite de detecção com menor ou maior grau de confiança respectivamente, e k_q outra constante que pode tomar os valores de 10 ou 20 (95 % e 99 % de confiança, respectivamente).

De acordo com a IUPAC k_d assume o valor 3. Se o sinal do branco seguir uma distribuição normal e se o valor de k_d se considerar igual a 3, então o limite de detecção pode ser estimado com um grau de confiança de 95%, ou seja, existe uma probabilidade igual a 95% de que o sinal produzido é diferente do sinal do branco e corresponder à presença efectiva do analito (figura A.3.1).

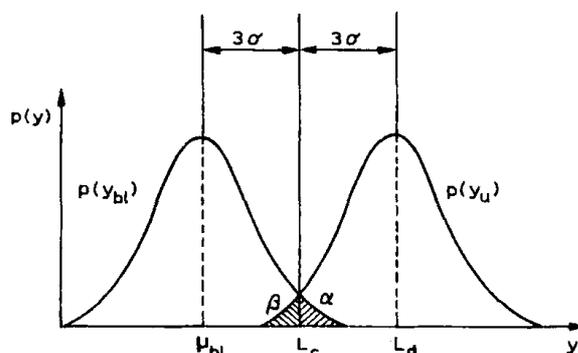


Figura A.3.1 – Ilustração do limite de detecção (Massart, 2003).

Quando o método analítico envolve a utilização de uma calibração linear, os limites de detecção e quantificação, expressos em unidades de concentração, podem ser calculados de acordo com as seguintes expressões (A.3.3) e (A.3.4).

$$LD = (k_d \times s_{br}) / b \quad (\text{A.3.3})$$

$$LQ = (k_q \times s_{br}) / b \quad (\text{A.3.4})$$

onde s_{br} é o desvio padrão de pelo menos 10 leituras do branco da amostra, b declive da recta de calibração, k_d uma constante cujo valor será 3 e k_q outra constante cujo o valor será 10.

Os limites não são apenas indicativos da sensibilidade instrumental para cada analito mas também resultado da metodologia aplicada.

Como o método analítico utilizado neste trabalho envolveu a utilização de uma calibração linear do tipo $(y \pm s_y) = (a \pm s_a) + (b \pm s_b)x$, aplicaram-se as expressões (A.3.3) e (A.3.4) para o cálculo dos referidos limites.

O procedimento de determinação do LD permite uma estimativa da concentração em que a detecção de um analito pode ser distinguida do ruído de fundo ou estatisticamente diferente do sinal do branco (matriz de composição idêntica à amostra com excepção do próprio analito) de forma confiável. Já o limite de quantificação LQ ou de determinação é definido como o valor

da concentração a partir da qual um determinado procedimento analítico será suficientemente preciso e exacto para se realizar uma medida.

Normalmente, o limite de detecção corresponde a um valor de concentração efectivamente detectado, mas cujo procedimento analítico poderá não conseguir quantificar. É, pois, frequente definir um limite de quantificação, que pode ser entendido como o limite (ou valor de concentração), ao qual um determinado procedimento analítico será suficientemente preciso para efectuar uma determinação quantitativa.

A figura A.3.2 traduz, esquematicamente, o que acima foi referido:

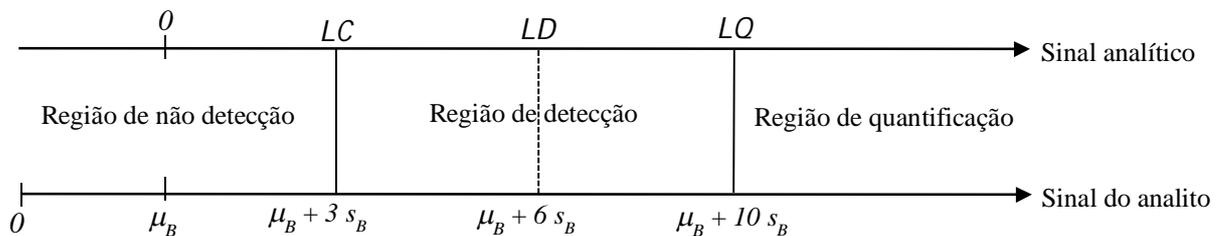


Figura A.3.2 – Esquematização do limite decisão, do limite de detecção e do limite de quantificação (adaptado de Massart, 2003).

A.3.2. Cálculo dos erros dos limites de detecção e de quantificação

Sabendo que a equação da recta utilizada nos processos de calibração é definida por::

$$(y \pm s_y) = (a \pm s_a) + (b \pm s_b)x \tag{A.3.5}$$

$$x = \frac{(y \pm s_y) - (a \pm s_a)}{b \pm s_b} \tag{A.3.6}$$

e que o cálculo da propagação de erros é dado pelas seguintes expressões (tabela A.2.3):

$$s_{a+b} = \sqrt{s_a^2 + s_b^2} \tag{A.3.7}$$

$$s_{a/b} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \times \frac{a}{b} \tag{A.3.8}$$

determina-se a expressão para o cálculo dos erros dos limites de detecção e quantificação, sabendo que:

$$LD = \frac{3s_{br} \pm s_a}{b \pm s_b} \quad (\text{A.3.9})$$

$$LQ = \frac{10 s_{br} \pm 0}{b \pm s_{br}} \quad (\text{A.3.10})$$

e que:

$$3 s_{br} = a$$

$$10 s_{br} = a$$

$$s_a = 0$$

O erro dos limites de detecção e quantificação será dado pela expressão:

$$s_{a/b} = \frac{s_b}{b} \times \frac{a}{b} \quad (\text{A.3.11})$$

Análise de Componentes Principais

A.4.1. PCA - uma ferramenta de análise multivariada

A análise de componentes principais (ACP ou PCA, Principal Component Analysis) é uma das mais importantes ferramentas de análise multivariada. Este tipo de análise permite verificar a existência, ou não, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras (Lyra *et al.*, 2010; Ludäscher e Mamoulis, 2008).

O objectivo imediato da PCA é verificar se existe um pequeno número das componentes principais que seja responsável por explicar uma fracção elevada da variação total associada ao conjunto original, reduzindo desta forma o número de variáveis em estudo (Kumar e Goyal, 2011; Jolliffe, 2002).

Com a PCA pretende-se assim encontrar as componentes principais (PC_1, PC_2, \dots, PC_n) que não são mais do que combinações lineares do tipo:

$$PC_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (A.4.1)$$

$$PC_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \quad (A.4.2)$$

$$PC_n = a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + a_{n3}X_3 + \dots + a_{nn}X_n \quad (A.4.3)$$

onde X_1, X_2, \dots, X_n são as variáveis quantitativas originais do modelo. Os coeficientes $a_{11}, a_{12}, \dots, a_{nn}$, definem a contribuição de cada variável na componente principal, sendo seleccionados de modo a que as componentes principais expliquem a máxima variação dos dados originais e não sejam correlacionadas entre si (Pestana e Gageiro, 2014). As componentes principais são calculadas por ordem decrescente de importância, ou seja, o primeiro componente principal (PC_1), explica as maiores variações do conjunto de dados. O último componente será o que menos contribui para a explicação da variância de dados. Consequentemente, quando se verifica uma correlação significativa, o número de componentes principais úteis é muito inferior ao número de variáveis originais (Miller e Miller, 2005).

A.4.2. Etapas da análise de componentes principais

A análise de componentes principais pode ser dividida em 4 etapas:

1. Testar a possibilidade de utilização da PCA

A possibilidade de utilizar a análise de componentes principais pode ser avaliada através do teste de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) (Ludäscher e Mamoulis, 2008).

O teste KMO é um indicador da relação entre as variáveis e os coeficientes de correlação parcial, comparando as correlações simples com as correlações parciais. Os valores variam entre zero e um. Valores próximos de zero indicam que a PCA não deve ser aplicada porque existe fraca correlação entre as variáveis. Na tabela A.4.1 está descrita a interpretação do teste de KMO.

Tabela A.4.1 – Classificação segundo o teste de Kaiser-Meyer-Olkin (Ludäscher e Mamoulis, 2008).

Classificação de KMO	Interpretação da PCA
0.90 - 1.0	Muito boa
0.80 – 0.90	Boa
0.70 – 0.80	Média
0.60 – 0.70	Razoável
0.50 – 0.60	Má
< 0.50	Inaceitável

2. Estudo da adequação de cada variável para o uso da PCA

O estudo da adequação de cada variável para o uso da PCA pode ser realizado através de uma matriz designada por matriz anti-imagem que indica as medidas da adequação da amostra (MSA, Measures of Sampling Adequacy). Quanto maiores forem os seus valores melhor resultará a PCA. Valores inferiores 0.50 são considerados muito pequenos para análise e nessas situações indicam variáveis que podem ser retiradas da PCA (Beaumont, 2012).

3. Extração dos componentes principais

Segundo o critério de Kaiser são apenas considerados para componentes principais as componentes que tenham valores próprios (eigenvalues) maiores que um, uma vez que explica tanto a variância quanto uma variável.

Quando se analisa os valores próprios de um conjunto de dados, consegue-se conhecer de que forma as variâncias da matriz de correlações estão distribuídas, ou seja, os valores próprios representam o quanto da variância é explicada pelo factor. A magnitude da variância expressa pelo valor próprio depende da quantidade de variáveis. Um valor próprio de 1 numa análise com 100 variáveis significa que o factor explica 1 % da variância, já um valor próprio de 1 numa análise com 10 variáveis significa que o factor explica 10% da variância.

4. Rotação dos factores com o objectivo de determinar os componentes principais para as diferentes variáveis.

Quando não é possível visualizar qual a variável que influencia um determinado factor, recomenda-se a realização da rotação dos eixos factoriais. Dos vários tipos de rotação o método de rotação ortogonal mais utilizado, e proposto por Kaiser, é o método Varimax normalizado, uma vez que melhora a visualização das variáveis mais representativas em cada factor obtendo-se uma estrutura factorial mais adequada à análise (Marchesan *et al.*, 2011; Almeida *et al.*, 2004).

O método Varimax é um método de rotação ortogonal e tem como finalidade o seguinte: para cada componente principal existam apenas alguns pesos significativos e que todas os outros sejam próximos de zero, isto é, o objectivo é maximizar a variação entre os pesos de cada componente principal.

A análise por PCA garante que cada variável se associa, preferencialmente, a um componente principal.

A.4.3. Condições da análise de componentes principais

Neste trabalho realizou-se a análise de componentes principais com as condições indicadas de seguida. Optou-se por mostrar as opções usadas em cada menu da PCA para uma identificação clara e inequívoca das mesmas.

Para realizar a análise de componentes principais utilizou-se o SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versão 21.0 da IBM, programa informático que permite a realização de cálculos estatísticos complexos e a visualização dos seus resultados em poucos segundos.

