

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Caracterização química de matéria particulada (PM<sub>2.5</sub>) em ambientes interiores de sono: Teor em iões inorgânicos solúveis em água – Identificação de fontes poluidoras**

António Luís Pimentel Ferreira

**Mestrado em Química**

Química

Dissertação orientada por:

Doutora Cristina Oliveira

Doutora Carla Gamelas

2025

## Dedicatória e agradecimentos

---

Ao pai e à avó, meus maiores exemplos de força e amor, luz que é inspiração constante e profunda,  
À Michèle, com carinho, agradeço pelo amparo em momentos de incerteza,  
Aos professores e colegas, por ampliarem a minha visão,  
Desejo a todos uma vida próspera,  
Para sempre.

Agradecimento ao Centro de Química Estrutural financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia através do projeto UID/00100/2023.

Trabalho desenvolvido do âmbito do projeto *Hypnosair* - “Compreendendo o impacto da qualidade do ar na qualidade do sono considerando uma abordagem integrada da exposição humana” (PTDC/CTA-AMB/3263/2021).

## Resumo e palavras-chave

---

A qualidade do ar interior tem impactos significativos na saúde humana, potencialmente durante o sono. Este estudo focou-se na caracterização química de  $PM_{2.5}$  em amostras de ar recolhidas durante a noite, em 30 quartos de habitações na Área Metropolitana de Lisboa, com o objetivo de quantificar o teor de iões inorgânicos solúveis em água e identificar potenciais fontes poluidoras. As amostras foram recolhidas, tanto no interior como no exterior, e foram analisadas, posteriormente, por cromatografia de permuta iónica.

Os resultados mostraram que, em média, os iões inorgânicos solúveis e o carbono negro constituíam 23,6% e 18,9% da massa de  $PM_{2.5}$ , respetivamente, deixando uma grande porção da massa do material recolhido por caracterizar. Os perfis químicos no interior e no exterior foram semelhantes, sugerindo uma forte influência de fontes externas. A Análise de Componentes Principais (ACP) identificou três fontes principais para a matéria particulada: aerossóis marinhos, aerossóis secundários (sulfatos) e emissões rodoviárias (tanto no interior como no exterior). A razão entre o ião sódio e o cloreto no exterior, indica que os aerossóis são envelhecidos.

Observou-se uma diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) no potencial oxidativo entre os ambientes interior e exterior, o que indica a presença de outras fontes poluidoras não identificadas neste estudo. Tal evidencia a necessidade de investigações futuras para caracterizar a restante massa da matéria particulada e identificar outras fontes.

**Palavras-chave:**  $PM_{2.5}$ ; Qualidade do ar interior; Identificação de fontes; Cromatografia de permuta iónica; Amostragem noturna.

## Abstract and keywords

---

Indoor air quality has significant impacts on human health, potentially during sleep periods. This study focused on the chemical characterization of PM<sub>2.5</sub> in air samples collected during the night in 30 sleeping rooms in the Lisbon Metropolitan Area, with the objective of quantifying the content of water-soluble inorganic ions and doing source apportionment. Samples were collected overnight, both indoors and outdoors, and were subsequently analyzed by ion-exchange chromatography.

The results showed that, on average, soluble inorganic ions and black carbon constituted 23.6% and 18.9% of the PM<sub>2.5</sub> mass, respectively, leaving a large portion of the particle's mass uncharacterized. The chemical profiles indoors and outdoors were similar, suggesting a strong influence from external sources. Principal component analysis (PCA) identified three main sources for particulate matter: marine aerosols, secondary sulfate aerosols, and road emissions (both indoors and outdoors). Chloride to sodium ion ratios measured in the exterior suggests aerosol aging.

A significant difference ( $\alpha = 5\%$ ) in oxidative potential was observed between the indoor and outdoor environments, which indicates the presence of other polluting sources not identified in this study. This highlights the need for future investigations to characterize the remaining mass of the particulate matter to identify other sources.

**Keywords:** PM<sub>2.5</sub>; Indoor air quality; Source apportionment; Ion-exchange chromatography; Overnight sampling.

<b>1 - Introdução teórica.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento geral .....	1
1.1.1 Legislação nacional e comunitária relativa à qualidade do ar interior e do ar exterior .....	2
1.1.2 Objetivo .....	2
1.2 Poluição causada por matéria particulada .....	4
1.2.1 Fontes emissoras de matéria particulada no exterior .....	5
1.2.2 Poluição do ar interior por PM <sub>2.5</sub> e efeitos na saúde .....	7
1.3 Metodologia analítica para determinação de iões em PM <sub>2.5</sub> .....	8
1.3.1 Amostragem e caracterização de matéria particulada.....	8
1.3.2 Fundamentos gerais da cromatografia .....	8
1.3.3 Fundamentos da cromatografia de permuta iónica .....	12
1.3.3.1 Processo de permuta iónica.....	12
1.3.3.2 Constituição e funcionamento típico de um cromatógrafo iónico .....	13
1.3.3.3 Colunas analíticas e eluentes utilizados em CI .....	14
1.3.3.4 Detecção por condutividade em CI.....	15
1.3.3.5 Supressão em CI .....	16
1.4 Qualidade em análise química .....	17
1.4.1 Conceitos metrológicos chave .....	17
1.4.2 Incertezas padrão e combinada de uma medição.....	19
1.4.2.1 Incerteza padrão de algumas etapas unitárias comuns.....	20
1.4.3 Incerteza das concentrações iónicas em PM <sub>2.5</sub> .....	22
1.4.3.1 Definição da mensuranda.....	22
1.4.3.2 Identificação e cálculo das incertezas padrão e expandida .....	23
1.4.4 Validação do método de CI para determinação da mensuranda.....	24
1.4.4.1 Regressão linear pelo MMQ não ponderado.....	24
1.4.4.2 Parâmetros de desempenho dos métodos analíticos .....	25
1.5 Identificação de fontes poluidoras .....	27
1.5.1 Razão interior:exterior e inferência estatística .....	27
1.5.2 Modelos no recetor .....	28
1.5.2.1 Análise de componentes principais.....	29
<b>2 - Materiais, reagentes e métodos.....</b>	<b>30</b>
2.1 Amostragem de matéria particulada .....	30

2.2	Determinação das concentrações de iões por CI.....	30
2.2.1	Procedimento de extração e análise.....	30
2.2.2	Validação do método cromatográfico.....	31
2.3	Outros parâmetros.....	33
2.4	Análise e tratamento de dados .....	33
2.5	Créditos na obtenção de resultados.....	33
<b>3</b>	<b>- Apresentação e discussão de resultados.....</b>	<b>34</b>
3.1	Análise geral de resultados .....	34
3.2	Identificação de fontes poluidoras por análise de componentes principais .....	37
<b>4</b>	<b>- Conclusões, limitações do estudo e perspectivas futuras .....</b>	<b>40</b>
4.1	Conclusões.....	40
4.2	Limitações do estudo e perspectivas futuras.....	40
<b>5</b>	<b>- Referências.....</b>	<b>42</b>
<b>A</b>	<b>- Apêndices .....</b>	<b>48</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 - Fração de deposição (%) de matéria particulada no trato respiratório humano em função do seu diâmetro. Adaptado de: [19].	4
Figura 1.2 - Distribuições numéricas ( $n^o_N$ ), de área superficial ( $n^o_S$ ) e de volume ( $n^o_V$ ), em função do seu diâmetro, características de matéria particulada emitida em ambientes urbanos e ambientes rurais. Adaptado de [18].	5
Figura 1.3 - Princípios químicos inerentes ao ensaio de determinação do potencial oxidativo da matéria particulada com recurso ao DTT [33].	7
Figura 1.4 - Cromatograma genérico [38].	9
Figura 1.5 - Banda cromatográfica ideal, que se ajusta a uma distribuição normal [39].	10
Figura 1.6 - Relação entre resolução ( $R$ ) e a separação de duas bandas cromatográficas gaussianas [40].	11
Figura 1.7 - Esquema de um cromatógrafo iónico com a válvula de injeção retratada nas duas posições de trabalho: posições de enchimento e de injeção.	13
Figura 1.8 - Fases estacionárias empregues em técnicas de cromatografia iónica [44].	14
Figura 1.9 - Séries de eluentes utilizados em CI para aniões e catiões ordenados pela sua força de eluição [45].	14
Figura 1.10 - Supressores utilizados em CI [50].	17
Figura 1.11 - Pirâmide de rastreabilidade metrológica. $u_c$ - Incerteza combinada padrão ( $k = 1$ ); $b$ - Erro de justeza; $\bar{y}$ - Média de um conjunto de medições; $\mu(x)$ - Valor convencionalizado como verdadeiro [54].	18
Figura 1.12 - Diagrama de causa-efeito para uma operação de pesagem por diferença de massas. Adaptado de [56].	20
Figura 1.13 - Diagrama de causa-efeito para uma operação de medição de volumes. Adaptado de [56].	21
Figura 1.14 - Diagrama de causa-efeito numa operação de diluição volumétrica. Adaptado de [56].	22
Figura 1.15 - Diagrama de causa-efeito para identificação de fontes de incerteza na determinação de $C_{\text{lão,Ar}}$ . Adaptado de [57,58].	23
Figura 1.16 - Visualização dos pressupostos do método dos mínimos quadrados. ( $u.a.$ - unidade arbitrária).	25
Figura 1.17 - Representação estatística da relação do sinal instrumental para o branco, para o Limite de Detecção (LD) e para o Limite de Quantificação (LQ). Note que $s_{y/x} = 1$ .	27
Figura 1.18 - Tipos de modelos no recetor para identificação de fontes poluidoras com base na constituição química da PM recolhida num local recetor. PCA: Análise de Componentes Principais; PMF: Factorização Matricial Positiva; UNMIX: Modelo de separação de fontes (UNMIX); ME: Motor Multilinear (Multilinear Engine); COPREM: Modelo de Recetor Físico Restrito; CMB: Balanço de Massa Química. [65]	28
Figura 2.1 - Área geográfica onde se localizam os locais de amostragem delimitada pelo polígono preto. Densidade numérica dos locais de amostragem codificada por cores, onde o mínimo e o máximo da escala são o verde e o vermelho, respetivamente.	30

Figura 2.2 - Esquema descritivo da preparação dos calibradores mistos, a partir de soluções mãe de catiões.....	31
Figura 2.3 - Esquema descritivo da preparação dos calibradores mistos, a partir de soluções mãe de aniões.....	32
Figura 3.1- Concentrações iónicas e de carbono negro (média e intervalo de confiança de 95%) e frações mássicas da matéria particulada recolhida no interior e no exterior das habitações. ....	34
Figura 3.2 - Histograma da concentração de cloreto para as amostras recolhidas no interior.....	36
Figura 3.3 - Projeções bidimensionais da solução do PCA para o exterior. Destacam-se a verde os aerossóis marinhos, a roxo, destacam-se os aerossóis secundários, e a amarelo, destaca-se a fonte mista (tráfego e queima de biomassa).....	39
Figura 3.4 - Projeções bidimensionais da solução do PCA para o interior. Destacam-se a verde os aerossóis marinhos, a roxo, destacam-se os aerossóis secundários, e a amarelo, destaca-se a fonte mista (tráfego e queima de biomassa).....	39
Figura A.1 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de PM <sub>2,5</sub> (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	60
Figura A.2 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de sulfato (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	61
Figura A.3 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de cloreto (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	62
Figura A.4 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de nitrato (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).....	63
Figura A.5 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião sódio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).....	64
Figura A.6 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião potássio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	65
Figura A.7 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião magnésio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	66
Figura A.8 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião cálcio (exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	67
Figura A.9 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de amónio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	68
Figura A.10 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de carbono negro (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	69
Figura A.11 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para o potencial oxidativo da PM <sub>2,5</sub> (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q). ....	70

## Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Coeficientes de condutividade molares equivalentes para algumas espécies inorgânicas a 25 °C [48].	16
Tabela 2.1 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), do método cromatográfico para os iões analisados.	32
Tabela 3.1 - Estatísticas descritivas das amostras estudadas: média, intervalo de confiança para a média (95%) e fração mássica de PM <sub>2.5</sub> (%) dos iões e carbono negro. A concentração dos iões e do carbono negro encontram-se expressas em ng/m <sup>3</sup> .	35
Tabela 3.2 - Análise de componentes principais para identificação de fontes poluidoras no exterior. Variáveis com comunalidades baixas (< 60%) ou tamanho amostral inferior a 10 encontram-se <i>assinaladas</i> .	37
Tabela 3.3 - Análise de componentes principais para identificação de fontes poluidoras no interior. Variáveis com comunalidades baixas (<60%) ou tamanho amostral inferior a 10 encontram-se <i>assinaladas</i> .	38
Tabela A.1 - Concentração mássica (ng/m <sup>3</sup> ) dos aniões no ar amostrado com expressão da incerteza analítica expandida ( $k = 2$ ). Concentrações abaixo do limite de detecção assinalados a azul-claro, com o texto em negrito “<L.D.”.	48
Tabela A.2 - Concentração mássica (ng/m <sup>3</sup> ) dos catiões no ar amostrado com expressão da incerteza analítica expandida ( $k = 2$ ). Concentrações abaixo do limite de detecção assinalados a laranja-claro, com o texto em negrito “<L.D.”.	52
Tabela A.3 - Teste para aferir a normalidade das distribuições das variáveis estudadas. $H_0$ : Os dados seguem uma distribuição normal. Rejeitar $H_0$ se $Sig. < 5\%$ . Células marcadas a verde mantêm $H_0$ (dados normais) e as células a laranja rejeitam $H_0$ (dados não normais). Células a azul denotam que o teste não é adequado devido ao tamanho amostral ( $gl = N$ ).	56
Tabela A.4 - Teste para aferir a log-normalidade das distribuições das variáveis estudadas. $H_0$ : Os dados seguem uma distribuição log-normal. Rejeitar $H_0$ se $Sig. < 5\%$ . Células marcadas a verde mantêm $H_0$ (dados log-normais) e as células a laranja rejeitam $H_0$ (dados não log-normais). Células a azul denotam que o teste não é adequado devido ao tamanho amostral ( $gl = N$ ).	57
Tabela A.5- Matriz de correlações de Spearman ( $r_s$ ) entre as variáveis estudadas.	58
Tabela A.6 - Output SPSS: Teste de Mann-Whitney para aferir diferenças significativas entre o interior e o exterior.	59

## Lista de abreviaturas

---

**AML** - Área metropolitana de Lisboa.

**ANOVA** - Análise de variâncias.

**ANOVA-LOF** - Análise de variâncias (por falta de ajuste).

**BIPM** - *Bureau International des Poids et Mesures* – Tradução (Fr-Pt): Instituto internacional de pesos e medidas.

**CE** - Comunidade Europeia.

**CFC<sub>x</sub>** - Clorofluorcarbonetos.

**CI** - Cromatografia iónica ou Cromatografia de permuta iónica.

**DTT** - Ditiotreitól. Nome sistemático IUPAC: (2S,3S)1,4-dimercaptobutan-2,3-diol  
CH<sub>2</sub>(SH)CH(OH)CH(OH)CH<sub>2</sub>(SH).

**DVB** - Divinilbenzeno C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**EUA** - Estados Unidos da América.

**F.d.p.** - Função de densidade de probabilidades.

**HCFC** - Clorofluorcarbonetos hidrogenados.

**HFC** - Fluocarboneto hidrogenado.

**IARC** - *International Agency for Research on Cancer* Tradução (En-Pt) - Agência internacional de pesquisa em cancro.

**IPQ** - Instituto Português da Qualidade.

**KMO** – Teste estatístico de *Kaiser-Meyer-Olkin*.

**LPI** - Lei da propagação de incertezas.

**MMQ** - Método dos mínimos quadrados.

**MRC** - Material de referência certificado.

**NIST** - *National Institute of Standards and Technology* – Tradução (En-Pt): Instituto nacional dos padrões e tecnologia.

**NO<sub>x</sub>** - Subconjunto de NO<sub>y</sub>, nomeadamente o NO e NO<sub>2</sub>.

**NO<sub>y</sub>** - Compostos reativos de nitrogénio oxidados totais.

**OMS** - Organização Mundial de Saúde.

**OP<sup>DTT</sup>** - Determinação do potencial oxidativo com recurso ao método do ditiotreitól.

**PAN** - Peroxiacetilnitrato CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>.

**PCA** - *Principal component analysis* - Tradução (En-Pt): Análise de componentes principais (**ACP**).

**PM** - *Particulate matter* - Tradução (En-Pt): Matéria particulada ou material particulado (**MP**).

**PM<sub>0.1</sub>** - Matéria particulada de diâmetro aerodinâmico médio igual ou inferior a 0,1 µm (fração ultrafina).

**PM<sub>10</sub>** - Matéria particulada de diâmetro aerodinâmico médio igual ou inferior a 10 µm.

**PM<sub>10-2,5</sub>** - Fração grosseira da matéria particulada com diâmetro aerodinâmico médio compreendido entre 10 µm e 2,5 µm.

**PM<sub>2,5-0,1</sub>** - Fração fina da matéria particulada com diâmetro aerodinâmico médio compreendido entre 2,5 µm e 0,1 µm.

**PM<sub>2,5</sub>** - Matéria particulada de diâmetro aerodinâmico médio igual ou inferior a 2,5 µm.

**PM<sub>x</sub>** - Matéria particulada de dimensão aerodinâmica média igual ou inferior a "x" µm.

**PTFE** - Politetrafluoroetileno -[C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]<sub>n</sub>.

**PVDF** – *Polyvinylidene fluoride* - Tradução (En-Pt): Fluoreto de polivinilideno -[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

**QAI** - Qualidade do ar interior.

**ROS** - *Reactive oxygen species* - Tradução (En-Pt): Espécies de oxigénio reativas (**EOR**) em inglês.

**RR** - *Risk ratio* - Tradução (En-Pt) - Razão de risco.

**UV-C** - Radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda está compreendido entre 200 e 280 nm que é designada como radiação ultravioleta-C.