Inicialmente procedeu-se à especificação da estatística descritiva através do campo *Descriptives* do menu do programa, como ilustra a figura A.4.1. Neste campo será seleccionada, na opção estatística, o *initial solution* que irá apresentar as comunalidades, os valores próprios e a percentagem de variância explicada. São igualmente seleccionadas das opções do grupo Correlation Matrix os Coefficients, Significance levels, KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) and Bartlett's test of sphericity e Anti-image.

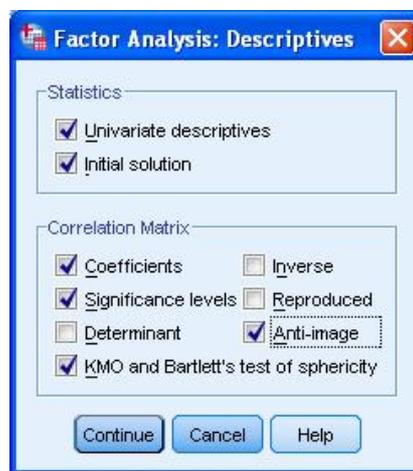


Figura A.4.1 – Janela de especificação da estatística descritiva e dos coeficientes de correlação.

No campo *Extraction*, figura A.4.2., foi seleccionado o método usado (PCA), com a opção da matriz de correlação para a análise. No *display* escolheu-se a opção do gráfico dos factores (scree plot) que mostra o número de componentes principais e definido que são aceites para componentes principais aquelas que apresentam valores próprios superiores a um.

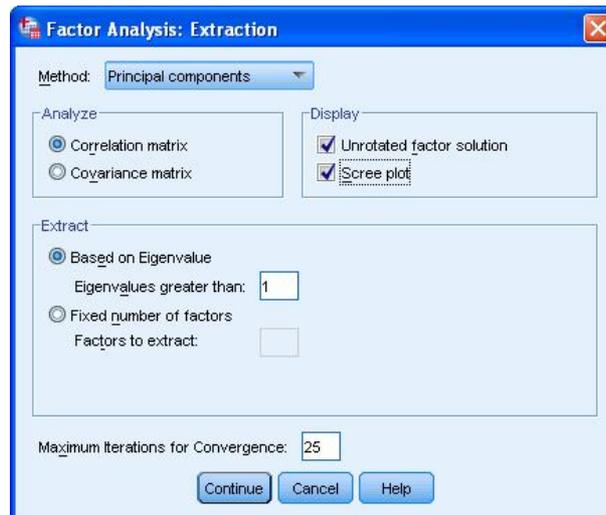


Figura A.4.2 – Janela de escolha dos métodos de extração dos factores.

No último campo, *Rotation* foram seleccionadas as condições ilustradas na figura A.4.3 tendo sido escolhido o método Varimax para a rotação.

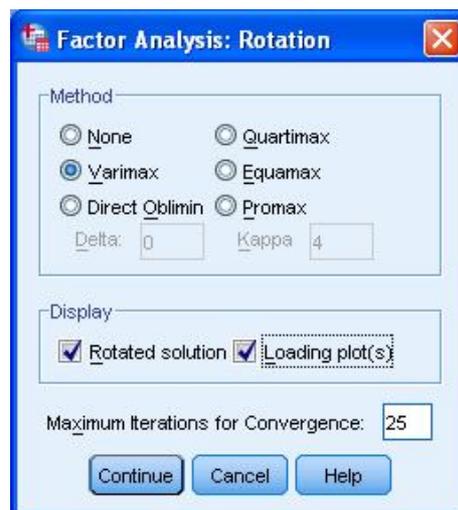


Figura A.4.3 – Janela de rotação de componentes principais.

[Esta página foi deixada intencionalmente em branco]

Bibliografia

Para apresentação das referências bibliográficas foi usado o sistema preconizado pela Associação de Psicologia Americana (APA Style - Publication Manual of the American Psychological Association, 6th ed., 2013). Pela relevância actual adicionou-se a esta informação, sempre que possível, o DOI (Digital Object Identifier System) de cada publicação.

Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H., Skjelkvale, B.L. (1999). The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmos. Environ.*, 33, 3335-3344. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00392-6.

Abreu, C.A., Abreu, M.F., Andrade, J.C. (1998). Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e MEHLICH-3. *Bragantia*, 57, 1-7. DOI: 10.1590/S0006-87051998000100021.

Acosta J. A., Faz Cano A., Arocena, J.M., Debela, F., Martínez-Martínez, S. (2009). Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma*, 149, 101-109. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.11.034.

Adame, J.A., Hernández-Ceballos, M.A., Bolívar, J.P., De la Morena, B. (2012). *Atmos. Environ.*, 55, 245-256. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.03.010.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2004). Contribuição da circulação automóvel para o aerossol atmosférico na zona Norte de Lisboa. *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the western European Coast. *Atmos. Environ.*, 39, 3127-3138. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.01.048.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2006 a). Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution. *Atmos. Environ.*, 40, 2058-2067. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.046.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2006 b). Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Sci. Total Environ.*, 368, 663-674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.03.031.

Almeida, S.M., Farinha, M.M., Ventura, M.G, Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2007). Measuring air particulate matter in large urban areas for health effect assessment. *Water Air Soil Pollut.*, 179, 43-55. DOI: 10.1007/s11270-006-9146-6.

- Almeida, S.M., Ramos, C.A., Marques, A.M., Silva, A.V., Freitas, M.C., Farinha, M.M., Reis, M., Marques, A.P. (2012). Use of INAA and PIXE for multipollutant air quality assessment and management. *Radioanal Nucl. Chem.*, 294, 343-347. DOI: 10.1007/s10967-011-1473-4.
- Al-Momani, I.F., Ya'qoub, A.-R.A., Al-Bataineh, B.M. (2002). Atmospheric deposition of major ions and trace metals near an industrial area, Jordan. *J. Environ. Monit.*, 4, 985-989. DOI: 10.1039/B208697B.
- Al-Momani, I.F. (2003). Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS : acidity and possible sources. *Atmos. Environ.*, 37, 4507-4515. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00562-4.
- Al-Momani, I.F., Kamal, Momani, K.A., Jaradat, Q.M., Massadeh, A.M., Yousef, Y.A., Alomary, A.A. (2008). Atmospheric deposition of major and trace elements in Amman, Jordan. *Environ. Monit. Assess.*, 136, 209-218. DOI: 10.1007/s10661-007-9676-4.
- Alpendurada, M.F. (1996). Remoção dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos das águas de consumo através do uso de técnicas de tratamento por adsorção em carvão ativado. *Rev. Port. Farm*, XLVI, n. 01, 9.
- Alvarenga, P. M. L. F. (1997). Estudo da transferência de metais no sistema solo-planta na zona mineira de Aljustrel aplicados à Esteva (*Citrus ladanifer* L.). *Tese de Mestrado em Química Analítica Aplicada a Processos Bioquímicos e Biotecnológicos*, Universidade de Évora.
- Alves, C. (2005). Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quím. Nova*, 28, 859-870. DOI: 10.1590/S0100-40422005000500025.
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N. (2011). Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmos. Environ.*, 45, 6777-6787. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.06.003.
- Anderson, H.R., Atkinson, R., Peacock, J.L., Marston, L., Konstantinou, K. (2004). Meta-analysis of time series studies of particulate matter (PM) and ozone (O₃). *WHO Regional Office for Europe*, 1-80. EUR/04/5042688.
- Andreae, M., Rosenfeld, D. (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Sci. Rev.*, 89, 13-41. DOI: 10.1016/j.earscirev.2008.03.001.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente. (2008). *Determinação do factor equivalência entre método referência e automático PM₁₀*. Estação de Referência do Ambiente. Amadora.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente. (2011). *Avaliação dos níveis de ozono no ar ambiente em Portugal – Verão de 2010*. Amadora.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente. (2012). *REA Portugal – Relatório da qualidade do ar - 2011*. Amadora.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente. (2013). *REA Portugal – Relatório do Estado do Ambiente*. ISBN 978-972-8577-67-4.
- Aphekom. (2009). *Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe* - Summary report of the Aphekom project 2008-2011.

- Arias, A.R.L., Buss, D.F., Albuquerque, C., Inácio, A.F., Freire, M.M., Egler, M., Mugnai, R., Baptista, D.F. (2007). *Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agro-tóxicos*. *Ciência & Saúde Coletiva*, 12, 61-72. ISSN: 1413-8123.
- Arya, S.P. (1999). *Air Pollution Meteorology and Dispersion*. New York : Oxford University Press.
- Ashworth, D.J., Alloway, B.J. (2004). Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environ. Pollut.*, 127, 137-144. DOI: 10.1016/S0269-7491(03)00237-9.
- ASTM E1727-04 - *Standard Practice for Field Collection of Soil Samples for Lead Determination by Atomic Spectrometry Techniques*.
- ASTM E1727-05 - *Standard Practice for Field Collection of Soil Samples for Subsequent Lead Determination*.
- Atkinson, R.W., Yu, D., Armstrong, B.G., Pattenden, S., Wilkinson, P., Doherty, R.M., Heal, M.R., Anderson, H.R. (2012). Concentration– response function for ozone and daily mortality: results from five urban and five rural U.K. populations. *Environ. Health Perspectives*, 120, 1411-1417. DOI: 10.1289/ehp.1104108.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). *Toxicological profile for lead*. US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Atlanta.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2012). Public Health Statement. Cadmium (CAS # 7440-43-9).
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015). *Support document to the 2013 priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles*. US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Atlanta.
- Attanayake, C.P., Hettiarachchi, G.M., Harms, A., Presley, D., Martin, S., Pierzynski, G.M. (2014). Field evaluations on soil plant transfer of lead from an urban garden soil. *J. Environ. Qual.* 43(2), 475-487. DOI: 10.2134/jeq2013.07.0273.
- Báez, A., Belmont, R., García, R., Padilla, H., Torres, M.C. (2007). Chemical composition of rainwater collected at southwest site of Mexico City, Mexico. *Atmos. Res.*, 86, 61-75. DOI: 10.1016/j.atmosres.2007.03.005.
- Barbosa, P.S. (2011). Influência do cádmio em parâmetros bioquímicos e de crescimento de Nabças (Brassica rapa). *Tese de Mestrado em Engenharia Alimentar - Instituto Superior de Agronomia*.
- Baldasano, J.M., Gonçalves, M., Soret, A., Jiménez-Guerrero, P. (2010). Air pollution impacts of speed limitation measures in large cities: The need for improving traffic data in a metropolitan area. *Atmos. Environ.*, 44, 2997-3006. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.05.013.
- Ballester, F., Rodríguez, P., Iñiguez, C., Saez, M., Daponte, A., Galán, I., Taracido, M., Arribas, F., Bellido, J., Cirarda, F.B., Cañada, A., Guillén, J.J., Guillén-Grima, F., López, E., Pérez-Hoyos, S., Lertxundi, A., Toro, S., for the EMECAS group. (2006). Air pollution and cardiovascular admissions association in Spain: results within the EMECAS project. *J. Epidemiol Community Health*, 60, 328-336. DOI: 10.1136/jech.2005.037978.