**UV-Vis** - Espectroscopia UV-Visível.

## Lista de notação matemática

$\overline{y}_{\text{amt}}$  - Valor médio das  $q$  leituras de cada amostra.

$u_{\text{bal}}^{\text{rep}}$  - Incerteza associada à componente da repetibilidade das pesagens.

$u_{\text{bal}}^{\text{lin}}$  - Incerteza associada à linearidade da balança.

$u_{\text{V}}^{\text{cal}}$  - Incerteza associada à calibração do material volumétrico.

$u_{\text{V}}^{\text{rep}}$  - Incerteza associada à componente da repetibilidade das medições de volume.

$u_{\text{V}}^{\text{T}}$  - Incerteza associada à expansão/contração térmica do líquido a medir.

$\bar{x}$  - Média da concentração dos calibradores utilizados no traçado da reta de calibração.

$\bar{y}$  - Valor médio das  $p$  leituras de cada calibrador.

$[\text{Analito}]_{(\text{est.})}$  - Concentração de analito retido na fase estacionária.

$[\text{Analito}]_{(\text{móv.})}$  - Concentração de analito retido na fase móvel.

$[\text{Poluente}]_{(\text{in})}$  - Concentração do poluente no interior.

$[\text{Poluente}]_{(\text{out.})}$  - Concentração do poluente no exterior.

$\Delta k_{\text{sol}}$  - Diferença de condutividade.

$\Delta T$  - Diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de referência.

$\Delta \Lambda$  - Diferença entre dois coeficientes de condutividade molar equivalente limitantes.

$\Delta \Lambda_{\infty, (inorg_{\text{max}}, inorg_{\text{min}})}$  - Diferença entre o coeficiente de condutividade molar equivalente limitante mais alto e mais baixo para algumas espécies aniónicas inorgânicas.

$\Delta \Lambda_{\infty, (inorg_{\text{max}}, OH)}$  - Diferença entre o coeficiente de condutividade molar equivalente limitante da espécie aniónica mais condutiva e o ião hidróxido.

$\Delta \Lambda_{\infty, (inorg_{\text{max}}, H^+)}$  - Diferença entre o coeficiente de condutividade molar equivalente limitante da espécie catiónica mais condutiva e o ião  $H_3O^+$ .

$\Delta \Lambda_{\infty, (inorg_{\text{max}}, inorg_{\text{min}})}$  - Diferença entre o coeficiente de condutividade molar equivalente limitante mais alto e mais baixo para algumas espécies catiónicas inorgânicas.

$\varnothing$  - Diâmetro.

$\mu$  - Valor médio populacional.

$A_{\text{ext}}$  - Área do filtro usado no procedimento de extração.

$A_{\text{tot}}$  - Área do filtro usado na amostragem de ar.

$c$  - Concentração molar em mol/dm<sup>3</sup>.

$c_i$  - Concentração de um eletrólito em mol/dm<sup>3</sup>.

$C_{\text{ião;ar}}$  - Concentração mássica de um ião presente num volume de ar.

$C_{\text{ião;Cl}}$  - Concentração de um ião presente na amostra aquosa, determinado por cromatografia iónica.

$\text{Cnt}(x_i)$  - Contribuição percentual de cada uma das componentes da mensuranda para a sua incerteza.

$CR_{95\%,n}$  - Amplitude crítica de precisão aceitável.

$cs_i$  - Coeficiente de sensibilidade de um determinado componente de incerteza da mensuranda.

$C_{std}$  - Concentração do padrão utilizado na preparação do calibrador.

$D$  - Coeficiente de difusão.

$d_{par}$  - Diâmetro aerodinâmico médio do matéria particulada.

$E$  - Diferença de potencial.

$E^0(SHE)$  - Potencial padrão de redução em condições bioquímicas ( $pH = 7$  e  $T = 25$  °C), utilizando-se o eletrodo padrão de hidrogénio padrão (SHE - *Standard Hydrogen Electrode*) como referência.

$E_T$  - Coeficiente de expansão térmica do líquido a medir.

$f(n)$  - Fator crítico de decisão (ISO 5725-6:1992).

$F_{corr}$  - Fator de correção para a determinação dos limites de deteção e quantificação.

$F_{dil}$  - Fator de diluição.

$F_{dil,OR}$  - Fator de diluição do extrato, cuja concentração se encontra acima da gama de trabalho validada.

$F_{dil1}$  - Fator de diluição da solução intermédia que contem a mistura de iões.

$F_{dil2}$  - Fator de diluição do calibrador utilizado na elaboração da reta de calibração.

$G$  - Condutância eléctrica.

$gl$  - Graus de liberdade

$H$  - Altura do prato teórico.

$H_0$  - Hipótese nula de um teste estatístico de hipóteses.

$H_1$  - Hipótese de teste/alternativa de um teste estatístico de hipóteses.

$I$  - Corrente eléctrica.

$IC_{95\%}$  - Intervalo de confiança de 95%.

$j$  - Número concentrações diferentes utilizadas no traçado da reta de calibração.

$k$  - Fator de expansão da incerteza analítica.

$k'_{ret}$  - Fator de retenção/capacidade ajustado.

$K_{cel}$  - Constante de célula de um detetor de condutividade.

$K_{Cl}$  - Constante de distribuição em cromatografia iónica.

$K_{dis}$  - Constante de distribuição.

$k_i$  - Constante arbitrária.

$k_{ret}$  - Fator de retenção/capacidade não ajustado.

$k_{sol}$  - Condutividade eléctrica de uma solução eletrolítica.

$L$  - Comprimento da coluna cromatográfica.

$l$  - Distância que separa 2 eléctrodos.

$LD$  - Limite de deteção.

$LQ$  - Limite de quantificação.

$m$  - Declive da curva de calibração.

$m_{\text{bruto}}$  - Massa bruta.

$m_{\text{dif}}$  - Medição de massa por diferença.

$m_{\text{ião}}$  - Massa total de um ião presente no filtro amostrado.

$m_{\text{tara}}$  - Massa da tara.

$N$  - Tamanho amostral ou número de casos

$N(\text{Ext}) [ >LD ]$  - Número de casos cuja concentração do poluente medida no exterior é superior ao limite de deteção.

$N(\text{Int}) [ >LD ]$  - Número de casos cuja concentração do poluente medida no interior é superior ao limite de deteção.

$N_C$  - Eficiência cromatográfica.

$n_{\text{cal}}$  - Número níveis de concentração usados no traçado da reta de calibração.

$n_i$  - Número de medições repetidas de cada calibrador.

$n^{\circ}_N$  - Distribuição numérica: Conta o número de partículas em função do seu diâmetro.

$n^{\circ}_S$  - Distribuição de área superficial: Mede a área superficial das partículas em função do seu diâmetro.

$n^{\circ}_V$  - Distribuição de volume: Mede o volume total das partículas em função do seu diâmetro.

$p$  - Número de leituras replicadas de cada calibrador.

$q$  - Número de leituras replicadas para determinar o teor de analito da amostra.

$R$  - Resolução cromatográfica.

$R_{\text{el}}$  - Resistência elétrica.

$R_{\text{I:E}}$  - Razão entre a concentração de poluentes no espaço interior e exterior.

$r_s \text{ Int/Ext}$  - Coeficiente de correlação de Spearman entre as concentrações dos poluentes medidos no interior e no exterior.

$s$  - Desvio-padrão amostral.

$s_B$  - Desvio padrão do sinal instrumental da medição repetida de brancos.

$s_i$  - Desvio padrão de medições repetidas do mesmo calibrador.

$\text{Sig.}$  - Significância do teste estatístico (valor-p)

$s_{\text{int}}$  - Desvio-padrão em condições de precisão intermédia.

$s_{\text{pool}}$  - Desvio-padrão agrupado.

$s_{\text{rep}}$  - Desvio-padrão em condições de precisão de reprodutibilidade.

$s_{\text{ret}}$  - Desvio-padrão em condições de precisão de repetibilidade.

$s_{y/x}$  - Desvio-padrão residual da curva de calibração.

$t'_R$  - Tempo de retenção ajustado.

$T_{\text{amb}}$  - Temperatura ambiente à qual foi efetuada a medição de volume.

$t_M$  - Tempo morto.

$t_R$  - Tempo de retenção não ajustado.

$T_{ref}$  - Temperatura de referência de calibração do material volumétrico (tipicamente 20 °C).

$u(C_{i\grave{a}o;Ar})$  - Incerteza padrão associada à concentração mássica de um ião presente num volume de ar.

$u'(C_{i\grave{a}o;CI})$  - Incerteza padrão relativa associada à concentração de um ião presente na amostra, determinado por cromatografia iónica.

$u(F_{dil})$  - Incerteza padrão associada a uma diluição volumétrica.

$u'(F_{dil})$  - Incerteza padrão relativa associada ao fator de diluição.

$u'(F_{dil1})$  - Incerteza padrão relativa associada ao fator de diluição da solução intermédia que contém a mistura de iões.

$u'(F_{dil2})$  - Incerteza padrão relativa associada ao fator de diluição do calibrador utilizado no traçado da reta de calibração.

$u(m\grave{a}e)$  - Incerteza padrão associada à concentração dos padrões usados na reta de calibração.

$u(m_{dif})$  - Incerteza padrão associada à pesagem de uma massa por diferença.

$u(V)$  - Incerteza padrão associada à medição de um volume.

$u(V_1)$  - Incerteza padrão associada ao volume de água utilizado no processo de extração.

$u'(V_1)$  - Incerteza padrão relativa associada ao volume de água utilizado no processo de extração.

$u'(V_{ar})$  - Incerteza padrão relativa associada ao volume de ar amostrado.

$u(y)$  - Incerteza padrão da mensuranda  $y$ .

$U_c$  - Incerteza combinada expandida.

$u_c$  - Incerteza padrão combinada.

$u_i(x)$  - Incerteza padrão de um determinado componente da mensuranda.

$u'_i(x)$  - Incerteza padrão relativa de um determinado componente da mensuranda.

$u_{int}$  - Incerteza padrão da interpolação da concentração de iões na reta de calibração.

$V$  - Volume medido.

$V_1$  - Volume de água utilizado na sonicação dos filtros (designado por extrato).

$V_2$  - Volume da alíquota de extrato a ser diluída.

$V_3$  - Volume de água adicionado à alíquota de extrato.

$V_{ar}$  - Volume de ar amostrado.

$V_{est}$  - Volume da fase estacionária.

$V_f$  - Volume final medido (diluído).

$V_i$  - Volume inicial medido (concentrado).

$V_{mov}$  - Volume da fase móvel.

$W_{0,5h}$  - Largura da banda a meia altura.

$W_{1h}$  - Largura da banda à altura completa

$x_{cal,i}$  - Concentração dos  $i$  calibradores utilizados no traçado da reta de calibração.

$x_{max}$  - Valor máximo num conjunto de  $n$  medições em análises de rotina.

$x_{min}$  - Valor mínimo num conjunto de  $n$  medições em análises de rotina.

$y$  - Função algébrica que define a mensuranda.

$z_i$  - Valência/carga do ião  $i$ .

$\alpha$  - Significância de um teste de hipóteses (Erro do tipo I). Representa  $P(\text{Rejeitar } H_0 \mid H_0 \text{ Verdadeira})$ .

$\alpha_{sel}$  - Fator de seletividade.

$\beta$  - Potência de um teste de hipóteses (Erro do tipo II). Representa  $P(\text{Aceitar } H_0 \mid H_0 \text{ Falsa})$ .

$\gamma$  - Fator de seletividade calculado a partir de tempos de retenção não ajustados.

$A_{\infty,-}$  - Coeficiente de condutividade molar equivalente limitante para espécies aniónicas.

$A_{\infty,+}$  - Coeficiente de condutividade molar equivalente limitante para espécies catiónicas.

$A_{\infty,a}$  - Coeficiente de condutividade molar equivalente limitante para os eletrólitos que constituem o analito.

$A_{\infty,e}$  - Coeficiente de condutividade molar equivalente limitante para os eletrólitos que constituem o eluente.

$A_{\infty,i}$  - Coeficiente de condutividade molar equivalente limitante.

$\sigma$  - Desvio padrão populacional.

$\tau$  - Unidade de tempo (min ou s).

## 1.1 Enquadramento geral

A qualidade do ar é um assunto que tem vindo cada vez a tomar maior relevância devido aos seus impactos na saúde humana, algo que é evidenciado pela perda de anos de vida saudáveis e pelo número substancial de mortes prematuras diretamente atribuíveis à má qualidade do ar [1]. É do conhecimento geral que o ar respirado é composto, maioritariamente, por nitrogénio (~ 78%) e oxigénio (~ 21%). O restante 1% pode ser atribuído aos componentes presentes em concentrações muito baixas como o dióxido de carbono, o vapor de água e outros constituintes presentes em quantidades vestigiais [2]. Tem-se, a título de exemplo, os vários componentes que são emitidos devido a atividades antropogénicas ou devido a processos naturais, tais como os compostos que contêm nitrogénio, enxofre, cloro e outros (poluentes primários) que reagem nas camadas mais baixas da atmosfera (sobretudo na troposfera e estratosfera) tipicamente com espécies reativas de oxigénio (ex.: radical hidroxilo), ou através de processos radiculares induzidos diretamente pela radiação UV-C na estratosfera, dando origem aos poluentes secundários [3]. Em conjunto, estes poluentes tendem a formar matéria particulada (MP ou PM) cujo diâmetro aerodinâmico é ditado pelos processos físico-químicos responsáveis pela sua formação [4]. Para além disso, o diâmetro das partículas é um fator crucial para determinar o quão móveis são no meio ambiente e no trato respiratório. Quanto mais finas forem, maior é o seu grau de dispersão no meio e mais profundamente penetram no sistema respiratório [5]. A exposição a PM<sub>2.5</sub> (matéria particulada cujo diâmetro aerodinâmico médio é igual ou inferior a 2,5 µm [6,7]) constitui uma fonte significativa de exposição a agentes químicos, uma vez que estas partículas possuem a capacidade de serem depositadas na superfície dos alvéolos pulmonares [5] onde ocorrem as trocas gasosas entre o sangue venoso (rico em CO<sub>2</sub>) e o ar inspirado (rico em O<sub>2</sub>) por meio de difusão. A deposição das PM<sub>2.5</sub> sobre os alvéolos pulmonares desencadeia processos celulares tais como a inflamação dos epitélios ou outros fenómenos bioquímicos que comprometem a integridade estrutural dos mesmos [8,9], facilitando a penetração de PM na corrente sanguínea. As frações mais finas das PM<sub>2.5</sub>, como por exemplo as PM<sub>0.1</sub> são capazes de transpor diretamente estas barreiras e infiltrarem-se na corrente sanguínea [8,9]. Estes fenómenos têm impactos significativamente negativos ao nível da saúde, nomeadamente, sobre o sistema cardiovascular. Existem vários estudos epidemiológicos que demonstram a associação e o nexo causal entre a exposição a PM<sub>2.5</sub> e os seus efeitos adversos na saúde [9]. Alguns destes estudos estimam que o aumento da exposição a PM<sub>2.5</sub> por 10 µg/m<sup>3</sup> aumenta em 21% a probabilidade de sofrer hipertensão ( $RR = 1,21$ ;  $IC_{95\%} = [1,07;1,35]$ ) [8,10], sendo que outros estudos [8,11] demonstraram que o risco relativo de morrer devido a um problema cardiovascular aumenta em 0,80% ( $RR = 1.008$ ;  $IC_{95\%} = [0,41\%;1,20\%]$ ) por cada 10 µg/m<sup>3</sup> de aumento de concentração de PM<sub>2.5</sub> [8,12]. Estes estudos apontam outros efeitos nefastos sobre a saúde devido à exposição a PM<sub>2.5</sub>, mas a sua enumeração ultrapassa o âmbito desta dissertação.

Para além dos efeitos sobre a saúde cardiovascular, também existem evidências que apontam para o facto de a exposição a PM<sub>2.5</sub> afetar, de forma negativa, a qualidade do sono. Estes estudos identificaram associações positivas entre a exposição à matéria particulada e o risco de desenvolver apneia do sono obstrutiva [13,14]. Outros apontam para associações negativas entre a exposição a PM<sub>2.5</sub> em mães grávidas e a eficácia do sono dos seus descendentes [13,15]. O nexo de causalidade destes efeitos não é muito claro, algo evidenciado pelos resultados contraditórios entre estudos, uma vez que a associação entre a exposição a PM<sub>2.5</sub> e a apneia no sono nem sempre é evidente [13,16]. Estas discrepâncias sugerem que a avaliação da exposição tem sido insuficiente. De facto, a revisão de Liu et al. (2020) [13] identificou apenas um estudo com monitorização no quarto de dormir, e mesmo este limitou-se a medir a concentração mássica de PM<sub>10</sub>, negligenciando a PM<sub>2.5</sub> e a sua especificação química

[14] em populações do continente asiático. Esta lacuna também é evidenciada pela revisão da literatura feita por Canha et al. (2021) [17] focada exclusivamente em ambientes de sono, sendo que a maioria dos estudos se focam em parâmetros como os níveis de CO<sub>2</sub>. Os autores do estudo consideram que existe uma lacuna de conhecimento no que diz respeito à composição química da matéria particulada em ambientes de sono, algo que se prende sobretudo com constrangimentos logísticos associados à amostragem durante o período de sono, pois o equipamento necessário tende a ser ruidoso e perturba o sono. O presente estudo procura contornar esta dificuldade utilizando amostradores silenciosos para colheita da PM<sub>2,5</sub>.