- Barbier, O., Jacquillet, G., Tauc, M., Cougnon, M., Poujeol, P. (2005). Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol.*, 99, 105-110. DOI: 10.1159/000083981.
- Barry, R.G., Chorley, R.J. (2003). *Atmosphere, weather and climate* (8th ed.). London and New York: Routledge, Taylor & Francis Group.
- Beaty, R.D., Kerber, J. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, (2nd ed.). Norwalk :The Perkin-Elmer Corporation Editors.
- Beaumont, R. (2012). *An introduction to Principal Component Analysis & Factor Analysis using SPSS 19 and R (psych package)*. U.K.
- Bellis, D.J., Satake, K., Noda, M., Nishimura, N., Mcleod, C.W. (2002). Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Sci. Total Environ.*, 295, 91-100. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00054-2.
- Bernardes, R.S. (2005). Condutividade hidráulica de três solos da região norte Fluminense. *Tese de Mestrado*, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Berner, E.K., Berner, R.A. (2012) *Global environment: Water, air and geochemical cycles*, (2nded.). Princeton University Press.
- Bernhoft, R.A. (2013). Cadmium toxicity and treatment. *Hindawi – The Scientific World Journal*, 2013, 1-7. DOI: 10.1155/2013/394652.
- Bidabadi, M.S., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H. (2009). Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *J. Hazard. Mater.*, 166, 291-296. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.052.
- Bizarro, V.G., Meurer, E.J., Tatsch, F.R.P. (2008). Cadmium contents of phosphate fertilizers marketed in Brazil. *Ciência Rural*, 38, 247-250. DOI: 10.1590/S0103-84782008000100041.
- Bjermo, H., Sand, S., Nälsén, C., Lundh, T., Barbieri, H.E., Pearson, M., Lindroos, A.K., Jönsson, B.A.G., Barregård, L., Darnerud, P.O. (2013). Lead, mercury, and cadmium in blood and their relation to diet among Swedish adults. *Food Chem. Toxicol.*, 57, 161-169. DOI: 10.1016/j.fct.2013.03.024.
- Black, A.P., Knight, R., Batty, J., Haswell, S.J., Lindow, S.W. (2002). An analysis of maternal and fetal hair lead levels. *BJOG*, 109, 1295-1297. DOI: 10.1016/S1470-0328(02)01065-0.
- Boubel, R., Fox, D., Turner, D., Stern, A. (1994). *Fundamentals of Air Pollution*. (3rd ed.) USA: Academic Press.
- Bourg, D.M. (2003). *Excel scientific and engineering Cookbook*. (1st ed.) USA: Simon St.Laurent.
- Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J.G.L., Mierzwa, J.C., Barros, M.T.L., Spencer, M., Porto, M., Nucci, N. (2005). *Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável* (2^a ed.). São Paulo: Pearson Prentice Hall.
- Brandão, S., Lima, S.C. (2002). pH e condutividade eléctrica em solução do solo, em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG) .*Caminhos de Geografia*, 3, 46-56.

- Brandt, J., Silver, J.D., Frohn, L.M., Geels, C., Gross, A., Hansen, A.B., Hansen, K.M., Hedegaard, G.B., Skjoth, C.A., Villadsen, H., Zare, A., Christensen, J.H. (2012). *Atmos. Environ.*, 53, 156-176. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.011.
- Bruhn, C.G., Neira, J.Y., Valenzuela, G.D., Nóbrega, J.A. (1999). Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry with chemical modifiers. *Talanta*, 48, 537-549. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00276-8.
- Budd, P., Montgomery, J., Cox, A., Krause, P., Barreiro, B., Thomas, R.G. (1998). The distribution of lead within ancient and modern human teeth: Implications for long-term and historical exposure monitoring. *Sci. Total Environ.*, 220, 121-136. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00244-7.
- Burd, G.I., Dixon, D.G., Glick, B.R. (1998). A plant growth-promoting bacterium that decreases nickel toxicity in seedlings. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 3663-3668. DOI: 0099-2240/98/\$04.0010.
- Calado, M.S. (2010). Medida de aerossóis recolhidos na cidade de Lisboa e sua relação com as condições meteorológicas. Área Departamental de Engenharia Química, ISEL, Lisboa.
- Cardoso, L.M.N., Chasin, A.A.M. (2001). *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Série Cadernos de Referência Ambiental, V.6.
- Carignan, J., Simonetti, A., Gariépy, C. (2002). Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmos. Environ.*, 36, 3759-3766. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00294-7.
- Carneiro, R.M.A., Takayanagui, A.M.M. (2009). Estudos sobre bioindicadores vegetais e poluição atmosférica por meio de revisão sistemática da literatura. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 13, 26-44. ISSN: 2176-9478.
- Cavallet, L.E., Selbach, P.A., Gianello, C. (2007). Soil-plant-leachate chromium as affected by the soil disposal of tannery sludge in a paleudult soil from Estância Velha (RS) Brazil. *Scientia Agraria*, 8, 87-93.
- CEN/TC. (2003). Chemical Analyses - *Determination of dry matter and water content on a mass basis in sediment, sludge, soil-and waste - Gravimetric method*.
- Chan, C.K., Yao, X. (2008). Air pollution in mega cities in china – Review. *Atmos. Environ.*, 42, 1-42. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.003.
- Charron, A., Harrison, R.M., Moorcroft, S., Booker, J. (2004). Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmos. Environ.*, 38, 415-423. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.072.
- Chen, T-B., Zheng, Y-M., Lei, M., Huang, Z-C., Wu, H-T., Chen, H., Fan, K-K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q-Z. (2005). Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60, 542-551. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.072.
- Christian, G.D., O'Reilly, J.E. (1986). *Instrumental Analysis*, (2nd ed.). Boston: Allyn Bacon Editors.
- Ciadamidaro, L., Madejón, E., Puschenreiter, M., Madejón, P. (2013). Growth of *Populus alba* and its influence on soil trace element availability. *Sci. Total Environ.*, 454-455, 337-347 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.032.

- Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A. (2003). Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan área, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci. Total Environ.*, 308, 121-131. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00632-0.
- Cogliani, E. (2001). Air pollution forecast in cities by an air pollution index highly correlated with meteorological variables. *Atmos. Environ.*, 35, 2871-2877. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00071-1.
- Colls, J. (2002). *Air Pollution* (2nd ed.). London and New York: Spon Press, Taylor & Francis Group.
- Conceição, F.T., Sardinha, D.S., Navarro, G.R.B. (2011). Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do alto Sorocaba (SP). *Quim. Nova*, 34, 610-616. DOI: 10.1590/S0100-40422011000400011.
- Congeevaran, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., Thamaraiselvi, K. (2007). Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. *J. Hazard Mater.*, 146, 270-277. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.017.
- Cordero, H.G., Tarring, L.H. (1960). *Babylon to Birmingham*. Quin Press: London.
- Costa, J.V.B. (2004). *Caracterização e constituição do solo*. (7^a ed). Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- Cotta, J.A.O. (2003). Diagnóstico Ambiental do Solo e Sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (Petar). *Tese de Mestrado em Química Analítica*, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.
- Cyrus, J., Dietrich, G., Kreyling, W., Tuch, T., Heinrich, J. (2001). PM_{2.5} measurements in ambient aerosol: comparison between Harvard impactor (HI) and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *Sci. Total Environ.*, 278, 191-197. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00648-9.
- Danz, N.P., Regal, R.R., Niemi, G.J., Brady, V.J., Hollenhorst, T., Johnson, L.B., Host, G.E., Hanowski, M.H., Johnston, C.A., Brown, T., Kingston, J., Kelly, J.R. (2005). Environmentally stratified sampling design for the development of great lakes environmental indicators. *Environ. Monit. Assess.*, 102, 41-65. DOI: 10.1007/s10661-005-1594-8.
- Datko-Williams, L., Wilkie, A., Richmond-Bryant, J. (2014). Analysis of U.S. soil lead (Pb) studies from 1970 to 2012. *Sci. Total Environ.*, 468-469, 854-863. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.089.
- Dauwe, T., Lieven, B., Ellen, J., Rianne, P., Ronny, B., Marcel, E. (2002). Great and blue tit feathers as biomonitors for heavy metal pollution. *Ecological Indicators*, 1, 227-234. DOI: 10.1016/S1470-160X(02)00008-0.
- Dean, J.R. (1998). *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, (2nd ed.). Chichester: Ando, D.J., J. Wiley and Sons Editors
- Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto. Diário da Republica, 1.^a série – n.º 164 Qualidade da água destinada ao consumo humano.
- Debastiani, R. (2009). Análise elementar do café através da técnica de PIXE. *Tese de Bacharelato em Física*, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro. Diário da República, 1.ª série – n.º 186. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Déportes I., Benoit-Guyod, J.L., Zmirou, D. (1995). Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Sci. Total Environ.*, 172, 197 – 222. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04808-1.
- Desaedeleer, G.G., Winchester, J.W. (1975). Trace metal analysis of atmospheric aerosol particle size fractions in exhaled human breath. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 971-972. DOI: 10.1021/es60108a001.
- Dias, R.M.S., Simões, A.M.O., Soveral-Dias, J.C., Oliveira, R., Rodrigues, P.C., Santos, F. (2007). Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Portuguese agricultural soils. *Revista de ciências agrárias*, 358-368.
- Díaz, R.V., López-Monroy, J., Miranda, J., Espinosa, A. A. (2014). PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City. *Nucl. Instrum. Meth. B* 318, 135-138. DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.095.
- Directiva 2003/17/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 03 de Março de 2003 que altera a directiva 98/70/CE relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diástole.
- Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.
- Directiva 98/70/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de Outubro de 1998 relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diástole.
- Djingova, R., Wagner, G., Peshev, D. (1995). Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as a biomonitor. *Sci. Total Environ.*, 172, 151-158. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04785-9.
- Djingova, R., Wagner, G., Kuleff, I. (1999). Screening of heavy metal pollution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica'. *Sci. Total Environ.*, 234, 175-184. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00257-0.
- Duarte, A.C., Santos, P.S.M., Otero, M., Santos, E.B.H. (2011). Chemical composition of rainwater at a coastal town on the southwest of Europe: What changes in 20 years? *Sci. Total Environ.*, 409, 3548-3553. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2011.05.031.
- Duarte, R.P.S., Pasqual, A. (2000). Avaliação do Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solo, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, 15, 46 – 58.
- Dumka, U.C., Bisht, D.S., Kaskaoutis, D.G., Pipal, A.S., Srivastava, A.K., Soni, V.K., Attri, S.D., Sateesh, M., Tiwari, S. (2015). Carbonaceous aerosols and pollutants over Delhi urban environment: Temporal evolution, source apportionment and radiative forcing. *Sci. Total Environ.*, 521-522, 43-445. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.083.
- Dutta, R.K., Sudarshan, M., Bhattacharyya, S.N., Chakravorty, V., Chintalapudi, S.N. (1998). Quantitative PIXE analyses of ferromanganese oxide deposits from different locations of the Indian Ocean and a deposit from the Pacific Ocean. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 143, 403-413. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00378-4.
- Ediger, R.D. (1975). Atomic Absorption Analysis with the Graphite Furnace using Matrix Modification. *Atomic Absorption Newsletter*, 14, 127-130.