### 1.1.1 Legislação nacional e comunitária relativa à qualidade do ar interior e do ar exterior

Legalmente, a qualidade do ar interior (QAI), no que concerne à matéria particulada, é regida pelo Decreto-Lei nº 101-D/2020, de 7 de dezembro. De acordo com o artigo 16.º deste diploma, todos os edifícios novos ou renovados têm de cumprir com requisitos referentes à ventilação de espaços interiores. Os critérios avaliados referentes à qualidade do ar interior são parâmetros físico-químicos e microbiológicos, que são regulados por um diploma acessório, a Portaria nº 138-G/2021, de 1 de julho. De acordo com a tabela I do anexo I desse mesmo referencial legal, a concentração de PM<sub>2,5</sub> não deverá ultrapassar 25 µg/m<sup>3</sup>.

Existem outras referências internacionais tendo-se, a título de exemplo, as da Organização Mundial de Saúde (OMS) que estabelece uma concentração máxima de 5 µg/m<sup>3</sup> (valor de carácter não vinculativo), com base em toda a evidência científica revista pela organização com o intuito de proteger a saúde Humana [1]. A organização internacional de pesquisa em cancro (IARC), classifica a PM<sub>2,5</sub> como um carcinogénico do grupo I (carcinogénico para humanos) [18].

Em relação ao direito internacional, tem-se a Diretiva Europeia 2008/50/CE, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente, que na sua redação mais atual (18/9/2015), estabelece 25 µg/m<sup>3</sup> como valor máximo de exposição a PM<sub>2,5</sub>, de acordo com o estipulado no anexo XIV deste diploma legal. O anexo IV desta diretiva, também dita que as PM<sub>2,5</sub>, recolhidas em zonas rurais devem ser caracterizadas quanto ao seu teor de carbono elementar e orgânico e quanto ao seu teor de iões, nomeadamente o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> com o objetivo de estabelecer os níveis de poluição de fundo, sem a contribuição das fontes antropogénicas. Note-se que os valores limite mencionados são referentes a um período de 8 horas de amostragem (duração típica de uma jornada de trabalho).

A Diretiva (UE) 2024/2881 é um novo diploma que pretende atualizar a legislação europeia relativamente ao ar ambiente. Esta Diretiva, de acordo com a tabela 3 do anexo VII, recomenda que se caracterize a PM quanto ao seu potencial oxidativo. A nova legislação aglomera a Diretiva 2004/107/CE, relativa aos metais pesados (Ni, Cd, Hg e As) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no ar ambiente e a Diretiva 2008/50/CE, adicionando a obrigatoriedade da monitorização de particulados ultrafinos (PM<sub>0,1</sub>), que não são contemplados na legislação atual.

### 1.1.2 Objetivo

Face ao exposto, a necessidade de estudar esta temática torna-se evidente, uma vez que o aprofundamento da compreensão do nexos entre a qualidade do ar interior e a qualidade do sono (e os seus impactos na saúde) permitirá a criação de medidas de promoção de saúde humana. Mais recentemente, um estudo exploratório com tamanho amostral reduzido ( $N = 10$ ) realizado por Belo et al. (2025) [19], demonstrou, por meio de métodos polissonográficos, que a exposição a PM<sub>2,5</sub> afeta de

forma negativa a qualidade do sono, o que evidencia a necessidade de reforçar o acervo literário sobre a composição química detalhada da matéria particulada em ambientes de sono e a identificação das suas fontes emissoras, de forma a compreender quais as origens específicas responsáveis por essa degradação.

O projeto “*Hypnosair*” visa clarificar estenexo e, para o efeito, realizou uma campanha de amostragem de PM<sub>2.5</sub> em 30 quartos de dormir. O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação enquadra-se na caracterização química da matéria particulada fina (PM<sub>2.5</sub>) depositada nos filtros amostrados, relativamente ao seu teor de iões inorgânicos solúveis em água, bem como as características metrológicas relevantes dos métodos analíticos utilizados nessa caracterização. Os resultados obtidos permitem a aplicação de métodos de identificação de fontes poluidoras.

## 1.2 Poluição causada por matéria particulada

A matéria particulada (PM) consiste em corpúsculos líquidos ou sólidos de dimensões inferiores a 100  $\mu\text{m}$ . A classificação em “PM<sub>x</sub>” permite a equiparação do comportamento aerodinâmico de partículas, cuja geometria é irregular, que são emitidas em contexto ambiental, com partículas esféricas de densidade unitária e diâmetro “x”  $\mu\text{m}$  [6]. Tipicamente, classificam-se as partículas como PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>0.1</sub> que denotam partículas com diâmetros iguais ou inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ , respetivamente. Entende-se como fração grosseira (PM<sub>10-2.5</sub>), as partículas compreendidas entre 10  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$ . A fração fina (PM<sub>2.5-0.1</sub>) é composta por matéria entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ , sendo que, a fração ultrafina (PM<sub>0.1</sub>) é composta por PM de dimensões inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$  [20]. Esta classificação é relevante uma vez que o poder de penetração no trato respiratório humano, está intimamente ligado às dimensões da matéria particulada (Figura 1.1) [21]. A fração grosseira deposita-se sobretudo no trato respiratório superior (fração inalável) sendo que as frações finas e ultrafinas (fração torácica e respirável respetivamente) se depositam, maioritariamente, nas regiões mais internas do sistema respiratório, podendo alcançar os alvéolos pulmonares, que são altamente irrigados [21]. A toxicidade por PM<sub>2.5</sub> está associada sobretudo à inflamação das células epiteliais devido à resposta inata do sistema imunitário a corpos estranhos, causando stress oxidativo, algo que culmina em danos celulares. Para além disso, a fração ultrafina é capaz de transpor as barreiras celulares e entrar diretamente na corrente sanguínea [22,23]. De acordo com as definições dadas, a PM<sub>10</sub> engloba as frações grosseiras (PM<sub>10-2.5</sub>), finas (PM<sub>2.5-0.1</sub>) e ultrafinas (PM<sub>0.1</sub>), sendo que a PM<sub>2.5</sub> engloba a fração ultrafina (PM<sub>0.1</sub>).

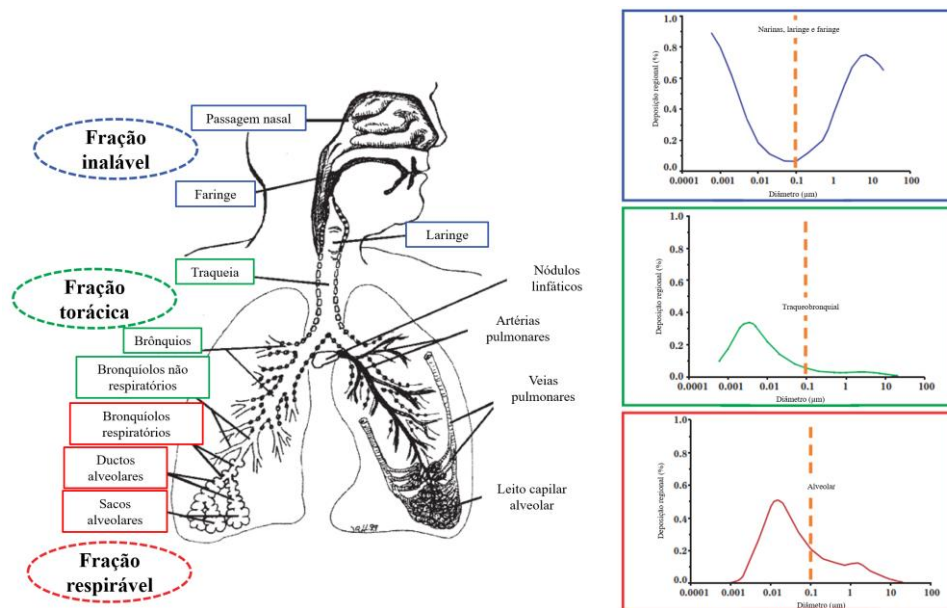


Figura 1.1 - Fração de deposição (%) de matéria particulada no trato respiratório humano em função do seu diâmetro. Adaptado de: [21].

A exposição crónica a PM<sub>2.5</sub> é particularmente relevante em contextos urbanos uma vez que este poluente é predominante em cidades comparando com localidades rurais, uma vez que existem mais fontes de PM nas zonas urbanizadas (Figura 1.2) [20]. Note-se que é necessário mencionar as distribuições de número ( $n^{\circ}_N$ ), área ( $n^{\circ}_S$ ) e volume ( $n^{\circ}_V$ ) em simultâneo de forma a não omitir nenhuma das frações uma vez que estas grandezas diferem entre si por várias ordens de magnitude em função do diâmetro da matéria particulada, onde:  $n^{\circ}_N(\text{PM}_{0.1}) \gg n^{\circ}_N(\text{PM}_{2.5} \text{ e } \text{PM}_{10})$ ;  $n^{\circ}_S(\text{PM}_{2.5}) \gg n^{\circ}_S(\text{PM}_{0.1} \text{ e } \text{PM}_{10})$ ;  $n^{\circ}_V(\text{PM}_{10}) \gg n^{\circ}_V(\text{PM}_{0.1} \text{ e } \text{PM}_{2.5})$ .

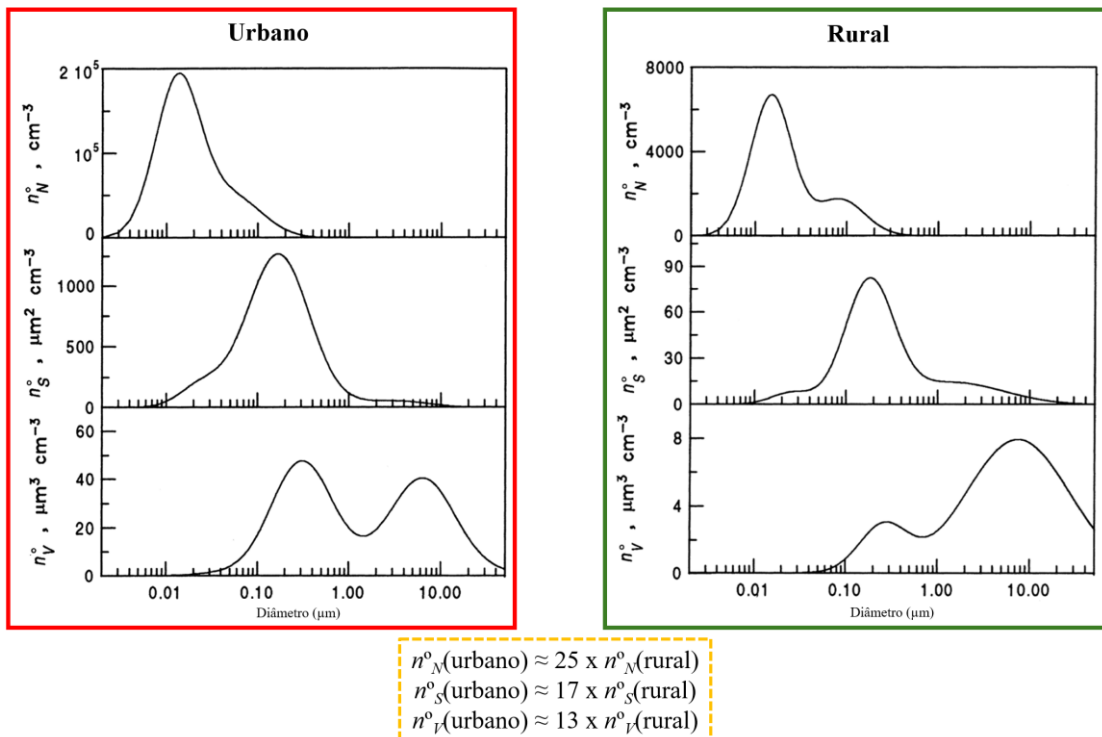


Figura 1.2 - Distribuições numéricas ( $n^o_N$ ), de área superficial ( $n^o_S$ ) e de volume ( $n^o_V$ ), em função do seu diâmetro, características de matéria particulada emitida em ambientes urbanos e ambientes rurais. Adaptado de [20].

### 1.2.1 Fontes emissoras de matéria particulada no exterior

A origem da matéria particulada pode ser classificada como primária ou secundária, caso tenha sido emitida de forma direta para a atmosfera ou caso tenha sido originada por meio de transformações físico-químicas na mesma, respetivamente. Consideram-se como emissões antropogénicas, as que sejam resultantes da atividade humana, como por exemplo, a atividade industrial, gases de escape de automóveis, atividades agrícolas e outros. As emissões que se devem a fenómenos que ocorrem no meio ambiente, tais como as erupções vulcânicas, a erosão dos solos, o rebentamento de ondas marítimas na costa, denominam-se como emissões naturais [24].

De modo geral, a fração grosseira da PM tem origem em processos mecânicos tais como a desintegração de materiais maiores (rochas, plantas, etc.) em partículas mais pequenas. A composição destas partículas depende do material que lhes deu origem, sendo que se podem encontrar elementos que compõem a crosta terrestre (ex.: Al, Ca, Si, O) no caso de matéria particulada oriunda da erosão dos solos. Os aerossóis marinhos possuem, tipicamente, uma concentração elevada de iões (ex.:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) entre outros [25]. Estas duas fontes constituem o grosso das emissões de aerossóis de dimensões grosseiras na natureza. As principais atividades antropogénicas que produzem partículas grosseiras resultam da suspensão no ar de solos durante atividades agrícolas, circulação automóvel (suspensão pelos pneus), manuseamento de areias devido a atividades de construção civil, ou a atividade mineira devido aos processos de manuseamento e cominuição de matérias-primas [25].

A matéria particulada mais fina tem normalmente origem em processos combustão, podendo também ser originada por processos de desintegração mecânica associados ao tráfego automóvel (ex.: pneus, travões) ou por reações químicas envolvendo poluentes primários para originar matéria particulada secundária. As espécies químicas que são emitidas em maior quantidade para a atmosfera são o enxofre, nitrogénio, carbono e alguns halogénios.

A maior fonte natural de enxofre atmosférico é o oceano e é emitido na forma de  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , que resulta da decomposição de um metabolito do fitoplâncton [24], sendo que este se converte, na fase gasosa, em outras formas mais oxidadas de enxofre por ação fotoquímica. O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é um gás que é emitido por causas naturais (erupções vulcânicas também emitem  $\text{H}_2\text{S}$ ) e por atividades antropogénicas, derivado da queima de combustíveis fósseis [24].

As espécies de nitrogénio mais emitidas para a atmosfera são os  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ , sendo que os dois primeiros estão associados a fenómenos de combustão e são, maioritariamente, produzidos pelo Homem, e os últimos dois estão associados a fenómenos de bio-conversão e agricultura (uso de fertilizantes como o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Os  $\text{NO}_y$  são os vários produtos de oxidação dos  $\text{NO}_x$  entre os quais se encontram:  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_4$ , e outras formas orgânicas como o peroxiacetilnitrato (PAN) [24].

Entre todas as espécies que contêm carbono, o  $\text{CO}_2$  é a espécie mais emitida para a atmosfera, medindo-se a quantidade emitida em petagramas ( $10^{12}$  kg), enquanto as espécies anteriormente mencionadas se medem em teragramas ( $10^9$  kg). Este gás é a forma mais oxidada do carbono cuja fonte principal é a queima de combustíveis [26]. Inúmeras outras formas de carbono são emitidas para a atmosfera, seja o metano (associado à pecuária) ou outros compostos orgânicos voláteis.

Também o carbono negro, é uma das formas de carbono encontradas em  $\text{PM}_{2.5}$ . O carbono negro resulta da combustão incompleta (combustível e comburente em proporções não estequiométricas) dos hidrocarbonetos que constituem os combustíveis fósseis ou biomassa e é tipicamente composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e por carbono elementar [24].

Os halogénios emitidos para a atmosfera, são comumente, o cloro, o bromo e o fluor, sendo que o cloreto é ubíquo devido à sua presença nos oceanos que cobrem 2/3 da Terra e devido às emissões antropogénicas, e o fluor é emitido na forma de HFCs.

O bromo e o cloro também estão presentes nas águas do mar, sob a forma de  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), cujas fontes maioritárias são os oceanos [24]. Grande parte das formas de cloro na atmosfera deve-se sobretudo a emissões antropogénicas, devido à utilização de clorofluorcarbonetos ( $\text{CFC}_x$ ) como gases de refrigeração e de propulsão, durante algumas décadas do séc. XX, até terem sido banidos [27].

Apesar de terem sido substituídos por alternativas menos persistentes (ex.: HCFC ou HFC), estas espécies halogenadas possuem tempos de permanência na atmosfera que variam de alguns anos (HCFCs e HFCs) a séculos e até milénios ( $\text{CFC}_{12}$ ,  $\text{CFC}_{11}$ ,  $\text{SF}_6$ ) [28].

A geração da matéria particulada fina ocorre, nomeadamente, através de processos de condensação de gases quentes, formados em processos de combustão, em partículas pelo seu arrefecimento. As dimensões destas partículas estão compreendidas entre os 10 e 100 nm e constituem a fração ultrafina. A fração fina ( $0,1 \mu\text{m} < d_{par} < 2,5 \mu\text{m}$ ) forma-se através de processos de agregação seja do material ultrafino ou de outras substâncias.

## 1.2.2 Poluição do ar interior por PM<sub>2.5</sub> e efeitos na saúde

A poluição de espaços interiores devido à presença de PM<sub>2.5</sub> pode ocorrer por infiltração deste poluente proveniente do exterior, ou através da sua geração por meio das atividades desenvolvidas nesses espaços [29–31]. Algumas atividades que contribuem para a criação de partículas finas são atividades tais como o fumar, cozinhar, a queima de incenso e velas, a utilização de lareiras, ou outros processos que envolvam a combustão em geral [29,32]. Estas partículas podem ser res-suspensas devido à atividade física desenvolvida nestes espaços. O impacto destas partículas na saúde é diverso, sabendo-se que existem efeitos sistémicos ao nível do sistema cardiovascular e do sistema respiratório, podendo até potenciar o desenvolvimento de alguns cancros uma vez que este poluente é considerado como um agente carcinogénico do grupo 1 pela IARC [1,18].

Muitos destes impactos na saúde são atribuídos ao stress oxidativo que a matéria particulada induz nas células, pelo que o potencial oxidativo é considerado uma métrica relevante para avaliar a sua toxicidade. Um dos métodos *in-vitro* utilizados para quantificar o potencial oxidativo da matéria particulada é um ensaio cinético que simula o esgotamento das biomoléculas endógenas (ex.: glutathione,  $E^0'(SHE) = -0,240$  V [33]) que eliminam as espécies oxidantes geradas pela presença de matéria particulada nos interstícios do sistema pulmonar, utilizando o DTT (ditiotreitól,  $E^0'(SHE) = -0,332$  V [34]) (ou outras moléculas redutoras) para o efeito. O fundamento do potencial oxidativo assenta na capacidade intrínseca da matéria particulada em catalisar a oxidação de moléculas alvo e a formação de espécies reativas de oxigénio (ROS, em inglês) ao nível celular, devido ao facto de a PM integrar na sua composição metais de transição e compostos orgânicos que apresentam atividade redox. Apresentam-se as reações genéricas envolvidas na oxidação do DTT catalisada pela PM na Figura 1.3 [35].

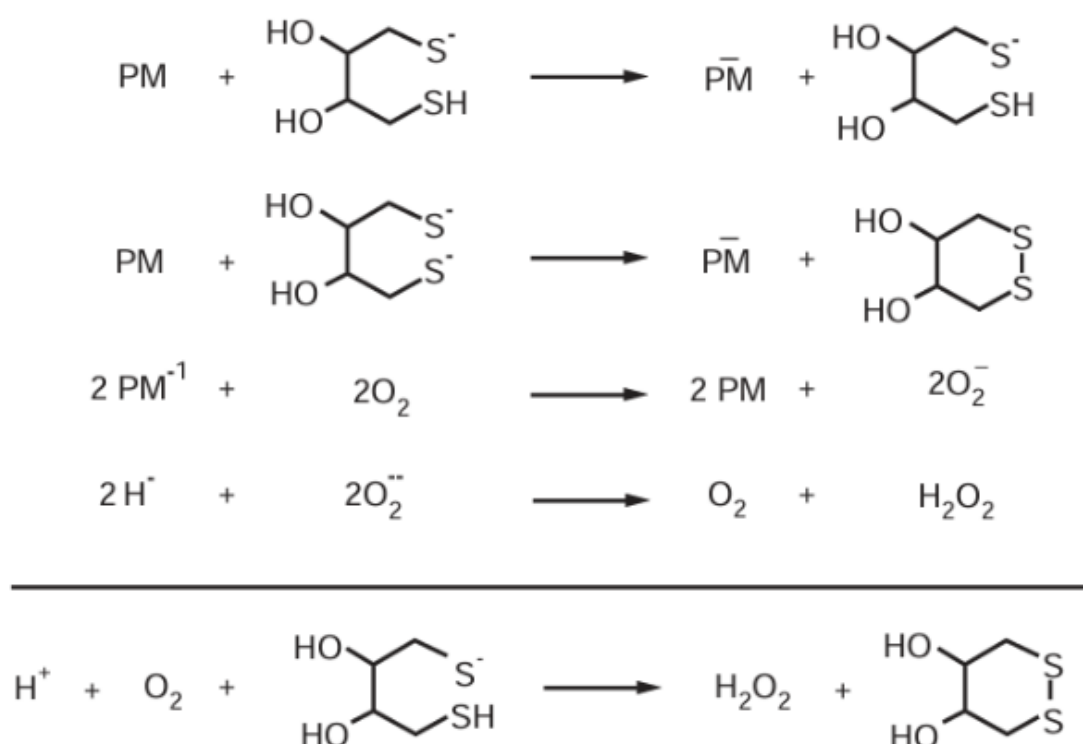


Figura 1.3 - Princípios químicos inerentes ao ensaio de determinação do potencial oxidativo da matéria particulada com recurso ao DTT [35].

## 1.3 Metodologia analítica para determinação de iões em PM<sub>2.5</sub>

### 1.3.1 Amostragem e caracterização de matéria particulada

A amostragem de PM<sub>2.5</sub> consiste na deposição deste material, presente no ar atmosférico por meios de separação de tamanhos, algo que é alcançado através da utilização de equipamentos impactadores [36]. A matéria particulada é depositada sobre filtros previamente pesados. A diferença de massas (antes e depois da amostragem) corresponde à massa de PM<sub>2.5</sub> recolhida durante o período de amostragem, e sabendo o caudal e o tempo de colheita da amostra, é possível calcular o volume de ar amostrado e, conseqüentemente, a concentração média de PM<sub>2.5</sub>. Os filtros utilizados são constituídos por materiais que mais se adequem ao tipo de análise a realizar. Os materiais mais comuns são o politetrafluoroetileno (PTFE ou Teflon®) e o quartzo [37]. Os filtros de quartzo são, tipicamente, utilizados para a determinação do conteúdo de carbono negro/carbono elementar devido à resistência às altas temperaturas que o ensaio requer e pelo facto de se tratar de um material que não possui carbono na sua constituição, ao contrário do Teflon [37]. Por outro lado, o PTFE adequa-se mais à amostragem de PM para determinações gravimétricas devido à hidrofobicidade do material (111° = ângulo de contacto (H<sub>2</sub>O) [38]), algo que é particularmente importante, devido à humidade do ar atmosférico constituir um viés na pesagem de materiais hidrofílicos, como é o caso do quartzo (27,8° < ângulo de contacto (H<sub>2</sub>O) < 50,3° [37,39]) e de compostos higroscópicos.

Após a recolha da amostra e determinação da sua massa, a etapa subsequente envolve a seleção de métodos analíticos adequados para a caracterização química dos constituintes da matéria particulada. A matéria particulada pode ser caracterizada de várias formas, conforme os objetivos do trabalho. A técnica utilizada por excelência, na identificação e quantificação de espécies iónicas é a cromatografia iónica (CI), uma vez que é uma técnica muito sensível. Existem outras técnicas capazes de identificar e quantificar a presença de espécies iónicas [40] numa determinada amostra, no entanto, a cromatografia iónica apresenta uma vantagem principal que a torna superior face às outras técnicas, que é a deteção (e quantificação) concomitante de vários analitos num único ensaio, enquanto outros métodos, que assentam na estequiometria de reações bem conhecidas (ex.: precipitação de cloretos com nitrato de prata, titulações, etc.), requerem uma quantidade de análises que é proporcional ao número de analitos a serem estudados. Para além disso, a cromatografia, também permite a deteção de espécies imprevistas nas amostras analisadas [40].

### 1.3.2 Fundamentos gerais da cromatografia

A cromatografia é uma técnica de separação com um vasto âmbito de aplicação, que varia desde a separação de componentes (ou analitos) em quantidades vestigiais (pg) presentes numa determinada mistura, com propósitos analíticos, até à purificação de produtos sintéticos em quantidades industriais (à escala do kg) – a cromatografia preparativa [41,42]. O processo cromatográfico líquido instrumental envolve cinco intervenientes essenciais: uma bomba de alta pressão, a mistura que contém os vários componentes (analitos) a serem separados, a coluna cromatográfica que contém a fase estacionária, um líquido de arraste (eluente/fase móvel), um detetor e um registador (atualmente um computador para registo e tratamento de dados). As interações estabelecidas entre as moléculas de analito, fase móvel e fase estacionária, podem ser descritas como um equilíbrio químico. Esta relação descreve-se através da constante de distribuição ( $K_{dis}$ ) – Equações (1.1) e (1.2) - que se trata de uma razão de concentrações destas espécies.

$$\text{Analito}_{\text{móv.}} \rightleftharpoons \text{Analito}_{\text{est.}} \quad (1.1)$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{Analito}]_{\text{est.}}}{[\text{Analito}]_{\text{móv.}}} \quad (1.2)$$

Este equilíbrio acontece, de forma sucessiva, ao longo do comprimento da coluna cromatográfica e é responsável pela separação dos vários analitos presentes na mistura. Quanto mais elevada for esta constante de equilíbrio, maior a afinidade do analito à fase estacionária, e consequentemente, maior será o seu tempo de permanência na fase estacionária. Esta grandeza não é passível de ser medida diretamente do cromatograma (Figura 1.4), mas sim o tempo de corrida e a intensidade do sinal do detetor [41].

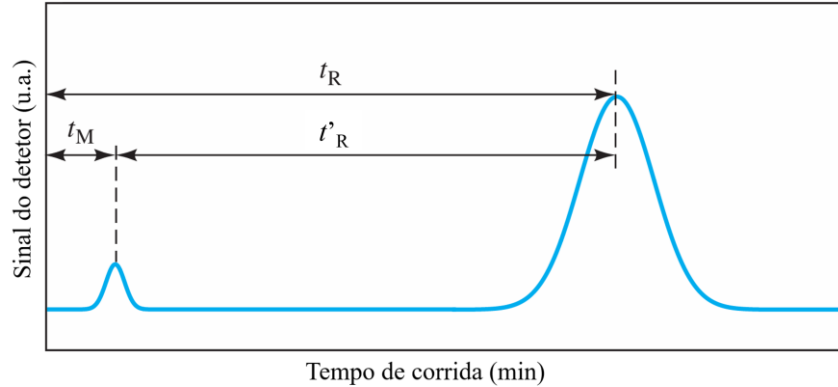


Figura 1.4 - Cromatograma genérico [38].

A partir do cromatograma determinam-se tempos de retenção ( $t_R$ ) que correspondem ao tempo onde a intensidade do sinal de uma determinada banda é máxima. Tipicamente, as análises por cromatografia possuem um pico que diz respeito a um componente da mistura que não é retido (ou de forma pouco extensa) na fase estacionária, sendo que o seu tempo de retenção corresponde ao tempo morto ( $t_M$ ), e normalmente corresponde ao primeiro pico no cromatograma. Os tempos de retenção ajustados ( $t'_R$ ) de quaisquer analitos consistem na diferença entre o tempo de retenção ( $t_R$ ) e o tempo morto ( $t_M$ ) [42]. A partir desta grandeza é possível relacionar constantes de distribuição ( $K_{\text{dis}}$ ) com os dados temporais do cromatograma a partir da equação (1.3) (demonstração em [43]) onde é definido o fator de retenção (ou fator de capacidade) - ( $k'_{\text{ret}}$ ), e onde  $V_{\text{est}}$  e  $V_{\text{mov}}$  são os volumes da fase estacionária e móvel, respetivamente. O fator de retenção ( $k'_{\text{ret}}$ ) quantifica o ritmo ao qual uma determinada espécie se desloca pela coluna: quanto maior for  $k'_{\text{ret}}$ , maior é a afinidade do analito à fase estacionária e consequentemente, maior será o tempo de retenção não ajustado ( $t_R$ ) desse mesmo composto. Note-se que esta grandeza corresponde ao rácio do tempo médio que a molécula reside entre fase estacionária e a fase móvel [41], e quando é expressa sem apóstrofe ( $k_{\text{ret}}$ ) é calculada com os tempos de retenção não ajustados.

$$k'_{\text{ret}} = \frac{t'_R}{t_M} = K_{\text{dis}} \frac{V_{\text{est.}}}{V_{\text{móv.}}} \quad (1.3)$$

A partir do fator de retenção de duas substâncias (A e B) -  $k'_{ret}(A)$  e  $k'_{ret}(B)$  - é possível quantificar o grau de separação dos seus picos, algo que é definido pela sua razão. Desta forma, a equação (1.4) define o fator de seletividade a partir dos tempos de retenção ajustados ( $\alpha_{sel}$ ) ou não ajustados ( $\gamma$ ), uma vez que o tempo morto é igual para A e B.

$$\alpha_{sel} = \frac{k'_{ret}(A)}{k'_{ret}(B)} = \frac{t'_R(A)}{t'_R(B)} \text{ ou } \gamma = \frac{t_R(A)}{t_R(B)} \quad (1.4)$$

Para além do grau de separação dos picos de um determinado par de componentes também é necessário averiguar se não existe sobreposição entre as bandas produzidas por cada molécula de analito. Estes sinais, geralmente ajustam-se a uma distribuição gaussiana (em condições ideais) com média ( $\mu$ ), que corresponde ao tempo de retenção ( $t_R$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ), que corresponde à largura da banda (Figura 1.5).

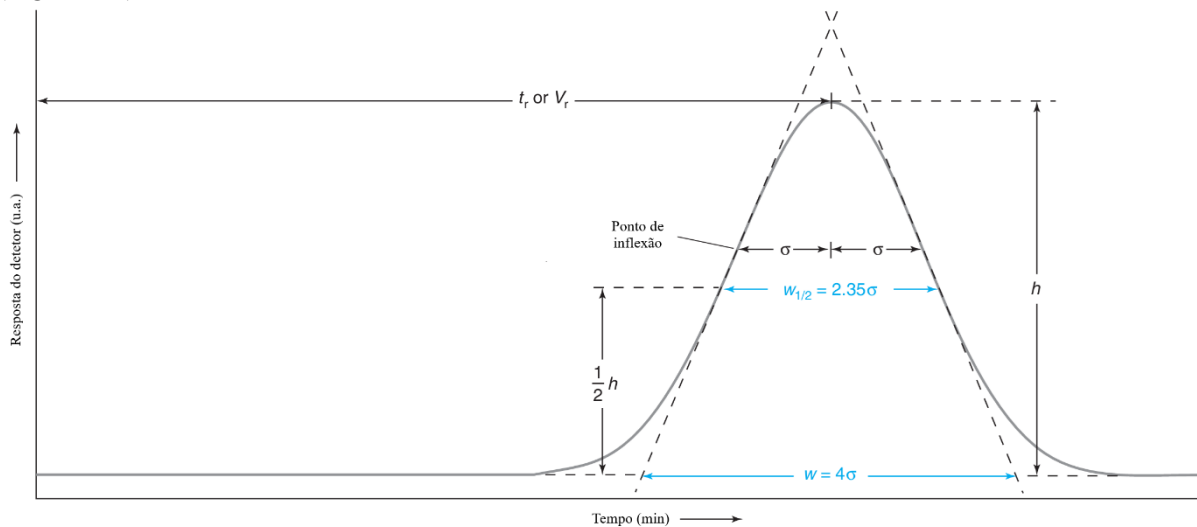


Figura 1.5 - Banda cromatográfica ideal, que se ajusta a uma distribuição normal [41].

O alargamento das bandas é atribuível a fenómenos de transferência de massa, algo que é proporcional à raiz quadrada do tempo de retenção ( $t_R$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) do analito, de acordo com a equação (1.5) [41].

$$\sigma = \sqrt{2 \cdot D \cdot t_R} \quad (1.5)$$

Estes factos são relevantes, uma vez que permitem definir parâmetros matemáticos que avaliam a eficácia cromatográfica na separação dos analitos, nomeadamente a altura do prato teórico ( $H$ ), a eficiência ( $N_c$ ), e a resolução ( $R$ ).

A altura do prato teórico ( $H$ ) é uma grandeza que define o comprimento da coluna que contém aproximadamente 34% (meio desvio padrão de uma curva gaussiana) do analito de uma banda [42] e é definido pela equação (1.6), sendo que este se converte em unidades de tempo ( $\tau$ ), pela equação (1.7), conhecendo-se a velocidade linear à qual o soluto se desloca pela coluna cromatográfica [42].

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (1.6)$$

$$\tau = \frac{\sigma \cdot t_R}{L} \quad (1.7)$$

A eficiência ( $N_c$ ) é uma grandeza adimensional que pretende quantificar o número de equilíbrios (pratos teóricos) que ocorrem ao longo do comprimento ( $L$ ) da coluna, em etapas discretas, e é definida em função da altura do prato teórico ( $H$ ), algo que se relaciona com os tempos de retenção patentes num cromatograma pela equação (1.8).  $W_{1h}$  é a largura da banda (em altura completa), expressa em unidade de tempo, cuja medida corresponde a 4 desvios padrão de uma distribuição normal [42].

$$N_c = \frac{L}{H} = 16 \left( \frac{t_R}{W_{1h}} \right)^2 \quad \text{onde} \quad W_{1h} \equiv \frac{4\sigma \cdot t_R}{L} \quad (1.8)$$

Esta grandeza pode ser expressa com base na largura da banda a metade da intensidade do pico ( $W_{0,5h}$ ), onde o coeficiente “16” na equação (1.8) toma o valor de “5,54”. Com base nestas grandezas, é possível definir a resolução ( $R$ ), parâmetro que quantifica o quão separadas e ou sobrepostas estão as bandas cromatográficas de dois analitos (A e B) - equações (1.9) e (1.10) (demonstração em [42]).

$$R = \frac{t_R(B) - t_R(A)}{0,5 \cdot [W_{1h}(B) + W_{1h}(A)]} = \frac{t_R(B) - t_R(A)}{0,85 \cdot [W_{0,5h}(B) + W_{0,5h}(A)]} \quad (1.9)$$

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left( \frac{k_{ret}(B)}{k_{ret}(B) + 1} \right) \quad \text{onde} \quad k_{ret}(B) > k_{ret}(A) \quad (1.10)$$

A relação entre resolução ( $R$ ) e percentagem de sobreposição de duas bandas é evidente na Figura 1.6, onde uma resolução igual a 1,5 significa que aproximadamente 0,4% da área entre duas bandas gaussianas, com desvios padrão iguais, estão sobrepostas, tratando-se de um valor desprezável em termos práticos. Por esta razão, considera-se uma resolução de 1,5 como critério de aceitabilidade de uma boa separação cromatográfica [41,42].