- EEA, European Environment Agency (2010). *European Union emission inventory report 1990–2008 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*, Technical report No. 7. Copenhagen. DOI : 10.2800/41825.
- EEA, European Environment Agency (2012 a). *Air quality in Europe*, Report No. 4. Copenhagen. DOI: 10.2800/55823.
- EEA, European Environment Agency (2012 b). *The contribution of transport to air quality- TERM 2012 : transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe*, Report No. 10. Copenhagen. DOI: 10.2800/65113.
- EEA, European Environment Agency (2013). *Air quality in Europe, Report No. 9*. Copenhagen. DOI : 10.2800/92843.
- Environment. (2009). *Ambient Air Suspended Particulate Analyzer - Model MP 101M*. France: Environment S.A.
- EN 12341:1999 – *Air quality. Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*, CEN.
- EN 14907: 2005 - *Ambient air quality - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{2,5} mass fraction of suspended particulate matter*, CEN.
- EPA, Environmental Protection Agency (2008). *Integrated Review Plan for the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter*. EPA 452/R-08-004. U.S. Environmental Protection Agency.
- Eurachem/CITAC Guide CG 4 (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*. (3rd ed.) Editors: S.L.R.Elison, M.Rossiein, A. Williams.
- Eurometaux, European Metal Association (1992). *Nace 224 - World Bureau of Metals Statistics*.
- Eurostat, Panorama of EC industry (1992). *Statistical supplement. Latest information on manufacturing and service industries in the European Community*. ISBN 92-826-4010-8.
- Fattore, E., Paiano, V., Borgini, A., Tittarelli, A., Bertoldi, M., Crosignani, P., Fanelli, R. (2011). Human health risk in relation to air quality in two municipalities in an Industrialized area of Northern Italy. *Environ. Res.*, 111, 1321-1327. DOI: 10.1016/j.envres.2011.06.012.
- Fenger, J. (1999). Urban air quality. *Atmos. Environ.*, 33, 4877-4900. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00290-3.
- Fenger, J. (2009). Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmos. Environ.*, 43, 13-22. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.061.
- Ferreira, F., Gomes, P., Pereira, P., Nogueira, L., Santos, F. (2006). *Avaliação do impacte nos níveis de partículas inaláveis resultante do reforço das lavagens na Avenida da Liberdade*. CCDR-LVT, FCT/UNL, CML.
- Fergusson, J.E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry. Environmental Impact and Health Effects* (1st ed.). New Zealand: Pergamon Press.
- Fiera, C. (2009). Biodiversity of Collembola in urban soils and their use as bioindicators for pollution. *Pesq. agropec. bras.*, 44, 868-873.
- Filby, G. (1998). *Spreadsheets in science and engineering*. New York: Springer-Verlag.

- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere – Theory, Experiments, and Applications*. California/USA: Academic Press.
- Florea, A.M., Büsselberg, D. (2006). Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals*, 19, 419-427. DOI: 10.1007/s10534-005-4451-x.
- Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.,J. (2009). Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Quim. Nova*, 32, 839-844. DOI: 10.1590/S0100-40422009000400003.
- Fraústo da Silva, J.J.R., Williams, R.J.P. (2001). *The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life (2nd)*. New York: Oxford University Press.
- Furman, A., Laleti, M. (1999). Analysis of lead body burden in Turkey. *Sci. Total Environ.*, 234, 37-42. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00254-5.
- Galloway, J. N., Schesinger, W. H., Levy II, H. L., Michaels, A., Schnoor, J. L. (1995). Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochem.*, 9, 235-252. DOI: 10.1029/95GB00158.
- Gaffney, J., Marley, N. (2006). *Urban Aerosols and Their Impacts*. Washington, DC: American Chemical Society. University of Chicago. DOI: 10.1021/bk-2006-0919.ch001.
- Gallaert, G., Cools, N., Delanote, V., De Vos, B., Groenemans, R., Langouche, D., Roskams, P., Scheldeman, X., Mechelen, L.V., Ranst, E.V. (2003). *Sampling and analysis of soil – Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. (4th ed.), Belgium.
- Gao, H., Chen, J., Wang, B., Tan, S-C., Lee, C.M., Yao, X., Yan, H., Shi, J. (2011). A study of air pollution of city clusters. *Atmos. Environ.*, 45, 3069-3077. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.018.
- Garcia, R., Millán, E. (1998). Assessment of Cd, Pb and Zn contamination in roadside soils and grasses from Gipuzkoa (Spain). *Chemosphere*, 37, 1615-1625. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00152-0.
- Garrett, P., Casimiro, E. (2011). Short-term effect of fine particulate matter (PM_{2.5}) and ozone on daily mortality in Lisbon, Portugal. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 1585-1592. DOI: 10.1007/s11356-011-0519-z.
- Gil, C., Boluda, R., Ramos, J. (2004). Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almería (Spain). *Chemosphere*, 55, 1027-1034. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.013.
- Giordano, S., Adamo, P., Spagnuolo, V., Tretiach, M., Bargagli, R. (2013). Accumulation of airborne trace elements in mosses, lichens and synthetic materials exposed at urban monitoring stations: Towards a harmonization of the moss-bag technique. *Chemosphere.*, 90, 292-299. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.006.
- Gomes, J. (2009). *Poluição Atmosférica - Um Manual Universitário (2^a ed.)*. Porto: Publindústria - Edições Técnicas.
- Gonçalves, M.L.S.S. (2001). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções, (4^a ed.)*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

- Golasik, M., Herman, M., Piekoszewski, W., Gomólka, E., Wodowski, G., Walas, S. (2014). Trace determination of manganese in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Anal. Lett.*, 47, 1921-1931. DOI: 10.1080/00032719.2014.888729.
- Govil, I.M. (2001). Proton Induced X-ray Emission – A tool for non-destructive trace element analysis. *Current Science*, 80, 1542-1549.
- Günzler, H. (1996). *Accreditation and quality assurance in analytical chemistry*. New York: Springer-Verlag.
- Guo, J.W.P., Zhu, J., Reinert, T., Heitmann, J., Spemann, D., Vogt, J., Flagmeyer, R.-H., Butz, T. (2000). Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particles (SAP). *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1900-1905. DOI: 10.1021/es9907818.
- Han, S., Bian, H., Feng, Y., Liu, A., Li, X., Zeng, F., Zhang, X. (2011). Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol Air Qual. Res.*, 11, 128-139. DOI: 10.4209/aaqr.2010.07.0055.
- Handler, P.P., Brabander, D.D. (2012). Increased incidence and altered risk demographics of childhood lead poisoning: Predicting the impacts of the CDC's 5 µg/dL reference value in Massachusetts (USA). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 9, 3934–3942. DOI: 10.3390/ijerph9113934.
- Hansson, H.C., Ekholm, A.K.P., Ross, H.B. (1988). Rainwater analysis: a comparison between proton-induced x-ray emission and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 527-531. DOI: 10.1021/es00170a007.
- Hartman, D.M. (1994). *Global Physical Climatology*. New York: Department of Atmosphere Sciences, University Washington.
- Haswell, S. J. (1991). *Atomic Absorption Spectrometry, Theory, Design and Applications*. Amsterdam: Haswell, S.J. Editors, Elsevier.
- Havezov, I. (1996). Atomic absorption spectrometry (AAS) - a versatile and selective detector for trace element speciation. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 452-456. DOI: 10.1007/s0021663550452.
- Hoenig, M. (2001). Preparation steps in environmental trace element analysis-Facts and traps. *Talanta*, 54, 1021-1038. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00329-0.
- Hol, P.J., Gawron, A.J., Hurst, J.M., Yeager, A.R., Galen, D.A., Isrenn, R. (1997). Investigation of lead and cadmium levels in roadside rhododendron leaves in Bergen, Norway utilizing multivariate analysis. *Microchem. J.*, 55, 169-178.
- Holak, W. (1969). Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 41, 1712-1713. DOI: 10.1021/ac60281a025.
- Howard, C.R., Brunette, R., Gürleyük, H. (2004). Determination of arsenic, selenium, and various trace metals in rain waters. Proceedings of NADP 2004 Technical Committee Meeting and Scientific Symposium.

- Hopke, P., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen D. (1997). Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. *American Association for Aerosol Research*, 27, 726-735. DOI: 10.1080/02786829708965507.
- Hu, G.-P., Balasubramanian, R. (2003). Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water, Air and Soil Pollution*, 144, 285-300. DOI: 10.1023/A:1022921418383.
- Huang, M., Wang, W., Chan, C.Y., Cheung, K.C.C., Man, Y.B., Wang, X., Wong, M.H. (2014). Contamination and risk assessment (based on bioaccessibility via ingestion and inhalation) of metal(loid)s in outdoor and indoor particles from urban centers of Guangzhou, China. *Sci. Total Environ.*, 479-480, 117-124. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.115.
- Huh, C-A., Chen, H-Y. (1999). History of lead pollution recorded in East China sea sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 545-549. DOI: 10.1016/S0025-326X(98)00111-8.
- Iegle, C.V.S., Bohrer, D., Nascimento, P.C., Carvalho, L.M. (2011). Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc and iron in emulsified chocolate samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.*, 124, 1189-1193. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.07.043.
- ILA, International Lead Association (2013). Annual Review. V.P. & Chief Operating Officer.
- Ilić, I., Bogdanović, D., Živković, D., Milošević, N., Todorović, B. (2011). Optimization of heavy metals total emission, case study: Bor (Serbia). *Atmos. Res.*, 101, 450-459. DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.04.002.
- INE – ETR. (2012). Estatísticas dos transportes 2011. ISSN 1645-5401.
- INE. (2012). XV recenseamento geral da população, Censos 2011.
- ISO 10390 (2005). Soil quality -- Determination of pH, Genebra.
- ISO 10390 (2015). Soil quality -- Determination of pH, Genebra.
- ISO 11047 (1998). Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods, Genebra
- ISO 11074 (2005). Soil quality - Vocabulary, International Organization for Standardization, Genebra.
- ISO 11465 (1993). Soil quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetria method, Genebra.
- ISO 11466 (1995). Soil quality – Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*, Genebra.
- ISO 11466 (2010). Soil quality – Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*, Genebra.
- ISO 17402 (2008). Soil quality -Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials, Genebra.
- ISSI Consulting Group, I. (1999). A standard method for exposure-based residential garden vegetable and soil sampling is described. Protocols for sample collection and handling are provided.