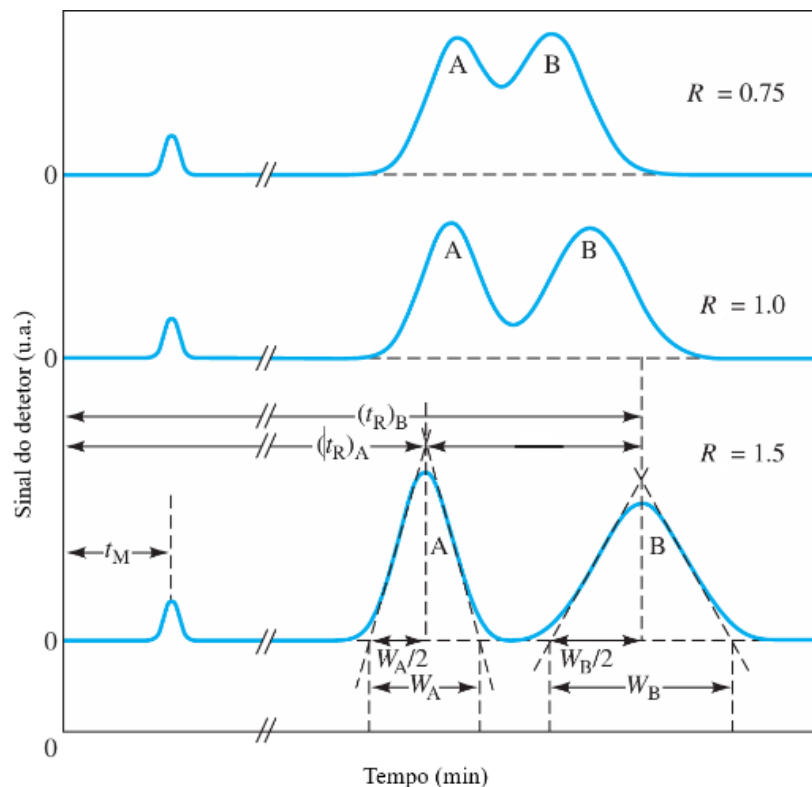
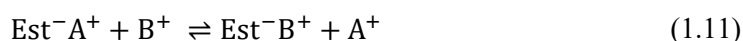


Figura 1.6 - Relação entre resolução ( $R$ ) e a separação de duas bandas cromatográficas gaussianas [42].

### 1.3.3 Fundamentos da cromatografia de permuta iónica

#### 1.3.3.1 Processo de permuta iónica

Existe um vasto leque de técnicas cromatográficas, cujos âmbitos de aplicação, são extensos. O que distingue as várias técnicas cromatográficas são os mecanismos através dos quais decorrem as separações, algo que permite separar moléculas de analito conforme as suas propriedades físico-químicas. A título de exemplo, tem-se a cromatografia de partição, que separa as moléculas conforme as diferentes constantes de solubilidade na fase estacionária/fase móvel de cada molécula de analito [44,45]. De forma análoga, a cromatografia iónica separa iões de acordo com a intensidade das interações electrostáticas estabelecidas entre os vários iões dissolvidos no eluente, os iões “analito” e os centros de permuta iónica fixos à fase estacionária. De forma genérica, o processo de permuta iónica, pode ser descrito como um equilíbrio químico onde as várias espécies iónicas de analito ( $A^+$ ;  $B^+$ ) se encontram em competição pelos centros ativos de carga oposta da fase estacionária ( $Est^-$ ), formando-se duas espécies iónicas,  $Est^-A^+$  e  $Est^-B^+$  de acordo com as equações (1.11) e (1.12) [44].



$$K_{Cl} = \frac{[Est^-B^+] \cdot [A^+]}{[Est^-A^+] \cdot [B^+]} \quad (1.12)$$

Quanto maior for a afinidade de  $A^+$ , em relação a  $B^+$ , face a  $Est^-$ , maior será o tempo que o ião depende na fase estacionária pelo que o seu tempo de retenção também será maior face a  $B^+$ , sendo que esta relação é análoga a  $K_{dist}$ , mencionada anteriormente. Para além do equilíbrio competitivo entre as espécies de analito, também se verifica o mesmo fenómeno entre os iões da amostra e da fase móvel ( $Mov^+$ ), de acordo com as equações (1.13), (1.14), (1.15) e (1.16).



$$K_{Cl}(A^+) = \frac{[Est^-A^+] \cdot [Mov^+]}{[Est^-Mov^+] \cdot [A^+]} \quad (1.14)$$



$$K_{Cl}(B^+) = \frac{[Est^-B^+] \cdot [Mov^+]}{[Est^-Mov^+] \cdot [B^+]} \quad (1.16)$$

Este fenómeno é relevante, uma vez que a adição destes iões ( $Mov^+$ ) em concentrações muito superiores às do analito desloca o equilíbrio para a dissociação das espécies  $Est^-A^+$  e  $Est^-B^+$  (pelo princípio de Le Châtelier) e permite que toda a quantidade de analito injetado se desloque pelo comprimento inteiro da coluna sem que este fique retido nela, culminando na sua separação.

### 1.3.3.2 Constituição e funcionamento típico de um cromatógrafo iónico

A instrumentação comumente utilizada em cromatografia iónica (CI) está esquematizada na Figura 1.7.

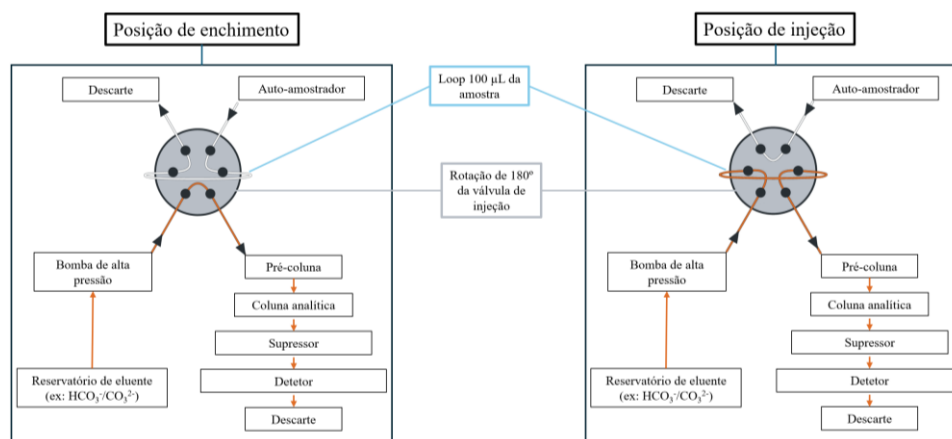


Figura 1.7 - Esquema de um cromatógrafo iónico com a válvula de injeção retratada nas duas posições de trabalho: posições de enchimento e de injeção.

A bomba de alta pressão permite que o eluente seja bombeado através da coluna analítica ao fluxo volumétrico (mL/min) de eluente que o método analítico requer, sendo que algumas destas bombas podem ser configuradas a trabalhar em modo isocrático (composição constante de eluente ao longo do tempo de corrida), ou em modo de gradiente (composição do eluente variável em função do tempo de corrida).

Existem alguns elementos, como a válvula purgadora, filtros em linha e válvulas amortecedoras, entre a bomba e a coluna analítica, que foram omitidos no esquema, que servem para evitar que corpos estranhos entrem no sistema, para garantir um fluxo constante e para retirar bolhas de ar do sistema, respetivamente.

O *loop* é um capilar com um volume conhecido (ex.: 100 µL) e permite a injeção de um volume consistente entre amostras de forma a garantir a repetibilidade do método. A válvula de injeção é constituída por um rotor, uma tampa e uma placa que permite a circulação de fluidos entre dois orifícios adjacentes. O rotor atua sobre a placa, fazendo com que esta rode 180°, pelo que existem duas posições de trabalho possíveis, a posição de injeção e a posição de enchimento.

Na posição de enchimento o auto-amostrador (ou o operador) injeta um volume ligeiramente maior que o volume do *loop*, sendo que o excedente é descartado, assegurando desta forma, a repetibilidade do processo de injeção. Na posição de injeção, a bomba de alta pressão é conectada à entrada do *loop* e a sua saída liga-se ao resto do sistema cromatográfico onde decorre a separação.

A pré-coluna, com a mesma composição que a coluna analítica, mas de tamanho muito inferior, tem como função a proteção da coluna analítica contra iões que se possam associar de forma irreversível à fase estacionária, sendo que a coluna analítica serve para separar a mistura de iões presentes na amostra injetada. Tipicamente, a coluna e a pré-coluna encontram-se contidas dentro de um compartimento onde se pode controlar a temperatura à qual se dá o processo cromatográfico.

O supressor permite que o ruído de fundo, proveniente do eluente, seja mais baixo, para que a sensibilidade do método seja mais elevada, sendo que também existem métodos sem supressão. A deteção pode-se dar através de métodos condutimétricos (detetor de condutividade), eletroquímicos (voltametria, amperometria), espectroscópicos (ex.: UV-Visível), ou através de deteção em reação pós

coluna. No âmbito deste estudo, o detetor condutimétrico é o que se mais adequa ao trabalho, pelo que será alvo de uma análise mais detalhada.

Por fim, os dados do detetor são registados e processados através de um software adequado, de forma a produzir as estatísticas cromatográficas que sejam relevantes ao método analítico (ex.: tempo de retenção, área da banda, resolução, fatores de assimetria, etc.).

### 1.3.3.3 Colunas analíticas e eluentes utilizados em CI

As colunas utilizadas em CI são, geralmente, colunas de enchimento de resina cuja fase estacionária se encontra suportada em partículas. Este suporte é tipicamente composto por um copolímero de divinilbenzeno (DVB) e estireno, sendo que o conteúdo de DVB controla a quantidade de “crosslinking” e consequentemente a porosidade e a rigidez do material de suporte [44]. A substituição nos anéis benzénicos que constituem estes monómeros por grupos funcionais iónicos, permite a criação dos centros ativos para o processo de permuta iónica previamente descrito. Também é possível que se utilizem materiais porosos à base de sílica amorfa, algo que permite outro tipo de funcionalizações. Os grupos de troca iónica podem-se classificar quanto às suas características ácido-base, sendo que para aniões se utilizam materiais funcionalizados de carácter básico (ex.: aminas quaternárias alquiladas, grupos amónio, etc.) e para cатиões utilizam-se grupos de carácter ácido (ex.: grupos carboxílicos, sulfonatos, etc.) [44]. Existem mais tipos de fases estacionárias utilizadas em CI, sendo que estas se encontram esquematizadas na Figura 1.8 [46].

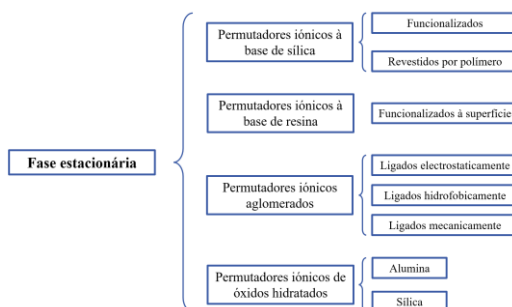


Figura 1.8 - Fases estacionárias empregues em técnicas de cromatografia iónica [46].

Os eluentes são compostos por soluções iónicas cujo solvente tipicamente é a água ultrapura ou um solvente orgânico polar (ex.: metanol, acetonitrilo, etc.). A seletividade dos iões do eluente face à fase estacionária determina o poder de eluição do solvente. Esta seletividade é influenciada por fatores de cada ião, tais como o tamanho, a valência, o raio hidratado, o coeficiente de atividade, a concentração,

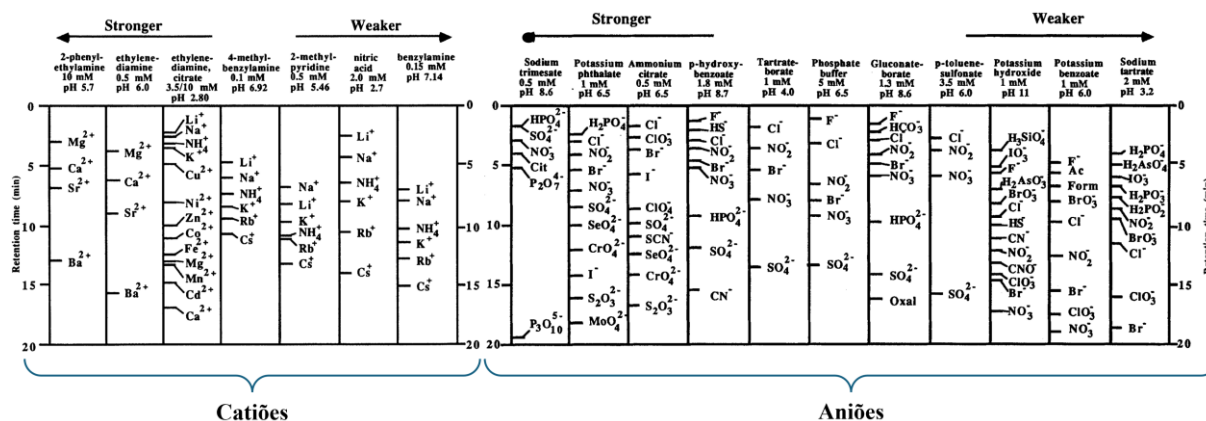


Figura 1.9 - Séries de eluentes utilizados em CI para aniões e cатиões ordenados pela sua força de eluição [47].

o pH e outros (Figura 1.9) [47]. A utilização de certos eluentes obriga à utilização de um dispositivo de supressão devido à condutividade elevada dos mesmos [48].

### 1.3.3.4 Deteção por condutividade em CI

A deteção em CI pode ser feita através de um detetor de condutividade cujo princípio de funcionamento assenta na medição da resistência de uma solução que contenha eletrólitos. Para o efeito, mede-se a corrente elétrica ( $I$ ) induzida por uma diferença de potencial ( $E$ ) entre os dois elérodos que constituem o detetor. Desta forma é possível calcular a resistência ( $R_{el}$ ) e, conseqüentemente, a condutância ( $G$ ) da solução através da equação (1.17) – [49]. Note-se que a unidade de condutância (S, Siemens) pode ser expressa em termos de unidade de corrente (carga por unidade de tempo) por unidade de diferença de potencial, ou seja, ampere por volt (A/V).

$$R_{el} = \frac{E}{I} \quad (=) \quad G = R_{el}^{-1} \quad (1.17)$$

Os elérodos possuem uma geometria definida que lhes atribui uma determinada área ( $A - \text{cm}^2$ ), sendo que se encontram separados por uma distância ( $l - \text{cm}$ ). A combinação destes dois fatores é expressa em termos de uma constante de célula ( $K_{cel} - \text{cm}^{-1}$ ) - equação (1.18). Esta constante não é diretamente mensurável, mas pode ser determinada através de uma calibração ao utilizar-se um padrão cuja condutividade e composição são conhecidas [50]. O detetor determina a condutividade da solução ( $k_{sol} - \text{S/m}$ ) ao medir a condutância ( $G$ ) corrigida com a constante de célula ( $K_{cel} - \text{m}^{-1}$ ) através da equação (1.19) - [50].

$$K_{cel} = \frac{l}{A} \quad (1.18)$$

$$k_{sol} = K_{cel} \cdot G \quad (1.19)$$

A condutividade de uma solução ( $k_{sol}$ ) que contenha eletrólitos é uma função da concentração ( $c_i$ ), valência ( $z_i$ ) e coeficiente de condutividade molar equivalente ( $\Lambda_{\infty,i}$ ) de cada espécie iónica ( $i$ ) que constitui o eletrólito, de acordo com a equação (1.20) [50,51].

$$k_{sol} = \sum_{i=1}^n \Lambda_{\infty,i} \cdot c_i \cdot z_i \quad (1.20)$$

A relação patente na equação (1.21) mostra a proporcionalidade da condutividade em função da diferença ( $\Delta\Lambda$ ) entre os coeficientes de condutividade molares das espécies do eluente ( $\Lambda_{\infty,e}$ ) e das espécies de analito ( $\Lambda_{\infty,a}$ ) e a sua concentração ( $c$ ) [50,51].

$$\Delta k_{sol} \propto (c \cdot \Lambda_{\infty,a} - c \cdot \Lambda_{\infty,e}) \quad (=) \quad \Delta k_{sol} \propto c \cdot \Delta\Lambda_{\infty} \quad (1.21)$$

Caso  $\Delta\Lambda_{\infty}$  seja inferior a 0, o pico terá uma condutividade inferior à da linha de base; se for superior a 0, a condutividade será superior. A distinção do sinal da linha de base, em ambos os casos, é maior quanto maior for a magnitude da diferença. Se  $\Delta\Lambda_{\infty}$  for igual a 0, o analito não produz um sinal distinto da linha de base [50,51]. A Tabela 1.1 lista alguns coeficientes de condutividade molar para as espécies iónicas mais comuns.

Tabela 1.1 - Coeficientes de condutividade molares equivalentes para algumas espécies inorgânicas a 25 °C [50].

Aniões	$\Lambda_{\infty,-}$ (S.cm <sup>2</sup> /eq)	Catiões	$\Lambda_{\infty,+}$ (S.cm <sup>2</sup> /eq)
<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>198</b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>350</b>
F <sup>-</sup>	54	Li <sup>+</sup>	39
Cl <sup>-</sup>	76	Na <sup>+</sup>	50
Br <sup>-</sup>	78	K <sup>+</sup>	74
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	72	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	Mg <sup>2+</sup>	53
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45	Ca <sup>2+</sup>	60
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72		
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33		
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80		
$\Delta\Lambda_{\infty,-}(inorg_{max}, inorg_{min})$	47	$\Delta\Lambda_{\infty,+}(inorg_{max}, inorg_{min})$	35
$\Delta\Lambda_{\infty,-}(inorg_{max}, OH)$	118	$\Delta\Lambda_{\infty,+}(inorg_{max}, H^+)$	276

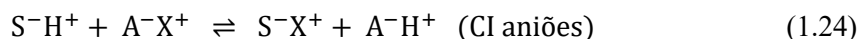
Note-se que as diferenças mais significativas entre condutividades são entre os iões provenientes da auto-ionização da água (H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>) e os iões inorgânicos, cuja condutividade é uma ordem de magnitude mais baixa. As condutividades molares dos iões inorgânicos, listados acima, estão dentro da mesma ordem de grandeza.

### 1.3.3.5 Supressão em CI

Para a deteção de espécies que possuam condutividades molares semelhantes à do eluente, o método de deteção de condutividade torna-se muito pouco sensível porque o sinal do analito acaba por ser semelhante ao do eluente (à medida que  $\Delta\Lambda \rightarrow 0$ ), pelo que o sinal de interesse fica mascarado pela linha de base. De forma a contornar esta limitação, é utilizado um dispositivo que “suprime” o sinal provocado pela presença dos iões do eluente (Mov<sup>+/-</sup>). O supressor é colocado a jusante da coluna analítica, e o seu funcionamento assenta em reações ácido-base que substituem os iões do eluente por um composto neutro (Mov<sup>-</sup>H<sup>+</sup>/Mov<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>), cuja constante de dissociação é baixa, removendo desta forma, a contribuição do eluente para a condutividade da solução, como descrito pelas equações (1.22) e (1.23) [48].



Para além disso, ocorre uma segunda reação concomitante, no leito do supressor (S<sup>+/-</sup>), que substitui o contra ião do analito (X<sup>+/-</sup>), por iões H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> que possuem uma condutividade molar muito maior face ao ião X<sup>+/-</sup> (vide Tabela 1.1), algo que culmina num aumento do sinal produzido pelos iões do analito, de acordo com as equações (1.24) e (1.25) [48].



Pelo efeito combinado destes dois fenômenos, que ocorrem em simultâneo, o supressor aumenta a sensibilidade do método analítico de forma significativa [51] ao aumentar o valor de  $\Delta I$  entre os eletrólitos que são detetados. As espécies que são consumidas no supressor podem ser regeneradas pela eletrólise da água – supressão elétrica, ou através da regeneração do leito do supressor com recurso a um reagente – supressão química. A Figura 1.10 esquematiza os tipos de supressão usadas em CI [52].

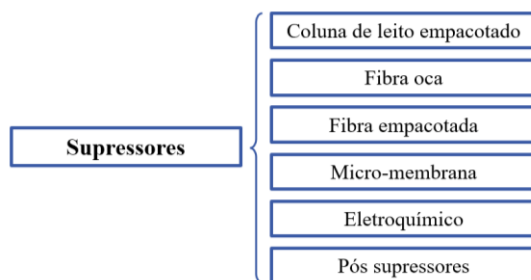


Figura 1.10 - Supressores utilizados em CI [52].

## 1.4 Qualidade em análise química

A química analítica é uma ciência com um leque extenso de aplicações de alto valor para a sociedade, que vão desde a contribuição para a evolução do conhecimento científico [53], até à ciência que fornece fundações sólidas aos tomadores de decisões que visam o bem comum tendo-se, a título de exemplo, a saúde pública. De forma a garantir que se tomam decisões fiáveis, é necessário fazer uma avaliação metrológica das metodologias e resultados, que passa por avaliar, por exemplo, se os erros sistemáticos e aleatórios de um determinado procedimento analítico, comprometem ou não a qualidade das decisões [54]. Por estes motivos, é relevante que se dediquem os subcapítulos seguintes ao tópico da qualidade, que serve para assegurar que a qualidade dos resultados obtidos não seja comprometida.

### 1.4.1 Conceitos metrológicos chave

A mensuranda é um termo ou uma frase que define de forma clara e concisa, a quantidade de um determinado analito (espécie química a ser estudada) que se está a medir através de um protocolo experimental bem definido. A definição de mensuranda deve mencionar claramente em que condições se realizam as medições (ex.: temperatura à qual se mediu um volume com uma pipeta) de forma a evitar interpretações enviesadas [54].

A mensuranda corresponde a uma determinada grandeza, preferencialmente expressa, em unidades base ou derivadas do sistema internacional de unidades (SI), que pode ser uma medição direta ou uma combinação matemática de outras medições [55].

A exatidão de medição consiste na concordância entre um valor medido experimentalmente e um valor convencionado como verdadeiro. Diz-se que uma medição é cada vez mais exata, à medida que o seu erro se torna mais pequeno [55].

O erro e a justeza da medição consistem no grau de concordância entre uma medição e um valor convencionado como verdadeiro e no grau de concordância entre um conjunto infinito de medições e o valor verdadeiro, respetivamente [55].

A rastreabilidade de qualquer medição química é crucial, e é um conceito ligado à exatidão, na medida em que permite definir de forma rigorosa o quão perto a medição está do valor verdadeiro (ou convencionado como tal) [55]. Na prática isto é alcançado através da calibração dos instrumentos utilizados num determinado procedimento com materiais de referência certificados (MRC). Num MRC, o valor da mensuranda nele contido é assumido como verdadeiro e possui incerteza bem definida. Existe uma cadeia clara e ininterrupta, que hierarquiza a ligação metrológica (medições e respetivas incertezas de medição) entre um determinado MRC e um padrão SI. Esta hierarquização encontra-se patente na Figura 1.11 [56].

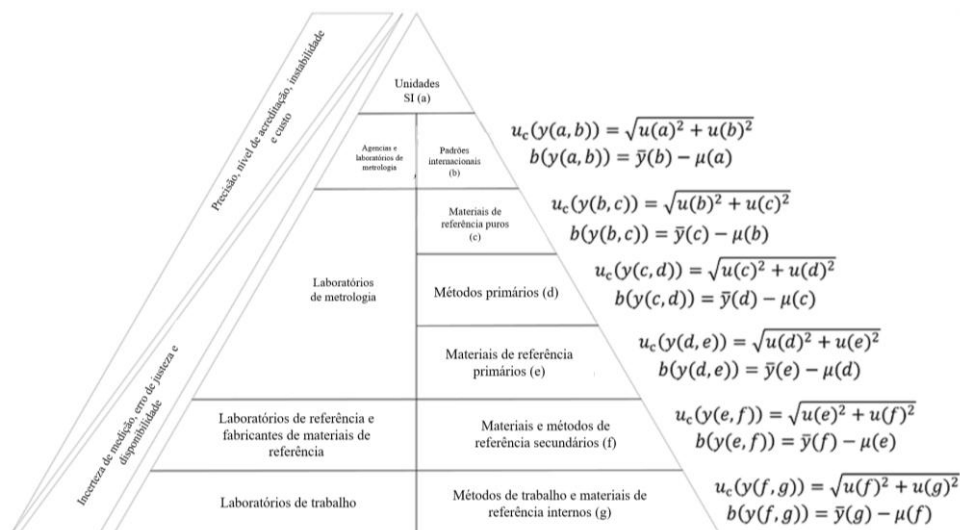


Figura 1.11 - Pirâmide de rastreabilidade metrológica.  $u_c$  - Incerteza combinada padrão ( $k = 1$ );  $b$  - Erro de justeza;  $\bar{y}$  - Média de um conjunto de medições;  $\mu(x)$  - Valor convencionado como verdadeiro [56].

No topo da hierarquia encontram-se as unidades SI definidas a partir de sete constantes físicas fundamentais definidas pelo “*Bureau International des Poids et Mesures*” (BIPM). À medida que se desce pela pirâmide, o erro da justeza (estimativa do erro sistemático – [55]) associado aos diversos MRC produzidos aumenta, bem como as incertezas associadas. Em contrapartida, verifica-se um decréscimo na qualidade e custos destes materiais, tornando-os, por norma, mais acessíveis. Tipicamente, os MRC são rastreáveis a uma determinada instituição metrológica nacional, como o Instituto Português da Qualidade (IPQ) em Portugal ou outro organismo equivalente de países estrangeiros, como o NIST nos Estados Unidos da América (EUA). A justeza da medição é uma função do erro sistemático e não do erro aleatório [55].

A precisão de uma medição descreve o grau de concordância entre várias medições repetidas sendo que se exprime em termos de um desvio padrão amostral ( $s$ ). As medições podem ser repetidas em condições de precisão de repetibilidade ( $s_{ret}$ ), em condições de precisão intermediárias ( $s_{int}$ ) ou sobre condições de precisão de reprodutibilidade ( $s_{rep}$ ). Diz-se que uma medição é realizada em condições de precisão de repetibilidade quando se realiza sob as mesmas condições experimentais (operadores, equipamentos e protocolos iguais) sobre objetos iguais ou semelhantes, num espaço curto de tempo (ex.: no mesmo dia). Caso se efetuem medidas sob as condições previamente mencionadas durante um período mais extenso (ex.: semana) diz-se que se efetuou uma medição em condições de precisão intermediária. Se forem utilizados sistemas de medição diferentes ou operadores em localizações distintas, a medição diz-se ter sido realizada em condições de precisão de reprodutibilidade [55].

## 1.4.2 Incertezas padrão e combinada de uma medição

A incerteza de uma medição reflete a qualidade de um resultado analítico. É definida como a gama de valores que é razoavelmente atribuível à mensuranda com um determinado grau de confiança [55,57]. Trata-se de uma função dos vários erros aleatórios e sistemáticos associados a qualquer procedimento analítico. Tipicamente vem expressa na forma de incerteza combinada expandida ( $U_c$ ) [54]. A equação (1.26) mostra a expressão de um determinado resultado expresso com incerteza expandida.

$$\text{Resultado} = y \pm U_c [\text{unidades}] (k = 2; n.c \approx 95\%) \quad (1.26)$$

Onde ( $y$ ) é a função que define o valor da grandeza atribuído à mensuranda, ( $U_c$ ) é a incerteza combinada expandida, que resulta da multiplicação da incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) pelo fator de expansão ( $k$ ), que resulta na atribuição de um intervalo de confiança no qual se pode esperar encontrar o valor verdadeiro da mensuranda, com 95% de confiança ou 99% de confiança, para um valor de  $k$  igual a 2 ou 3, respetivamente [54]. A incerteza padrão está associada a um fator de expansão igual a 1 e representa um intervalo de confiança de  $\sim 68\%$ . O valor da mensuranda e a sua incerteza devem ser consistentes, ou seja, o valor da mensuranda deve ser arredondado para que a última casa decimal corresponda à última casa decimal da incerteza arredondada (ex.: 1,5 cm  $\pm$  0,1 cm e não 1,5457 cm  $\pm$  0,1 cm) [57]. A incerteza padrão combinada resulta da combinação algébrica das várias incertezas, associadas a cada um dos ( $n$ ) passos no procedimento analítico ( $x_i$ ), através da lei da propagação das incertezas (LPI). A equação (1.27) representa a expressão genérica da LPI [54].

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n cs_i^2 \cdot u_c^2(x_i)} \quad \text{onde} \quad cs_i \equiv \frac{d(y)}{d(x_i)} \quad (1.27)$$

Onde  $u_c(y)$  é a incerteza padrão combinada da mensuranda  $y$ , que é função das incertezas padrão de cada uma das variáveis independentes e das suas derivadas parciais respetivas (conhecido como coeficiente de sensibilidade ( $cs_i$ )). As equações (1.28) e (1.29) e as equações (1.30) e (1.31) expressam a concretização da LPI para expressões aditivas e multiplicativas de variáveis, respetivamente, onde  $k_i$  representa uma constante arbitrária.

$$y = \sum_{i=1}^n (k_i \cdot x_i) \quad (1.28)$$

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (k_i \cdot u_i)^2} \quad (1.29)$$

$$y = \prod_{i=1}^n (x_i \cdot k_i) \quad (1.30)$$

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_i(x)}{x_i}\right)^2} \quad \text{onde } u'_i(x) \equiv \frac{u_i(x)}{x_i} \quad (\text{incerteza relativa}) \quad (1.31)$$

Existem outros métodos de cálculo de combinação de incertezas tais como o método numérico de Kragten ou por simulações de Monte Carlo [58].

#### 1.4.2.1 Incerteza padrão de algumas etapas unitárias comuns

A partir de diagramas causa efeito, é possível identificar de forma sistemática as componentes que contribuem para a incerteza de uma medição. A Figura 1.12 representa um exemplo simples para uma operação de pesagem por diferença de massas [58].

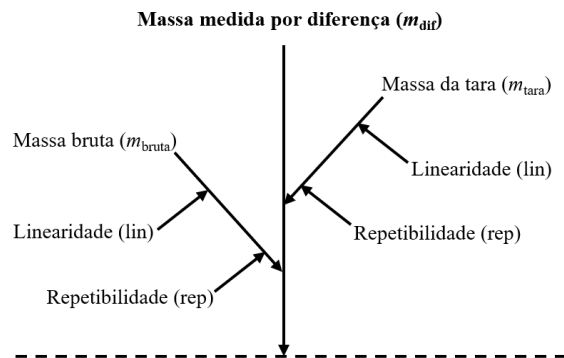


Figura 1.12 - Diagrama de causa-efeito para uma operação de pesagem por diferença de massas. Adaptado de [58].

As equações (1.32) e (1.33) representam a mensuranda e incerteza associada a operações de pesagem por diferença, respetivamente.  $u_{\text{bal}}^{\text{lin}}$  e  $u_{\text{bal}}^{\text{rep}}$  representam as incertezas padrão associadas à linearidade da balança e à repetibilidade da medição, respetivamente [58]. A componente da repetibilidade é expressa em termos de desvio padrão nominal sobre várias medições repetidas do mesmo objeto (tipicamente 10).

$$m_{\text{dif}} = m_{\text{bruto}} - m_{\text{tara}} \quad (1.32)$$

$$u_c(m_{\text{dif}}) = \sqrt{2 \cdot (u_{\text{bal}}^{\text{lin}})^2 + 2 \cdot (u_{\text{bal}}^{\text{rep}})^2} \quad \text{onde } u_{\text{bal}}^{\text{lin}} = \frac{\text{erro de leitura}}{\sqrt{3}} \quad (1.33)$$

Da mesma forma para as fontes de incerteza de uma operação de medição de volume, utilizando materiais volumétricos convencionais (pipetas, buretas, balões volumétricos, etc.) pode-se recorrer ao diagrama da Figura 1.13 [58].

As equações (1.34), (1.35) e (1.36) definem as quantificações de incerteza padrão associadas às

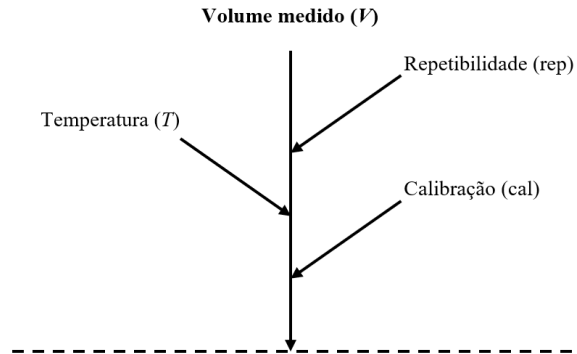


Figura 1.13 - Diagrama de causa-efeito para uma operação de medição de volumes. Adaptado de [58].

medições de volumes, considerando os efeitos da expansão térmica dos fluídos a medir, tolerância do material volumétrico e repetibilidade da medição.

$$u_c(V) = \sqrt{(u_V^{\text{cal}})^2 + (u_V^{\text{rep}})^2 + (u_V^T)^2} \quad (1.34)$$

$$u_V^T = \frac{V \cdot \Delta T \cdot E_T}{1,96} \quad \text{onde } \Delta T = |T_{\text{ref}} - T_{\text{amb}}| \quad (1.35)$$

$$u_V^{\text{cal}} = \frac{\text{Tolerância}}{\sqrt{3}} \quad (1.36)$$

A contribuição da incerteza devido à repetibilidade ( $u_V^{\text{rep}}$ ), patente nas expressões (1.33) e (1.34) pode ser estimada pelo desvio padrão de várias medições sucessivas (ex.: 10) efetuadas em condições de precisão de repetibilidade.

As equações (1.37) e (1.38) descrevem a mensuranda e a incerteza, respetivamente, de uma operação de diluição volumétrica ( $F_{\text{dil}}$ ) [58].

$$F_{\text{dil}}^{-1} = \frac{V_i}{V_f} \quad (1.37)$$

$$u_c(F_{\text{dil}}^{-1}) = F_{\text{dil}}^{-1} \sqrt{\frac{(u_{V_i}^{\text{cal}})^2 + (u_{V_i}^{\text{rep}})^2}{V_i^2} + \frac{(u_{V_f}^{\text{cal}})^2 + (u_{V_f}^{\text{rep}})^2}{V_f^2}} \quad (1.38)$$

O termo da temperatura é geralmente desprezável, uma vez que as diluições ( $F_{dil}$ ) consistem em duas medições sucessivas onde  $\Delta T \approx 0$  entre medições (Figura 1.14).