- Jarvis, K.E., Parry, S.J., Piper, J.M. (2001). Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1031-1036. DOI : 10.1021/es0001512.
- Ji, D., Wang, Y., Wang, L., Chen, L., Hu, B., Tang, G., Xin, J., Song, T., Wen, T., Sun, Y., Pan, Y., Liu, Z. (2012). Analysis of heavy pollution episodes in selected cities of northern China. *Atmos. Environ.*, 50, 338-348. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.053.
- Jin, A., Teschke, K., Copes, R. (1997). The relationship of lead in soil to lead in blood and implications for standard setting. *Sci. Total Environ.*, 208, 23-40. DOI : 10.1016/S0048-9697(97)00266-0.
- Johnson, K.S., Laskin, A., Jimenez, J.L., Shutthanandan, V., Molina, L.T., Salcedo, D., Dzepina, K., Molina, M.J. (2008). Comparative analysis of urban atmospheric aerosol by Particle-Induced X-ray Emission (PIXE), Proton Elastic Scattering Analysis (PESA), and Aerosol Mass Spectrometry (AMS). *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6619-6624. DOI: 10.1021/es800393e.
- Johansson, S.A.E., Campbell, J.L., Malmqvist, K.G. (1995). *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Willey & Sons, Inc: New York.
- Jolliffe, I. (2002). *Principal Component Analysis*. Springer Verlag: New York Inc.
- Kabir, M.H. (2007). Particle Induced X-ray Emission (PIXE) setup and quantitative elemental analysis. *Tese de doutoramento*, Department of Electronic and Photonic Systems Engineering Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Japan.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. (4th ed.). London and New York: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Kagawa, J. (1984). Health effects of air pollutants and their management. *Atmos. Environ.*, 18, 613-620. DOI: 10.1016/0004-6981(84)90181-1.
- Kara, E. E., Pirlak, U., Özdilek, H. G. (2004). Evaluation of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) distribution in sowing regions of potato fields in the province of Nigde, Turkey. *Water Air Soil Pollut.*, 153, 173-186. DOI: 10.1023/b:wate.0000019942.37633.31.
- Karadede, H., Ünlü, E. (2000). Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere*, 41, 1371-1376. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00563-9.
- Katsouyanni, k. (2003). Ambient air pollution and health. *British Medical Bulletin*, 68, 143-156. DOI: 10.1093/bmb/ldg028.
- Kauer, F. (2008). *AAS – Princípios e Instrumentação*. Customer Support Center. Brasil: Shimadzu.
- Kauppinen, E.I., Pakkanen, T.A. (1990). Coal combustion aerosols: a field study. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1811-1818. DOI: 10.1021/es00082a004.
- Kellner R., Mermet J.M., Otto M., Valcárcel M., Widmer, H.M. (2004). *Analytical Chemistry- A modern approach to analytical science*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Kent, C. (1998). *Basics of toxicology*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.

- Kenty, K.L., Poor, N.D., Kronmiller, K.G., McClenny, W., King, K., Atkeson, T., Campbell, S.W. (2007). Application of CALINE4 to roadside NO/NO₂ transformations. *Atmos. Environ.*, 41, 4270 – 4280. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.066.
- Kim, K., Kabir, E., Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.*, 74, 136-143. DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.005.
- Kim, K., Kim, M., Hong, S., Youn, Y., Hwang, S. (2005). The effects of wind speed on the relative relationships between different sized-fractions of airborne particles. *Chemosphere*, 59, 929–937. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.042.
- Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Fomin, A. (2001). Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede europeia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). *Rev. Bras. Bot.*, 24, 511-518. DOI: 10.1590/S0100-84042001000500005.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. (2009). Origin and source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmos. Res.*, 92, 464-474. DOI: 10.1016/j.atmosres.2009.01.005.
- Krysko W.W. (1979). *Lead in History and Art*. Verlag: Stuttgart.
- Kulshrestha, U.C., Kulshrestha, M.J., Sekar, R., Sastry, G.S.R., Vairamani, M. (2003). Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. *Atmos. Environ.*, 37, 3019-3026. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00266-8.
- Kumar, A., Goyal, P. (2011). Forecasting of air quality in Delhi using principal component regression technique. *Atmos. Pollut. Res.*, 2, 436-444. DOI: 10.5094/APR.2011.050.
- Leiva G.M.A., Santibañez, D.A., Ibarra, S., Matus C.P., Seguel R. (2013). A five-year study of particulate matter (PM_{2.5}) and cerebrovascular diseases. *Environ. Pollut.*, 181, 1-6. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.05.057.
- Lepsch, I.F. (2011). *19 Lições de pedologia*. Oficina de textos: Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil.
- Levine, A.S., Exline, J.D., Levine, J.S. (2006). *Meteorology: An Educator's Resource for Inquiry-Based Learning for Grades 5-9*. NASA.
- Lima, C.M. (2008). Estudo da solubilidade de compostos de urânio do ciclo do combustível em LPS. *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Lin, Q., Li, H., Luo, W., Lin, Z., Li, B. (2013). Optimal soil-sampling design for rubber tree management based on fuzzy clustering. *For. Ecol. Manage.*, 308, 214-222. DOI: 10.1016/j.foreco.2013.07.028.
- Linares, C., Díaz, J. (2010). Short-term effect of PM_{2.5} on daily hospital admissions in Madrid (2003–2005). *Int. J. Environ. Heal. R.*, 20, 129-140. DOI: 10.1080/09603120903456810.
- López-García, I., Rivas, R.E., Hernández-Córdoba, M. (2012). Hollow fiber based liquid-phase microextraction for the determination of mercury traces in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 743, 69-74. DOI: 10.1016/j.aca.2012.07.015.
- Lucas A., Harris J.R. (1962). *Ancient Egyptians Materials and Industries*. (4th ed.). Arnold: London.

- Ludäscher, B., Mamoullis, N. (2008). *Scientific and Stastistical database management*. Springer: Berlin, Heidelberg.
- Luo Xiao-san, Yu S., Zhu Yong-guan, Li Xiang-dong. (2012). Trace metal contamination in urban soils of China. *Sci. Total Environ.*, 421-422, 17-30. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.020.
- Luo, W. (2001). Wet-deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials. *Atmos. Environ.*, 35, 2963-2967.
- L'vov, B.V. (1961). The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, 17, 761-770. DOI: 10.1016/0371-1951(61)80141-0.
- Lynch, J.A., Bowersox, V.C., Grimm, J.W. (2000). Acid rain reduced in Eastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 940-949. DOI: 10.1021/es9901258 CCC.
- Lyndon, R., Babcock Jr., Nagda, N., Koval, E.D., Allen, R. (1967). Land-use aspects of air-quality management. *Sci. Total Environ.*, 4, 63-77. DOI: 10.1016/0048-9697(75)90015-7.
- Lyra, W.S., Silva, E.C., Araújo, M.C.U., Fragoso, W.D. (2010). Classificação periódica: Um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. *Quim. Nova*, 33, 1594-1597.
- Macfarlane, G.R., Booth, D.J., Brown, K.R. (2000). The Semaphore crab, *Heloccius cordiformis*: bio-indication potential for heavy metals in estuarine systems. *Aquat. Toxicol.*, 50, 153-166. DOI: 10.1016/S0166-445X(00)00083-7.
- Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Robinson, B. (2004). White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. *Environ. Pollut.*, 132, 145-155. DOI: 0.1016/j.envpol.2004.03.015.
- Madejón, P., Ciadamidaro, L., Marañón, T., Murillo, J.M. (2013). Long-term biomonitoring of soil contamination using poplar trees: accumulation of trace elements in leaves and fruits. *Int. J. Phytoremediation*, 15, 602-614. DOI: 10.1080/15226514.2012.723062.
- Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Ruiz-Cortés, E., Reinoso, R., Biasioli, M. (2006). Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. *J. Environ. Monit.*, 8, 1158-1165. DOI: 10.1039/b607980f.
- Maenhaut, W., Francois, F., Cafmeyer, J. (1994). *The GENT stacked filter unit sampler for collection of atmospheric aerosols in two size fractions: description and instructions for installation and use*. IAEA NAHRES-19 Vienna, 249-263.
- Maenhaut, W., Karnieli, A., Andreae, M.O. (2014). Ten-year study of fine aerosol at Sde Boker, Israel, using PIXE: Time trends, seasonal variation, correlations, and source areas for anthropogenic elements. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 318, 119-124. DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.092.
- Magalhães, C.G., Lelis, K.L.A., Rocha, C.A., Silva, J.B.B. (2002). Direct determination of aluminium in sérum and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using ruthenium as permanente modifier. *Anal. Chim. Acta*, 464, 323-330. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00479-8.

- Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M. (1996). Urban air pollution in Megacities of the world. *Atmos. Environ.*, 30, 681-686. DOI: 10.1016/1352-2310(95)00219-7.
- Majidi, V., Smith, R.G., Xu, N., McMahon, M.W., Bossio, R. (2000). Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry. *Spectrochim. Acta Part B*, 55, 1787-1822. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00276-7.
- Makra, L., Borbély-Kiss, I., Koltay, E., Chen, Y. (1999). PIXE analysis of atmospheric aerosol particles in north-western china. *Acta Climatologica*, 32-33, 77-100.
- Manahan, S.E. (2000). *Environmental Chemistry* (7th ed.). New York, Washington, D.C.: Lewis Publishers.
- Mano, R.M.S.D. (2012). Avaliação do cádmio dos solos disponível para as plantas. Dissertação para obtenção do grau de doutor em Ciências do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Marchesan, T.M., Souza, A.M., Menezes, R. (2011). Avaliação do processo de ensino: uma abordagem multivariada. *Produção*, 21, 271-283. DOI: 10.1591/S0103-65132011005000018.
- Markert, B. (1995). Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. *Sci. Total Environ.*, 176, 45-61. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04829-4.
- Marques, M.M.G.S.M., Barbosa, F.A.R. Callisto, M. (1999). Distribution and abundance of chironomidae (diptera, insecta) in an impacted watershed in south-east Brazil. *Rev. Brasil. Biol.*, 59, 553-561.
- Martins, R.F. (2008). Avaliação da qualidade das águas de chuva de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com ênfase na caracterização das influências marinhas e continentais simuladas utilizando o modelo hysplit. *Tese de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Mason, B. (1982). *Principles of Geochemistry*. (4thed.) John Wiley e Sons: New York.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufman, L. (2003). *Data Handling in Science and Technology – Chemometrics: a textbook*. New York: Elsevier.
- Massman, H. (1968). Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette. *Spectrochim. Acta*, 23, 215-226. DOI: 10.1016/0584-8547(68)80001-1.
- Matos, M.J., Silva, H.F., Macedo, C.A., Borges, V.M., Silva, N.F., Leitão, R.A. (2000). Os choupos (*Populus*) como bioindicadores da poluição atmosférica pelo chumbo na cidade de Lisboa, XVII Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Março, Lisboa.
- Matos, M.J., Silva, H.F., Silva, N.A. (2000). Notícia no jornal O Publico, 11 de Março de 2000.
- Mayer, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmos. Environ.*, 33, 4029-4037. DOI : 10.1016/S1352-2310(99)00144-2.
- Maynard, A.D., Kuempel, E.D. (2005). Airborne nanostructured particles and occupational health. *J. Nanopart. Res.*, 7, 587-614. DOI: 10.1007/s11051-005-6770-9.
- Mcgeoch, M.A. (1998). The selection, testing and application of terrestrial insects as bioindicators. *Biol. Rev.*, 73, 181-201. DOI: 10.1111/j.1469-185X.1997.tb00029.x.