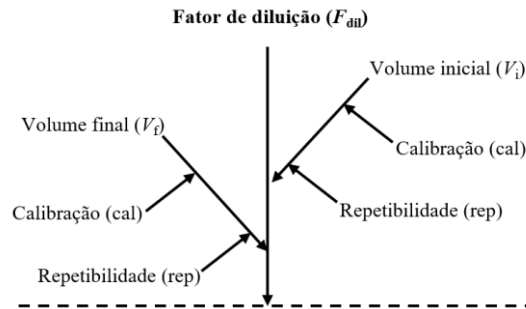


Figura 1.14 - Diagrama de causa-efeito numa operação de diluição volumétrica. Adaptado de [58].

A contribuição percentual [ $Cnt(x_i)$ ] de um determinado componente ( $x_i$ ) para a incerteza combinada [ $u_c(y)$ ] é dada pela razão expressa na equação (1.39).

$$Cnt(x_i) = \frac{u_i^2(x)}{u_c^2(y)} \cdot 100 \quad (1.39)$$

### 1.4.3 Incerteza das concentrações iónicas em PM<sub>2.5</sub>

O guia da Eurachem [54] aponta 5 passos para apresentar resultados com a sua incerteza que são: 1) a especificação da mensuranda, 2) a identificação das fontes de incerteza de cada passo analítico; 3) o cálculo das incertezas padrão para cada fonte identificada; 4) o cálculo da incerteza padrão combinada; 5) o cálculo da incerteza expandida.

#### 1.4.3.1 Definição da mensuranda

A concentração de iões contidos na matéria particulada (depositada em filtros de PTFE) num volume de ar conhecido, é dada pela equação (1.40).

$$C_{i\grave{a}o;Ar} = \frac{m_{i\grave{a}o}}{V_{ar}} \quad (1.40)$$

A massa de cada ião ( $m_{i\grave{a}o}$ ) é determinada através da medição da sua concentração ( $C_{i\grave{a}o;CI}$ ), determinada por CI, num volume de extrato conhecido ( $V_1$ ) sendo que este é diluído, se necessário, pela adição de uma alíquota de  $V_1$  ( $V_2$ ) a um volume de água ( $V_3$ ), sendo que o fator de diluição ( $F_{dil,OR}$ ) é dado por  $[(V_2+V_3)/V_2]$ . Por fim ( $V_{ar}$ ), corresponde ao volume de ar a que o filtro foi exposto, para efeitos de recolha de PM<sub>2.5</sub> [59,60].

### 1.4.3.2 Identificação e cálculo das incertezas padrão e expandida

A partir da expressão da mensuranda, é possível identificar as fontes de incerteza com base no diagrama de causa-efeito da Figura 1.15.

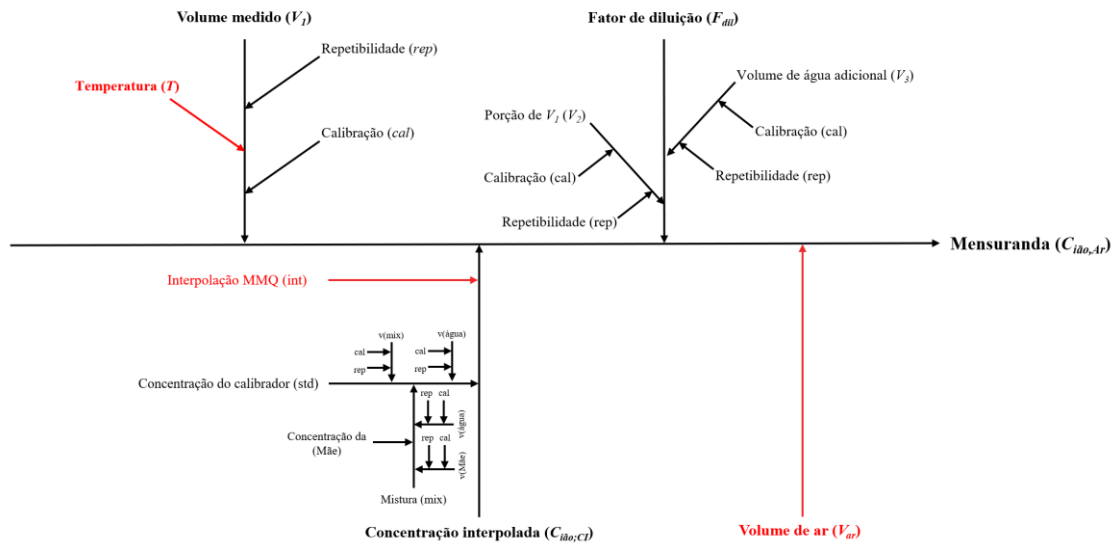


Figura 1.15 - Diagrama de causa-efeito para identificação de fontes de incerteza na determinação de  $C_{\text{íão,Ar}}$ . Adaptado de [59,60].

A incerteza padrão do volume de ar amostrado ( $V_{\text{ar}}$ ) (determinado a partir de uma estimativa do tipo B com base nos certificados do instrumento), do volume ( $V_1$ ), do fator de diluição ( $F_{\text{dil}}$ ), e concentração interpolada ( $C_{\text{íão,CI}}$  e  $u_{\text{int}}$ ) são dadas pelas expressões (1.41), (1.42), (1.43) e (1.44) respectivamente, cuja notação está expressa na Figura 1.15 [59,60]:

$$u(V_1) = \sqrt{(u_{V_1}^{\text{cal}})^2 + (u_{V_1}^{\text{rep}})^2 + (u_{V_1}^T)^2} \quad (1.41)$$

$$u(F_{\text{dil}}) = \sqrt{\left(-\frac{V_3}{V_2}\right)^2 \cdot \frac{(u_{V_2}^{\text{cal}})^2 + (u_{V_2}^{\text{rep}})^2}{V_2^2} + \left(\frac{1}{V_2}\right)^2 \cdot \frac{(u_{V_3}^{\text{cal}})^2 + (u_{V_3}^{\text{rep}})^2}{V_3^2}} \quad (1.42)$$

$$u(\text{int}) \cong s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{\text{cal}=1}^{n_{\text{cal}}} p_{\text{cal}}} + \frac{1}{q} + \frac{(\overline{y_{\text{amt}}} - \bar{y})^2}{m^2 \cdot \sum_{\text{cal}=1}^{n_{\text{cal}}} \sum_{i=1}^{n_i} (x_{\text{cal},i} - \bar{x})^2}} \quad (1.43)$$

$$u(C_{\text{íão,CI}}) = C_{\text{íão,CI}} \cdot \sqrt{[u'(\text{int})]^2 + [u'(F_{\text{dil}_1})]^2 + [u'(F_{\text{dil}_2})]^2 + [u'(m\tilde{a}e)]^2} \quad (1.44)$$

onde  $s_{y/x}$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $\overline{y_{\text{amt}}}$ ,  $\bar{y}$ ,  $x_{\text{cal},i}$ ,  $\bar{x}$  e  $u(m\tilde{a}e)$  representam o desvio padrão residual da reta de calibração, o declive da reta, o número de leituras replicadas de cada calibrador (solução padrão de concentração conhecida) usado no traçado da reta, o número de leituras replicadas para determinar o teor da amostra, o valor médio das ( $q$ ) leituras de cada amostra, o valor médio das ( $p$ ) leituras de cada padrão, a concentração de cada calibrador ( $x_{\text{cal},i}$ ), a média da concentração dos calibradores e a incerteza padrão associada à concentração dos padrões utilizados na preparação dos calibradores.

A incerteza padrão combinada da mensuranda é então dada pela equação (1.45) [59,60].

$$u_c(C_{i\ddot{a}o;Ar}) = C_{i\ddot{a}o;Ar} \cdot \sqrt{[u'(V_{ar})]^2 + [u'(V_1)]^2 + [u'(F_{dil})]^2 + [u'(C_{i\ddot{a}o;Cl})]^2} \quad (1.45)$$

A incerteza combinada expandida, é dada pelo produto da incerteza combinada padrão por um fator de expansão  $k$  - equação (1.46). Geralmente assume-se que  $k = 2$ , para um intervalo de confiança de 95%, algo que implica que o número de graus de liberdade efetivos seja elevado [57].

$$U_c = u_c \cdot k \quad (1.46)$$

#### 1.4.4 Validação do método de CI para determinação da mensuranda

A determinação da concentração de iões por CI é uma técnica que obedece à lei de Lambert-Beer, na medida em que a intensidade do sinal instrumental é diretamente proporcional à concentração de analito presente na amostra. A concentração de analito numa amostra é determinada através da interpolação do sinal instrumental numa curva de calibração. Outro processo importante durante a validação dos métodos analíticos é a determinação dos parâmetros de desempenho analítico, tais como limites de deteção e quantificação (LD e LQ, respetivamente), precisão e exatidão do método. Os subcapítulos seguintes dedicam-se a estes tópicos que são importantes no âmbito deste trabalho.

##### 1.4.4.1 Regressão linear pelo MMQ não ponderado

O método dos mínimos quadrados (MMQ) não ponderado procura definir a reta que melhor se ajusta a um conjunto de pontos  $(x,y)$ , ao minimizar o erro, exclusivamente no eixo das ordenadas. O método produz uma reta definida por um polinómio de primeiro grau, que permite interpolar (e não extrapolar) a concentração de analito através de uma regressão linear, com base em concentrações conhecidas de analito que produzem uma determinada resposta instrumental, sendo que cada abcissa (neste caso a concentração) tem o mesmo coeficiente de ponderação, ao contrário do método de regressão ponderado. A aplicação correta deste método implica a verificação do cumprimento de algumas suposições que são [60,61]: (1) a homocedasticidade do sinal instrumental ao longo da gama de trabalho (2) a linearidade da resposta instrumental em função da concentração de analito e (3) a incerteza associada à preparação dos calibradores deve ser desprezável face à incerteza associada à resposta instrumental.

O primeiro pressuposto (1) é verificado por meio de uma ANOVA, sendo que a hipótese nula ( $h_0$ ) é definida por: “a variância ( $\sigma^2$ ) da resposta instrumental é igual para todas as concentrações de calibradores utilizadas no traçado da reta de calibração, medidas em condições de repetibilidade”. Caso os dados não se ajustem a uma distribuição normal, recorre-se ao teste de *Levene* em alternativa, de forma a confirmar a homocedasticidade. A linearidade (2) é verificada através de uma ANOVA-LOF (*lack of fit*) cuja hipótese nula ( $h_0$ ) é: “a dispersão da média dos sinais medidos a cada concentração, face ao sinal instrumental interpolado para a concentração convencionada como “verdadeira” é estatisticamente igual à dispersão agrupada das medidas repetidas a cada nível de concentração em torno das suas médias respetivas.”. Caso se aceite  $h_0$ , os dados ajustam-se a um modelo de regressão linear. Por fim, o último pressuposto (3) é verificado através da comparação da incerteza padrão combinada mais alta da razão da concentração de um par de calibradores com o desvio padrão relativo de medições repetidas desse mesmo par de calibradores, em condições de precisão de repetibilidade, sendo que essa incerteza deverá ser igual ou menor a 20% do desvio padrão relativo mencionado. Os cálculos para a verificação destes pressupostos com base em dados experimentais são bastante extensos, pelo que as equações envolvidas podem ser consultadas na literatura [61]. Silva, em 2016, disponibilizou uma folha de cálculo, num artigo [61], para auxílio destes cálculos. A Figura 1.16 demonstra visualmente a diferença entre duas retas, por meios de modelação de sinal instrumental, onde se confirmam e onde se violam os pressupostos previamente descritos, com a seguinte legenda: A) regressão linear que se ajusta ao MMQ por verificar todos os pressupostos; B) regressão linear cujo sinal instrumental é heterocedástico ao longo gama da trabalho - violação do pressuposto 1; C) Modelo teórico que descreve a relação entre a concentração de analito e a resposta instrumental; D) regressão não linear – violação do pressuposto 2; E) incerteza significativa associada à preparação dos calibradores face à resposta instrumental.

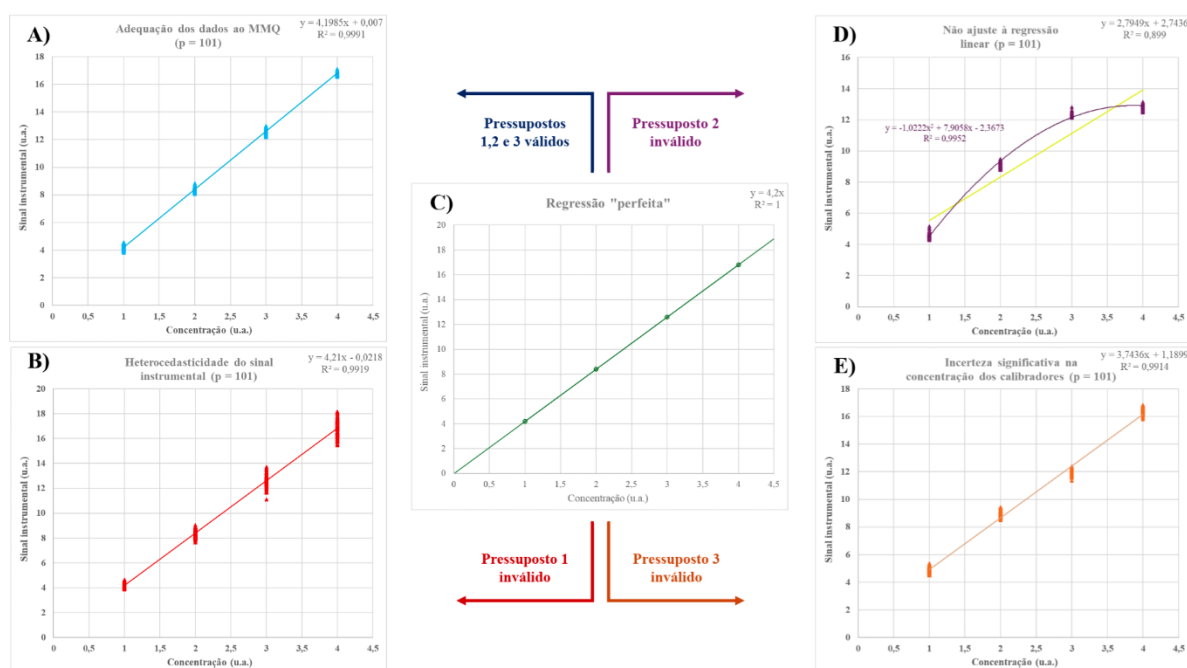


Figura 1.16 – Visualização dos pressupostos do método dos mínimos quadrados. (u.a. – unidade arbitrária)

#### 1.4.4.2 Parâmetros de desempenho dos métodos analíticos

Para além dos pressupostos do MMQ, também é necessário definir critérios de desempenho do método analítico para averiguar em que condições é que se produzem resultados válidos através da sua aplicação. Desta forma, começa-se pela gama de trabalho, que é delimitada pelo intervalo de

concentrações definido pelos calibradores mais e menos concentrados e dentro do qual, se pode interpolar a concentração de analito com base no sinal instrumental. Caso a concentração, calculada com base na curva de calibração, seja mais alta ou mais baixa do que a dos calibradores nas extremidades da reta, o resultado não se deve considerar como válido, pois não se estudou o comportamento da resposta instrumental para valores mais altos ou baixos de concentração, do que aqueles estudados durante a regressão. Os calibradores devem ter concentrações que sejam equidistantes (ex.: calibradores 1 a 4 [10; 20; 30; 40] e não [9; 12; 27; 36]) [61].

A avaliação dos métodos quanto à sua precisão é outro aspeto crucial no processo de validação, sendo definido um desvio padrão agrupado ( $s_{\text{pool}}$ ), dos desvios padrão das ( $n_i$ ) medições repetidas de um determinado objeto ( $s_i$ ), que é expresso pela equação (1.47) [62].

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^j (n_i - 1)}} \quad (1.47)$$

A partir desta dispersão de valores é possível definir uma amplitude crítica de aceitabilidade ( $CR_{95\%,n}$ ) de ( $n$ ) medições repetidas em contexto de rotina, através da equação (1.48), onde  $f(n)$  é um fator crítico tabelado que foi convencionado na norma ISO 5725-6:1992 [63]. Caso a equação (1.49), onde  $x_{\text{max}}$  e  $x_{\text{min}}$  representam o valor e máximo e mínimo das  $n$  medições repetidas que se pretendem avaliar enquanto à sua precisão, seja uma proposição verdadeira, então as análises de rotina num determinado dia foram realizadas em condições de precisão aceitáveis [63].

$$C_{95\%,n} = s_{\text{pool}} \cdot f(n) \quad (1.48)$$

$$C_{95\%,n} \geq |x_{\text{max}} - x_{\text{min}}|_n \quad (1.49)$$

O limite de deteção (LD) corresponde à menor concentração de analito detetável de forma confiável por um método analítico. De forma análoga, o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de analito que se pode medir com níveis de precisão e quantificação aceitáveis [64]. As equações (1.50) e (1.51) definem estes valores em função do desvio padrão residual ( $s_{y/x}$ ) da curva de calibração e de um fator de correção ( $F_{\text{corr}}$ ) com base nas incertezas da determinação do declive ( $m$ ) e da ordenada na origem da reta, algo definido na literatura [61]. Esta definição parte do pressuposto de que o sinal instrumental é descrito por uma distribuição gaussiana cuja variância se mantém constante (homocedasticidade) ao longo da gama de trabalho.

$$LD = 3,29 \cdot s_{y/x} \cdot m^{-1} \cdot F_{\text{corr}} \quad (1.50)$$

$$LQ = 10 \cdot s_{y/x} \cdot m^{-1} \cdot F_{\text{corr}} \quad (1.51)$$

O valor de  $s_{y/x}$  pode ser substituído pelo desvio padrão da medição de vários brancos ( $s_B$ ) em condições de precisão de repetibilidade, quando a condição da normalidade for violada e/ou sempre que o método analítico o permita (ex.: espectroscopia UV/Vis), algo que não é o caso da cromatografia, uma vez que a injeção de branco não produz um pico fiável que seja verdadeiramente atribuível à presença de analito [61]. A Figura 1.19 ilustra a relação estatística entre sinais de um branco, o LD e LQ.