- McLaughlin, M. J., Smolders, E., Degryse, F., Rietra, R. (2011). *Uptake of metals from soil into vegetables*, in: Swartjes, F. A. *Dealing with contaminated sites: from theory towards practical application*. New York: Springer.
- Medina, S. (2013). Aphekom, Improving knowledge and communication for decision making on air pollution and health in Europe. Summary report of the Aphekom project 2008-2011.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M.G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.*, 60, 385-396. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2006.12.010.
- Metcalfe, E. (1994). *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*. Chichester: Prichard, F.E., Wiley, J., Sons Editors.
- Meza-Montenegro, M., Gandolfi, A.J., Santana-Alcántar, M.E., Klimecki, W.T., Aguilar-Apodaca, M.G., Río-Salas, R.D., De la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Mendivil-Quijada, H., Valencia, M., Meza-Figueroa, D. (2012). Metals in residential soils and cumulative risk assessment in Yaqui and Mayo agricultural valleys, northern Mexico. *Sci. Total Environ.*, 433, 472-481. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.083.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Pires, M., Fachel, J. (2004). Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmos. Environ.*, 38, 1641-1656. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.11.040.
- Migliavacca, D.M., Teixeira, E.C., Cassia, A., Machado, M. (2005). Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil – Estudo Preliminar. *Quim. Nova*, 28, 371-379. DOI: 10.1590/S0100-40422005000300002.
- Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Royset, O., Vadset, M. (1997). Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.*, 31, 2733-2740. DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00101-5.
- Miller J.C., Miller J.N. (2005). *Statistics for Analytical Chemistry*. (5th ed.) Ellis. Horwood: Chichester.
- Miller, G.T., Spoolman, S.E. (2009). *Living in the Environment – Concepts, Connections, and Solutions* (16th ed.). California: Yolanda Cossio.
- Mitchell, R., Maher, B.A. (2009). Evaluation and application of biomagnetic monitoring of traffic-derived particulate pollution. *Atmos. Environ.*, 43, 2095-2103. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.042.
- Moaref, S., Sekhavatjou, M.S., Hosseini Alhashemi, A. (2014). Determination of trace elements concentration in wet and dry atmospheric deposition and surface soil in the largest industrial city, southwest of Iran. *Int. J. Environ. Res.*, 8(2), 335-346. ISSN: 1735-6865.
- Moffet, R.C., Rebecca, Y.D., Hopkins, J., Tivanski, A.V., Gilles, M.K., Wang, Y., Shutthanandan, V., Molina, L.T., Abraham, R.G., Johnson, K.S., Mugica, V., Molina, M.J. Laskin, A., Prather, A. (2008). Characterization of aerosols containing Zn, Pb, and Cl from an industrial region of Mexico City. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7091-7097. DOI: 10.1021/es7030483.

- Morselli, L., Bartoli, M., Brusori, B., Passarini, F. (2002). Application of an integrated environmental monitoring system to an incineration plant. *Sci. Total Environ.*, 289, 177-188. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01038-5.
- Morton-Bermea, O., Hernández-Alvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano, R., Beramendi-Orosco, L.E. (2009). Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *J. Geochem. Explor.*, 101, 218–224. DOI: 10.1016/j.gexplo.2008.07.002.
- Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy, S.J. (2005). Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmos. Environ.*, 39, 999-1008. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.036.
- Moura, I. (2005). Amostragem. Ecoriver: Instituto do Ambiente.
- Muránszky, G., Wei-wei Lv, Óvári, M., Jun Yao, Shi-hua Qi, Bakircioğlu, Y., Záray, G. (2010). Elemental analysis of urban aerosols collected in Budapest (Hungary) and Wuhan (China). *Toxicol. Environ. Chem.*, 92:3, 421-428. DOI: 10.1080/02772241003591627.
- Négre, P., Roy, S. (1998). Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major elements study. *Appl. Geochem*, 13, 941-952.
- Nicodemos, R.M., Assis, A.J., Barrozo, M.A.S. (2007). Estudo sobre qualidade do ar na cidade de Uberlândia: Análise da influência de variáveis. 1-25, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.
- Nunes, T., Pio C. (1993). Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmos. Environ.*, 27 (A), 1339 -1346. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90259-2.
- Oki, T., Kanae, S. (2008). Global hydrological cycles and world water resources. *Freshwater resources*, 313, 1068-1072. DOI: 10.1126/science.1128845.
- Oliveira, F.J.S., Jucá, J.F.T. (2004). Heavy metals accumulation and soil impermeabilization capacity directly below of a municipal solid waste landfill. *Eng.Sanit. Ambient.*, 9, 211-217.
- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., Camões, F. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83, 1588-1596. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.011.
- Oliveira, T.A.S. (2006). O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e remotas da Europa. *Tese de Doutorado*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. (1998). *Elementos traço na nutrição e saúde humana*. Genebra.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. (2006). *WHO air quality guidelines global update 2005*. ISBN 92 890 2192 6.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. (2011). *Urban outdoor air pollution database*. WHO, Setembro.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. (2014). *Ambient air pollution database*. WHO, Maio.
- Onishi, K., Kurosaki, Y., Otani, S., Yoshida A., Sugimoto, N., Kurozawa, Y. (2012). Atmospheric transport route determines components of Asian dust and health effects in Japan. *Atmos. Environ.*, 49, 94-102. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2011.12.018.

- Orru, H., Laukaitiene, A., Zurlyté, I. (2012). Particulate air pollution and its impact on health in Vilnius and Kaunas. *Medicina*, 48, 472-477.
- Ouyang, W., Guo, B., Cai, G., Li, Q., Han, S., Liu, B., Liu, X. (2015). The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. *Sci. Total Environ.*, 505, 306-314. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.062.
- Özden, Ö., Döğeroğlu, T., Kara, S. (2008). Assessment of ambient air quality in Eskişehir, Turkey. *Environ. Int.*, 34, 678-687. DOI: 10.1016/j.envint.2007.12.016.
- Pais, I., Benton, J., Jones, JR. (1997). *The handbook of trace elements*. CRC Press LLC:USA.
- Papai, R., Naozuka, J., Nomura, C.S., Gaubeur, I. (2011). Determinação de baixas concentrações de Pb e Cd em água de chuva por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. 34ª Reunião anual da SBQ.
- Partington J.R. (1950). *Química Geral e Inorgânica*. Ed. Dossat SA: Madrid.
- Pascal, M., Corso M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P., Medina, S., on behalf of the Aphekom group. (2013). Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project. *Sci. Total Environ.*, 449, 390-400. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.077.
- Patinha, C., Durães, N., Sousa, P., Dias, A.C., Reis, A.P., Noack, Y., Ferreira da Silva, E. (2015). Assessment of the influence of traffic-related particles in urban dust using sequential selective extraction and oral bioaccessibility tests. *Environ. Geochem. Health*, 37, 1-18. DOI : 10.1007/s10653-015-9713-0.
- Peavy, H.S., Rowe, D.R., Tchobanoglous, G. (1986). *Environmental Engineering*. Singapore: McGraw-Hill.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Vijver, M.G. (2007 a). Metal-specific interactions at the interface of chemistry and biology. *Pure Appl. Chem.*, 79, 2351-2366. DOI : 10.1351/pac200779122351.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotskaja, M., Vijver, M.G. (2007 b). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 67, 163-179. DOI : 10.1016/j.ecoenv.2007.02.008.
- Peled, R. (2011). Air pollution exposure: Who is at high risk? – Review. *Atmos. Environ.*, 45, 1781-1785. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.01.001.
- Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupe, G., & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Inter. J. Biochem. Cell Biol.*, 41, 1665-1677. DOI: 10.1016/j.biocel.2009.03.005.
- Pereira, V., Inácio, M., Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *J. Geochem. Expl.*, 98, 22-33. DOI : 10.1016/j.gexplo.2007.10.004.
- Pestana, M.H., Gageiro, J.N. (2014). *Análise de dados para ciências sociais – A complementariedade do SPSS*. (6ª ed.) Edições Sílabo. ISBN: 978-972-618-775-2.
- Pignata, M.L., Gudiño, G.L., Wannaz, E.D., Plá, R.R., González, C.M., Carreras, H.A., Orellana, L. (2002). Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environ. Pollut.*, 120, 59–68. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00128-8.

- Pio, C., Mirante, F., Oliveira, C., Matos, M., Caseiro, A., Oliveira, C., Querol, X., Alves, C., Martins, N., Cerqueira, M., Camões, F., Silva, H., Plana, F. (2013). Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. *Atmos. Environ.*, 71, 15-25. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.037.
- Pio, C.A., Salgueiro, M.L., Nunes, T.V. (1991). Seasonal and air-mass trajectory effects on rainwater quality at the south-western european border. *Atmos. Environ.*, 25A, 2259-2266. DOI : 10.1016/0960-1686(91)90101-C.
- Pipalatkhar, P.P., Gajghate, D.G., Khaparde, V.V. (2012). Source identification of different size fraction of PM₁₀ using factor analysis at residential and commercial area of Nagpur city. *Bull Environ Contam Toxicol*, 88, 260-264. DOI: 10.1007/s00128-011-0445-2.
- Pope, C. (2000). Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol Sci. Technol.*, 32, 4-14. DOI : 10.1080/027868200303885.
- Pourbaix, M. (1963). *Atlas D'équilibres Electrochimiques à 25°C*. Paris: Gauthier-Villars & Cie Éditeur.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520-7540. DOI : 10.1002/anie.200501122.
- Prasad, M. N. (1995). Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. *Environ. Exp. Bot.*, 35, 525-545. DOI : 10.1016/0098-8472(95)00024-0.
- Press, F., Siever, R. (1998). *Understanding earth*. W.H.Freeman and Company : New york.
- Prodi, F., Belosi, F., Contini, D., Santachiara, G., Di Matteo, L., Gambaro, A., Donato, A., Cesari, D. (2009). Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: Particle composition and sources. *Atmos. Res.*, 92, 141-150. DOI: 10.1016/j.atmosres.2008.09.020.
- Pulsifer W.H. (1888). *Notes for a history of lead*. Van Nostrand: New York.
- Puri, S., Singh, V., Bhushan, B., Singh S. (1994). Biomass production and distribution of roots in three stands of *Populus Deltoides*. *Ecol. Manage.*, 65, 135-147. DOI: 10.1016/0378-1127(94)90165-1.
- Putaud, J-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.*, 38, 2579–2595. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.
- Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 120, 377-385. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.06.019.
- Queirolo, F., Stegen, S., Restovic, M., Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M.J., Muñoz, L. (2000). Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Sci. Total Environ.*, 225, 75-84. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00450-2.
- Queiroz, P.G.M., Jacomino, V.M.F., Menezes, M.A.B.C. (2007). Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. *Quim.Nova*, 30, 1233-1239. DOI: 10.1590/S0100-40422007000500035.

- Ravindra, K., Bencs, L., Grieken, R.V. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total Environ.*, 318, 1-43. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3.
- Reddy, S.B., Charles, M.J., Raju, G.J.N., Vijayan, V., Reddy, B.S., Kumar, M.R., Sundareswar, B. (2003). Trace elemental analysis of carcinoma kidney and stomach by PIXE method. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 207, 345-355. DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00463-4.
- Renoux, A., Boulard, D. (1998). *Les aérosols. Physique et Métrologie*. Paris: Lavoisier Technique & Documentation.
- Reis, M.A.M. (1998). Aplicação de Técnicas Nucleares ao Estudo de Aerossóis. *Relatório final de Licenciatura*, Tecnológica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Reis, M.A., Chaves, P.C., Corregidor, V., Barradas, N.P., Alves, E., Dimroth, F., Bett, A.W. (2005). Detection angle resolved PIXE and the equivalent depth concept for thin film characterization. *X-Ray Spectrom.*, 34, 372–375. DOI: 10.1002/xrs.841.
- Ribeiro, C. (2005). Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e a sua aplicação a sedimentos continentais do Minho - Contribuição para a reconstituição paleoambiental da região. *Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente*. Universidade do Minho.
- Ribeiro, S.A., Arruda, M.A.Z., Cadore, S. (2002). Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de Tungstênio. Uma revisão crítica. *Quim. Nova*, 25, 396-405.
- Rizzutto, M.A., Tabacniks, M.H., Added, N., Barbosa, M.D.L., Curado, J.F., Pascholatti, R., Neves, G., Lima, S.C., Melo, H.G., Neiva, A.C. (2007). PIXE externo para análises de objectos de arte e arqueologia. *Rev. Brasil. Arqueomet., Restauração e Conservação*, 6, 309-312.
- Rocha, L., Rodrigues, S.M., Lopes, I., Soares, A.M.V.M., Duarte, A.C., Pereira, E. (2011). The water-soluble fraction of potentially toxic elements in contaminated soils: Relationships between ecotoxicity, solubility and geochemical reactivity. *Chemosphere*, 84, 1495-1505. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.04.035.
- Rodriguez, J.H., Wannaz, E.D., Salazar, M.J., Pignata, M.L., Fangmeier, A., Franzaring, J. (2012). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the tree foliage of *Eucalyptus rostrata*, *Pinus radiata* and *Populus hybridus* in the vicinity of a large aluminium smelter in Argentina. *Atmos. Environ.*, 55, 35-42. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.03.026.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.*, 27, 1309-1330. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90257-Y.
- Romero-Lankao, P., Qin, H., Borbor-Cordova, M. (2013). Exploration of health risks related to air pollution and temperature in three Latin American cities. *Soc. Sci. Med.*, 83, 110-118. DOI: 10.1016/j.socscimed.2013.01.009.
- Rowe D.J. (1983). *Lead Manufacturing in Britain*. Crom Helm: London.
- Ruth, U., Barbante, C., Bigler, M., Delmonte, B., Fischer, H., Gabrielli, P., Gaspari, V., Kaufmann, P., Lambert, F., Maggi, V., Marino, F., Petit, J-R., Udisti, R., Wagenbach, D.,

- Wegner, A., Wolff, E.W. (2008). Proxies and measurement techniques for mineral dust in antarctic ice cores. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5675-5681. DOI: 10.1021/es703078z.
- Samoli, E., Peng, R., Ramsay, T., Pipikou, M., Touloumi, G., Dominici, F., Burnett, R., Cohen, A., Krewski, D., Samet, J., Katsouyanni, K. (2008). Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: Results from the APHENA study. *Environ. Health Persp.*, 116, 1480-1486. DOI: 10.1289/ehp.11345.
- Santos, J.F. (2009). Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Relatório técnico 66 – Perfil do chumbo. Brasil.
- Santos, P.S.M., Otero, M., Santos, E.B.H., Duarte, A.C. (2011). Chemical composition of rainwater at a coastal town on the southwest of Europe: What changes in 20 years? *Sci. Total Environ.*, 409, 3548-3553. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.031.
- Sardans, J., Montes, F., Peñuelas, J. (2011). Electrothermal atomic absorption spectrometry to determine As, Cd, Cr, Cu, Hg and Pb in soils and sediments: A review and perspectives. *Soil Sediment Contam.*, 20, 447-491. DOI: 10.1080/15320383.2011.571526.
- Sastrea, J., Vidala, M., Raureta, G., Saurasb, T. (2001). A soil sampling strategy for mapping trace element concentrations in a test area. *Sci. Total Environ.* 264, 141-152. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00616-1.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Anal. Chim. Acta*, 462, 59-72. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00307-0.
- Satarug, S., Baker, J.R., Urbenjapol, S., Haswell-Elkins, M., Reilly, P.E.B., Williams, D.J., Moore, M.R. (2003). A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. *Toxicol. Lett.*, 137, 65-83. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00381-8.
- Schlemmer, G., Welz, B. (1986). Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 41, 1157-1165. DOI: 10.1016/0584-8547(86)80175-6.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Sezgin, N., Ozcan, H.K., Demir, G., Nemlioglu, S., Bayat, C. (2003). Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. *Environ. Int.*, 29, 979-985. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00075-8.
- Shaw, A.J. (2000). *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects*. CRC press: New York.
- Shen, T.T. (1986). Assessment of air pollution impact. *Atmos. Environ.*, 20, 2039-2045. DOI: 10.1016/0004-6981(86)90345-8.
- Sherene, T. (2010). Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological Forum — Inter. J.*, 2, 112-121. ISSN : 0975-1130.

- Silva, A.V., Almeida, S.M., Freitas, M.C., Marques, A.M., Silva, A.I., Ramos, C.A., Pinheiro, T. (2012). INAA and PIXE characterization of heavy metals and rare earth elements emissions from phosphorite handling in harbours. *J. Radioanal Nucl. Chem.* 294, 277-281. DOI: 10.1007/s10967-011-1524-x.
- Silva, H. F.A. (2006). Quantificação de emissões metálicas em ambiente urbano originadas pela utilização de catalisadores em veículos automóveis. *Tese de Mestrado em Química Analítica Aplicada*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Silva, H. F., Silva, N. F., Oliveira, S., Caetano, M., Lopes, I., Matos, M. J. (2007). Determinação do teor de PGEs em solos recolhidos na cidade de Lisboa. *Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo*, (1ª ed.), 201-209. N. Bellinfante & A. Jordán (eds.). ISBN 978-84-690-4129-1.
- Silva, G.A.V. (2010). Manual de avaliação e monitoramento de integridade ecológica, com uso de bioindicadores e ecologia de paisagens. Curso de pós-graduação em Conservação e Sustentabilidade da Escola Superior de Conservação Ambiental e Sustentabilidade, São Paulo, Brasil.
- Silva, N.A.F., Lopes, M.I., Leitão, R.A.E., Silva, H.F.A., Matos, M.J. (2005). Simultaneous monitoring of toxic metals on white poplar (*Populus*) by SWASV. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 1275-1285. DOI: 10.1590/S0103-50532005000700028.
- Singer C. (1962). *A short history of Medicine*. (2nd ed.). Underwood E.A: Oxford.
- Smit, R., Ntziachristos, L., Boulter, P. (2010). Validation of road vehicle and traffic emission models – A review. *Atmos. Environ.*, 44, 2943-2953. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.05.022.
- Solazzo, E., Bianconi, R., Pirovano, G., Matthias, V., Vautard, R., Moran, M.D., Appel, K.W., Bessagnet, B., Brandt, J., Christensen, J.H., Chemel, C., Coll, I., Ferreira, J., Forkel, R., Francis, X.V., Grell, G., Grossi, P., Hansen, A.B., Miranda, A.I., Nopmongkol, U., Prank, M., Sartelet, K.N., Schaap, M., Silver, J.D., Sokhi, R.S., Vira, J., Werhahn, J., Wolke, R., Yarwood, G., Zhang, J., Rao, S.T., Galmarini, S. (2012). Operational model evaluation for particulate matter in Europe and North America in the context of AQMEII. *Atmos. Environ.*, 53, 75-92. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.045.
- Soto-Jiménez, M., Paáez-Osuna, F., Ruiz-Fernández, A.C. (2003). Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environ. Pollut.*, 125, 423-432. DOI: 10.1016/S0269-7491(03)00083-6.
- Speak, A.F., Rothwell, J.J., Lindley, S.J., Smith, C.L. (2012). Urban particulate pollution reduction by four species of green roof vegetation in a UK city. *Atmos. Environ.*, 61, 283-293. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.043.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (22nd ed.). American Public Health Association.
- Stankovic, D., Nikolic, M.S., Krstic, B., Vilotic, D. (2009). Heavy metals in the leaves of tree species *Paulownia Elongate* S.Y.Hu in the region of the city of Belgrade. *Biotechnol. Biotec. Eq.*, 23, 1330-1336. DOI: 10.15580/GJAS.2014.4.031014140.
- Stafoggia, M., Faustini, A., Rognoni, M., Tessari, R., Cadum, E., Pacelli, B., Pandolfi, P., Miglio, R., Mallone, S., Vigotti, M.A., Serinelli, M., Accetta, G., Dessì, M.P., Cernigliaro, A.,

- Galassi, C., Berti, G., Forastiere, F.; Gruppo collaborativo EpiAir. (2009). Air pollution and mortality in ten Italian cities. *Epidemiol Prev.*, 33, 65-76.
- Stoeppler M. (1997). *Sampling and Sample Preparation Practical Guide for Analytical Chemists*. Berlin: Springer.
- Sun, M., Wu, Q. (2010). Determination of ultra-trace aluminium in human albumin by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Hazard. Mater.*, 176, 901-905. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.121.
- Sugai, H., Matsuyama, K.I.S., Terakawa, A., Kikuchi, Y., Takahashi, H., Ishizaki, A., Fujishiro, F., Arai, H., Osada, N., Karahashi, M., Nozawa, Y., Yamauchi, S., Kikuchi, K., Koshio, S., Watanabe, K. (2014). PIXE analyses of cesium in rice grains. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 318, 191-193. DOI: 10.1016/j.nimb.2013.06.060.
- Tanner, P.A., Wong, A.Y.S. (2000). Soluble trace metals and major ionic species in the bulk deposition and atmosphere of Hong Kong. *Water Air Soil Pollut.*, 122, 261-279.
- Terrés-Martos, C., Navarro-Alarcón, M., Martín-Lagos, F., Giménez-Martínez, R., López-García, H., López-Martínez, M.C. (2002). Determination of zinc levels in waters from southeastern Spain by electrothermal atomic absorption spectrometry: relationship with industrial activity. *Water Res.*, 36, 1912-1916. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00373-6,
- Thomas, L.D., Hodgson, S., Nieuwenhuijsen, M., Jarup, L. (2009). Early kidney damage in population exposed to cadmium and other heavy metals. *Environ. Heal. Perspect.*, 117, 181-184. DOI: 10.1289/ehp.11641.
- Tong, S., von Schirnding, Y.E., Prapamontol, T. (2000). Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 78, 1068-1077.
- Trancoso, M.A. (2005). Metais pesados em solos. *Tese de Doutoramento*, IST, Lisboa.
- Trancoso, M.A., Correia dos Santos, M.M., Gonçalves, M.L.S. (2007). Lead sorption to selected Portuguese soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 58, 854-863. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2006.00876.x.
- Tüzen, M. (2003). Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, 74, 289-297. DOI: 10.1016/S0026-265X(03)00035-3.
- Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Lampugnani, L., D'Ulivo, A., Georgieva, R. (2000). Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. *Spectrochim. Acta B*, 55, 473-490. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00194-4.
- Valenta, P., Nguven, V.D., Nomberg, H.W. (1986). Acid and heavy metal pollution by wet deposition. *Sci. Total Environ.*, 55, 311-320. DOI: 10.1016/0048-9697(86)90188-9.
- Vallelonga, P., Van de Velde, K., Candelone, J.P., Morgan, V.I., Boutron, C.F., Rosman, K.J.R. (2002). The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204, 291-306. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00983-4.
- Valsaraj, K., Kommalapati, R. (2009). *Atmospheric Aerosols: Characterization, chemistry, modeling and climate*. Washington, DC: American Chemical Society. DOI: 10.1021/bk-2009-1005.fw001.

- Vanz, A., Mirlean, N., Baisch, P. (2003). Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica. *Quim. Nova*, 26, 25-29. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100006.
- Volynskii, A.B. (2003). Chemical modifiers in modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. Chem.*, 58, 905-921. DOI: 1061-9348/03/5810-0905\$25.00.
- Wallace, J.M., Hobbs, P.V. (2006). *Atmospheric Science – An introductory Survey* (2nd ed.). Oxford, U.K: Elsevier Inc.
- Walraven, N., Bakker, M., van Os, B.J.H., Klaver, G.Th., Middelburg, J.J., Davies, G.R. (2015). Factors controlling the oral bioaccessibility of anthropogenic Pb in polluted soils. *Sci. Total Environ.*, 506-507, 149-163. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.118.
- Walsh, A. (1955). The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta*, 7, 108-117. DOI: 10.1016/0371-1951(55)80013-6.
- Wang, S., Wang, Y., Zhang, R., Wang, W., Xu, D., Guo, J., Li, P., Yu, K. (2015). Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the hejiang river, located in a typical mining region of southern china. *Sci. Total Environ.*, 532, 645-654. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.035.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.*, 35, 5525-5536. DOI:10.1016/S1352-2310(01)00234-5.
- Wegscheider, W., Neidhart, B. (2001). *Quality in chemical Measurements*. New York: Springer-Verlag.
- Wei B., Yang L. A. (2010). A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem. J.*, 94, 99–107. DOI: 10.1016/j.microc.2009.09.014.
- Whiteley, J.D., Murray, F. (2003). Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentration in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Sci. Total Environ.*, 318, 121-135. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00359-0.
- WHO. (2006). *Air Quality Guidelines – Global Update 2005*. ISBN: 92 890 2192 6.
- WHO-GPL. (2009). *Handbook of Good Laboratory Practice (GPL)*. (2nd ed.). ISBN: 978 92 41547550.
- Wu, Q., Han, G., Tao, F., Tang, Y. (2012). Chemical composition of rainwater in a karstic agricultural area, Southwest China: The impact of urbanization. *Atmos. Res.*, 111, 71-78. DOI: 10.1016/j.atmosres.2012.03.002.
- Wu, S. C., Peng, X. I., Cheung, K. C., Liu, S. L., Wong, M. H. (2009). Adsorption kinetics of Pb and Cd by two plant growth promoting rhizobacteria. *Bioresour. Technol.*, 100, 4559-4563. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.04.037.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1-20. DOI: 10.5402/2011/402647.
- Xu, G., Lee, X., Lv, Y. (2010). Urban and rural observations of carboxylic acids in rainwater in Southwest of China: the impact of urbanization. *J. Atmos. Chem.*, 62, 249-260. DOI: 10.1007/s10874-010-9151-4.

- Zayas, Z.P. (2003). Caracterização de aerossóis em uma região rica em areias monazíticas. *Tese de Mestrado*, Pontifícia. Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Zechmeister, H.G., Hohenwallner, D., Riss, A., Hanus-Illnar, A. (2005). Estimation of element deposition derived from road traffic sources by using mosses. *Environ. Pollut.*, 138, 238-249. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.04.005.
- Zhang, C. (2007). *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Zhang, J.J.Y., Sun, L., Barrett, O., Bertazzon, S., Underwood, F.E., Johnson, M. (2015). Development of land-use regression models for metals associated with airborne particulate matter in a North American city. *Atmos. Environ.*, 106, 165-177. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.01.008.
- Zhou, Y., Parsons, P.J., Aldous, K.M., Brockman, P., Slavin, W. (2002). Rhodium as permanent modifier for atomization of lead from biological fluids using tungsten filament electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 57, 727-740. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00002-2.

Sites consultados

APA, Agência Portuguesa do Ambiente – Qualidade do Ar

Disponível em:

<http://qualar.apambiente.pt/index.php?page=1&subpage=4>

<http://qualar.apambiente.pt/index.php?page=1&subpage=6>

Acedido: 15 de Julho de 2015 às 22h16min.

Citação no texto: (APA, 2015).

Avila-Campos – Metais Pesados: Um Perigo Eminente

Disponível em:

http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=33%3Ametais-pesados-um-perigo-eminente&catid=13%3Atemas-de-interesse&Itemid=56&lang=br

Acedido: 18 de Setembro de 2013 às 23h24min.

Citação no texto: (Avila-Campos, 2013).

Autoportal – Portugal tem dos carros mais velhos da Europa

Disponível em:

<http://www.autoportal.iol.pt/noticias/geral/portugal-tem-dos-carros-ma>

Acedido: 13 de Março de 2013 às 14h39min.

Citação no texto: (Autoportal, 2013).

Castaing, R. Brief biography (1921-1998)

Disponível em: <http://www.microscopy.org/images/posters/Castaing.pdf>

Acedido: 16 de Setembro de 2014 às 10h39min.

Citação no texto: (Castaing, 2014).

EcoSenseWeb – Models and methods –Air pollution models

Disponível em: <http://www.integrated-assessment.eu/node/174>

Acedido: 26 de Julho de 2015 às 14h24min.

Citação no texto: (EcoSenseWeb, 2015).

EPA – United States Environmental Protection Agency

Disponível em: <http://www.epa.gov/oaqps001/nitrogenoxides/>

Acedido: 15 de Julho de 2015 às 22h13min.

Citação no texto: (EPA, 2015).

ACPO, Associação de Consciência à prevenção Ocupacional (2005)

Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_disruptores.pdf

Acedido: 19 de Abril de 2014 às 15h218min.

Citação no texto: (Guimarães, 2005).

ILA, International Lead Association (2013). Annual Review.

Disponível em: http://www.stc-metaux.com/documents/Annual_Review_2013.pdf

Acedido: 9 de Maio de 2013 às 17h26min.

Citação no texto: (ILA, 2013).

Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air pollution and Health in Europe. (2013). Aphekom – Closing gaps in understanding the impact of air pollution on health.

Disponível em: <https://www.ipma.pt/pt/ambiente/ozono/index.jsp>.

Acedido: 4 de Maio de 2013 às 23h36min.

Citação no texto: (Aphekom, 2013).

Instituto Português do Mar e da Atmosfera. (2015). Ambiente Atmosférico, Ozono, Observação – Lisboa. Ozono Total de Novembro de 2013 a Janeiro de 2015.

Disponível em: <https://www.ipma.pt/pt/ambiente/ozono/index.jsp>.

Acedido: 7 de Maio de 2015 às 14h54min.

Citação no texto: (IPMA, 2015).

The International Programme on chemical Safety – IPCS, 2008

Disponível em:

<http://www.who.int/ipcs/methods/harmonization/areas/sept08newsletter.pdf>

Acedido: 20 de Julho de 2015 às 15h43min.

Citação no texto: (IPCS, 2008).

Lear Siegler Australasia, Partisol air sampler

Disponível em:

http://www.learsiegler.com.au/product/113/24/partisol-frm_model_2000_air_sampler

Acedido: 15 de Maio de 2015 às 18h12min.

Citação no texto: (LSA, 2015).

Life Extension Foundation, Health Concerns: Heavy Metal Detoxification

Disponível em:

<http://www.lef.org/protocols/health-concerns/heavy-metal-detoxification/Page-01>

Acedido: 04 de Setembro 2013 às 19h41 min e 18 de Junho de 2015 às 12h46min.

Citação no texto: (LEF, 2013) e (LEF, 2015).

Life Extension Foundation, Health Concerns: Heavy Metal Detoxification

Disponível em:

<http://www.lef.org/protocols/health-concerns/heavy-metal-detoxification/Page-01>

Acedido: 18 de Junho de 2015 às 12h46min.

Citação no texto: (LEF, 2015).

Lenntech BV, Heavy Metals

Disponível em:

<http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>

Acedido: 04 de Setembro de 2013 às 17h03min.

Citação no texto: (Lenntech, 2013)

Queensland Government, Tapered elemento oscillating microbalance (TEOM)

Disponível em:

<http://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air-pollution/oscillating-microbalance/>

Acedido: 8 de Abril de 2015 às 22h12min.

Citação no texto: (QG-TEOM, 2015).

Queensland Government, High and low volume air samplers, Particles less than 10 micrometres in diameter (PM₁₀)

Disponível em:

<https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air-pollution/samplers/>

Acedido: 9 de Abril de 2015 às 10h27min.

Citação no texto: (QG- PM₁₀, 2015).

Recicloteca, Um caso especial: Os metais pesados

Disponível em:

<http://www.recicloteca.org.br/Default.asp?ID=28&Editoria=5&SubEditoria=14&Ver=1>

Acedido: 04 de Setembro de 2013 às 16h12min.

Citação no texto: (Recicloteca, 2013).

US Geological Survey (USGS): The Water Cycle

Disponível em:

<http://water.usgs.gov/edu/watercyclefreshstorage.html>

Acedido: 21 de Janeiro de 2015 às 9h41min.

Citação no texto: (USGS, 2015).

Web Elements: Cadmium: historical information

Disponível em:

<http://www.webelements.com/cadmium/history.html>

Acedido: 16 de Janeiro de 2015 às 23h41min.

Citação no texto: (WebElements, 2015).