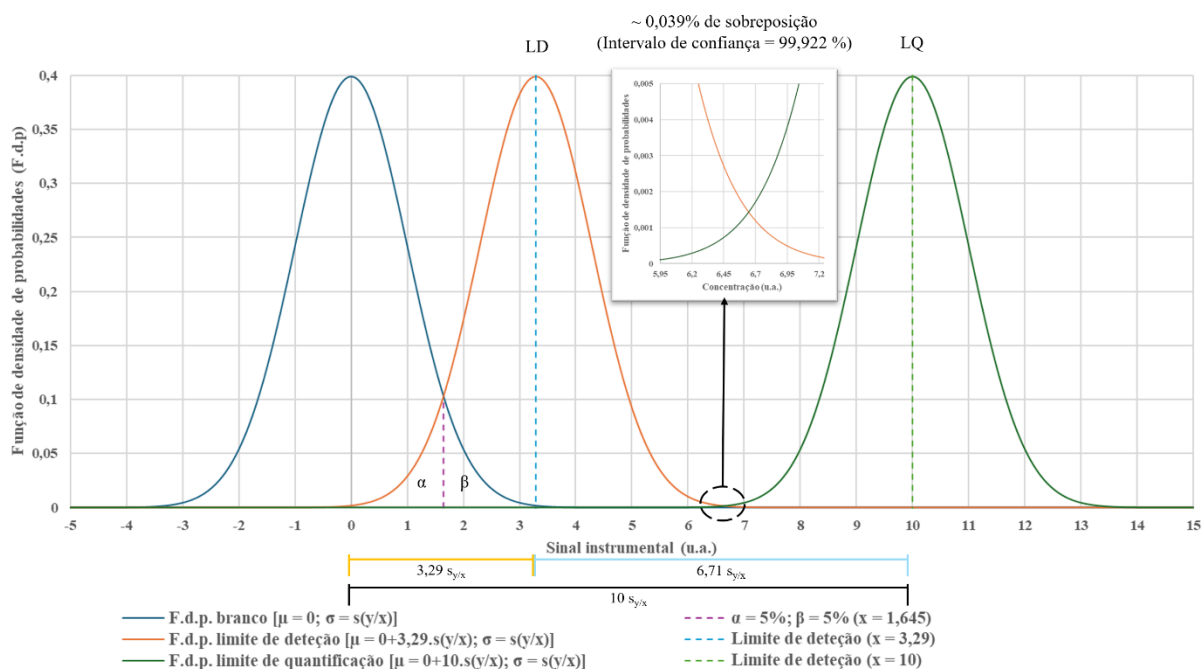


Figura 1.17 - Representação estatística da relação do sinal instrumental para o branco, para o Limite de Detecção (LD) e para o Limite de Quantificação (LQ). Note que  $s_{y/x} = 1$

A função de densidade de probabilidades (F.d.p.) a azul representa a distribuição do sinal instrumental na ausência de analito e a F.d.p. laranja representa essa mesma distribuição quando o analito se encontra presente em concentração igual a LD. O facto de a distância entre estas distribuições ser 3,29 desvios padrão, implica que existe 5% de probabilidade de se considerar a existência de analito, quando na realidade ele não existe (falso positivo, designado por  $\alpha$  na figura) e 5% de probabilidade de se concluir que este não existe quando se encontra presente (falso negativo, designado por  $\beta$  na figura). É comum o arredondamento deste valor para 3 o que causa o aumento ligeiro de  $\alpha$  e  $\beta$  para 6,7%, mas que na prática, têm o mesmo significado: o analito, provavelmente, está presente na amostra.

O LQ, representado pela F.d.p. verde, encontra-se a 10 desvios padrão de distância do branco e a 6,71 desvios padrão da F.d.p. do sinal do limite de detecção o que implica a probabilidade quase nula (0,039%) de se confundir um sinal quantificável com um sinal não quantificável [65], sendo que o sinal instrumental é constituído, no mínimo, por 90% de sinal atribuível à presença de analito e 10% de sinal atribuível ao ruído do método analítico (repare que  $s_{y/x} = 1$  na Figura 1.17).

## 1.5 Identificação de fontes poluidoras

### 1.5.1 Razão interior:exterior e inferência estatística

Os dados obtidos por CI podem revelar alguns aspetos importantes sobre as amostras em estudo. É boa prática analisar o rácio entre as concentrações mássicas de PM recolhidas no interior e no exterior ( $R_{I:E}$ ), algo que revela a influência da poluição exterior sobre os níveis de poluição no interior por matéria particulada (ou outros poluentes), como definido na equação (1.52).

$$R_{I:E} = \frac{[Poluente]_{interior}}{[Poluente]_{exterior}} \quad (1.52)$$

De forma genérica, se esta razão for superior à unidade, sugere a existência de fonte(s) interior(es); caso se aproxime da unidade, sugere que o poluente é, maioritariamente, oriundo do exterior. Se for inferior à unidade, significa que a concentração interior é mais baixa do que a exterior; este cenário ocorre tipicamente na ausência de fontes interiores, quando a penetração do ar exterior é atenuada pela envolvente do edifício ou quando predominam fenómenos de remoção (ex.: deposição ou filtração) no ambiente interior.

O cálculo das associações de Spearman (desde que sejam estatisticamente significativas) entre os vários componentes que constituem a matéria particulada pode apontar para fontes específicas (ex.: queima de biomassa pela associação entre  $K^+$ , carbono negro e levoglucosano [66]), pois considera-se que poluentes significativamente correlacionados de forma positiva foram provavelmente emitidos pela mesma fonte. A aplicação de testes de hipóteses, tais como o teste de Mann-Whitney, permite aferir se as diferenças entre as concentrações interior e exterior para um determinado poluente são, significativas. A aplicação destes testes implica uma escolha criteriosa dos mesmos, de forma a responder a perguntas muito específicas sobre as amostras em estudo.

### 1.5.2 Modelos no recetor

Os métodos de inferência estatística previamente mencionados, permitem testar hipóteses específicas, enquanto os métodos com base em modelos no recetor (Figura 1.18) permitem a identificação de fontes de emissão e estimar as respetivas contribuições para as concentrações medidas num determinado local (recetor). O modelo CMB (*Chemical Mass Balance*) permite a comparação direta entre o perfil químico da amostra num local recetor com os perfis de fontes poluidoras (*a priori*) e parte do princípio que a composição química da amostra é uma combinação linear das composições químicas das fontes emissoras conhecidas [67]. Existem outros modelos que não exigem conhecimentos sobre as fontes poluidoras existentes. A análise de componentes principais (PCA) e a factorização matricial positiva (PMF) são exemplos que consistem na decomposição da matriz de dados do recetor em conjuntos de números cuja interpretação, com base no conhecimento genérico de várias fontes, permite a identificação do tipo de fonte poluidora [67].

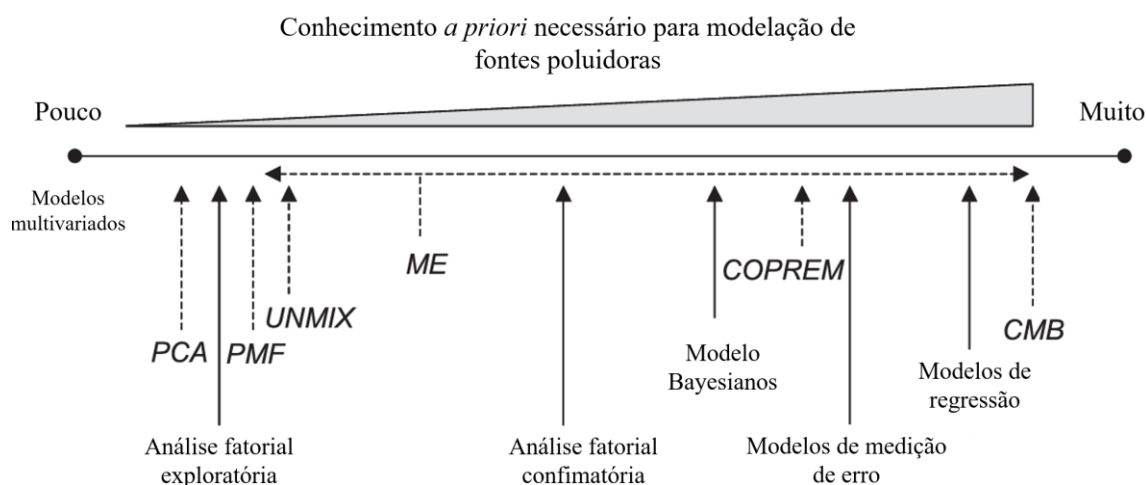


Figura 1.18 - Tipos de modelos no recetor para identificação de fontes poluidoras com base na constituição química da PM recolhida num local recetor. PCA: Análise de Componentes Principais; PMF: Factorização Matricial Positiva; UNMIX: Modelo de separação de fontes (UNMIX); ME: Motor Multilinear (Multilinear Engine); COPREM: Modelo de Recetor Físico Restrito; CMB: Balanço de Massa Química. [67]

### 1.5.2.1 Análise de componentes principais

O modelo cuja aplicação é mais simples (e o que mais se adequa ao número de variáveis em estudo na presente dissertação) é a análise de componentes principais (ACP ou PCA em inglês) que consiste na transformação de muitas variáveis (ex.: cada espécie iônica, potencial oxidativo, etc.) em novas variáveis que não estão relacionadas entre si – os componentes principais.

Cada componente é um eixo num referencial ortogonal e a correlação entre as variáveis originais e os componentes retidos é quantificada pelos “*loading scores*”. O significado que se dá a um determinado componente é função destas pontuações; através da sua análise, procura-se que cada componente represente uma variável latente, que no contexto deste trabalho, corresponde à identificação de fontes poluidoras.

Cada componente explica uma percentagem da variância observada nos dados sendo que se devem reter apenas os componentes que explicam a maioria da dispersão observada (80% ou 90%). A partir desta seleção criteriosa de componentes, produzem-se novas visualizações dos dados originais com várias (frequentemente dezenas) de dimensões, num espaço de 2 ou 3 dimensões, facilitando assim a interpretação dos padrões existentes nos dados originais.

A análise de componentes principais requer a verificação de alguns pressupostos de forma a garantir a validade do modelo, que são: (1) teste de esfericidade de Bartlett, que indica se a matriz de correlações é significativamente diferente da matriz identidade (onde as variáveis não estão relacionadas entre si), ou seja, indica se existem correlações significativas entre variáveis [68]; (2) o teste de Kaisen-Meyer-Olkin (KMO) permite aferir se os dados se adequam à análise por PCA. A estatística de teste (KMO) varia entre 0 e 1, onde um valor inferior a 0,5 significa que a correlação observada entre duas variáveis é pouco partilhada com as restantes variáveis em estudo. Valores superiores a 0,5 sinalizam que a correlação entre um par de variáveis é partilhada por outras variáveis, pelo que estas serão passíveis de serem agrupadas em componentes. Quanto maior for o valor da estatística de teste de KMO, maior será a probabilidade de obter um PCA com um número reduzido de componentes que contêm a maioria das variáveis em estudo [68]; (3) as comunalidades de cada variável quantificam que percentagem de variância observada dessa variável é retida pelos componentes extraídos na análise. Um valor de 50% é aceitável desde que se possua um tamanho amostral adequado ( $N \geq 100$ ) e um número de componentes retidos baixo [68].

## 2 - Materiais, reagentes e métodos

### 2.1 Amostragem de matéria particulada

A matéria particulada foi recolhida no âmbito do projeto *Hypnosair*, tendo a amostragem sido feita em 30 habitações distintas, maioritariamente localizadas na área metropolitana de Lisboa (AML) (Figura 2.1).

As amostragens foram realizadas durante o período de sono, tanto no interior (dentro do quarto onde pernoitaram os participantes do estudo) como no exterior da habitação, sendo que os filtros acumularam partículas entre 2 a 4 noites em função da habitação amostrada. Deste procedimento de amostragem, resultaram 97 filtros com  $PM_{2.5}$ , dos quais 93 puderam ser analisados, sendo que uma metade de cada filtro de PTFE foi analisada por CI e a outra foi utilizada em análises de outros parâmetros, não relacionadas com esta dissertação (ex.: análise elementar).

O equipamento utilizado na recolha das  $PM_{2.5}$  no interior e no exterior foram o FI5001 Silent Sequential Air Sampler (FAI instruments, Itália) e o MVS6 (Sven Leckel, Alemanha), respetivamente.

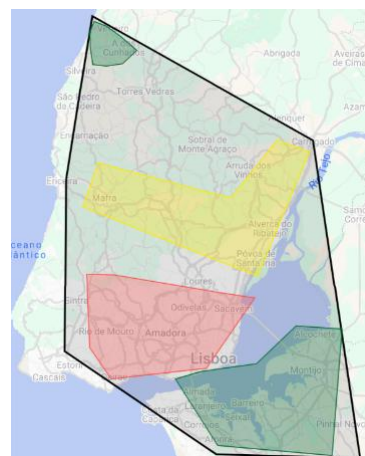


Figura 2.1 - Área geográfica onde se localizam os locais de amostragem delimitada pelo polígono preto. Densidade numérica dos locais de amostragem codificada por cores, onde o mínimo e o máximo da escala são o verde e o vermelho, respetivamente.

### 2.2 Determinação das concentrações de iões por CI

Numa primeira fase do trabalho, procurou-se efetuar a validação do método analítico no cromatógrafo iónico da FCUL, com base em metodologias utilizadas em trabalhos anteriores [69]. Para o efeito, prepararam-se 4 calibradores para os catiões, que foram injetados 10 vezes em condições de precisão de repetibilidade, de forma a validar a reta de calibração com base nos pressupostos do método dos mínimos quadrados [61]. Este exercício seria necessário uma vez que se pretendia que determinação de catiões passasse a ser feita no cromatógrafo dedicado aos aniões (sem supressão de eluente para catiões). No entanto, verificou-se que os cromatogramas obtidos tinham demasiado ruído e não permitiam uma quantificação fidedigna dos analitos, pelo que se tornou necessário recorrer a um serviço externo (prestado pelo CESAM, Universidade de Aveiro) de forma a caracterizar os filtros em tempo útil, uma vez que todas as tentativas de otimização do equipamento da FCUL testadas experimentalmente (fluxo volumétrico, tamanho do *loop*, etc.), no decurso de vários meses, falharam.

#### 2.2.1 Procedimento de extração e análise

As análises foram realizadas na Universidade de Aveiro, de acordo com um método validado com base na literatura [70]. O procedimento de extração consistiu na imersão de cada meio filtro em 6 mL de água ultrapura do tipo-I [71], dentro de um recipiente inerte fechado. Cada contentor foi introduzido num banho de ultrassons onde foi sonicado durante 30 minutos (15 + 15 minutos). Os extratos aquosos foram filtrados através do uso de um filtro de seringa com membrana interior ( $\varnothing = 13\text{mm}$ ; poro de  $0,2\ \mu\text{m}$ ; PVDF). Caso as amostras possuíssem um teor iónico superior ao da gama de trabalho validada, procedia-se à sua diluição ( $F_{\text{dil,OR}}$ ), injetando-se esse extrato diluído.

A determinação do teor em catiões foi realizada com uma coluna DIONEX IonPac CS16 (250x3 mm), termostaticada a 30 °C, com um eluente composto por uma solução aquosa de ácido metanosulfônico (20 mM) em condições de eluição isocráticas, a um fluxo volumétrico de 0,36 mL/min, utilizando-se um *loop* de 10 µL acoplado a um auto-amostrador DIONEX AS-AP. Utilizou-se um supressor de sinal eletroquímico (CDRS 600 de catiões de  $\varnothing = 2\text{mm}$ ) acoplado a um detetor de condutividade. Foi testada a presença dos iões lítio ( $\text{Li}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) através da comparação do tempo de retenção dos picos das amostras com o tempo de retenção dos picos de um padrão puro conhecido. Um procedimento semelhante para os aniões permitiu, identificar o fluoreto ( $\text{F}^-$ ), o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), o brometo ( $\text{Br}^-$ ), o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), utilizando-se uma coluna AS14 (250x4 mm) da ThermoFisher® para o processo de separação. O eluente utilizado foi uma solução aquosa de carbonatos, composta por 2,2 mM de carbonato de sódio e 2,8 mM de hidrogenocarbonato de sódio em condições de eluição isocráticas, a um fluxo volumétrico de 2,0 mL/min. Foi utilizado um detetor de condutividade com supressão química –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 mM a 2 mL/min (AMMS-300). Ambas as colunas cromatográficas foram ligadas em série com as suas pré-colunas respetivas, recomendadas pelo fabricante. A quantificação dos iões identificados em cada amostra foi obtida através da interpolação do sinal instrumental numa reta de calibração, obtendo-se a concentração dos iões no extrato aquoso analisado.

## 2.2.2 Validação do método cromatográfico

Os calibradores foram preparados através de diluições sucessivas de acordo com os esquemas na Figura 2.2 e Figura 2.3 pelas investigadoras da Universidade de Aveiro. Note-se que os 100 mL da mistura incluem a adição de água para perfazer o volume total.

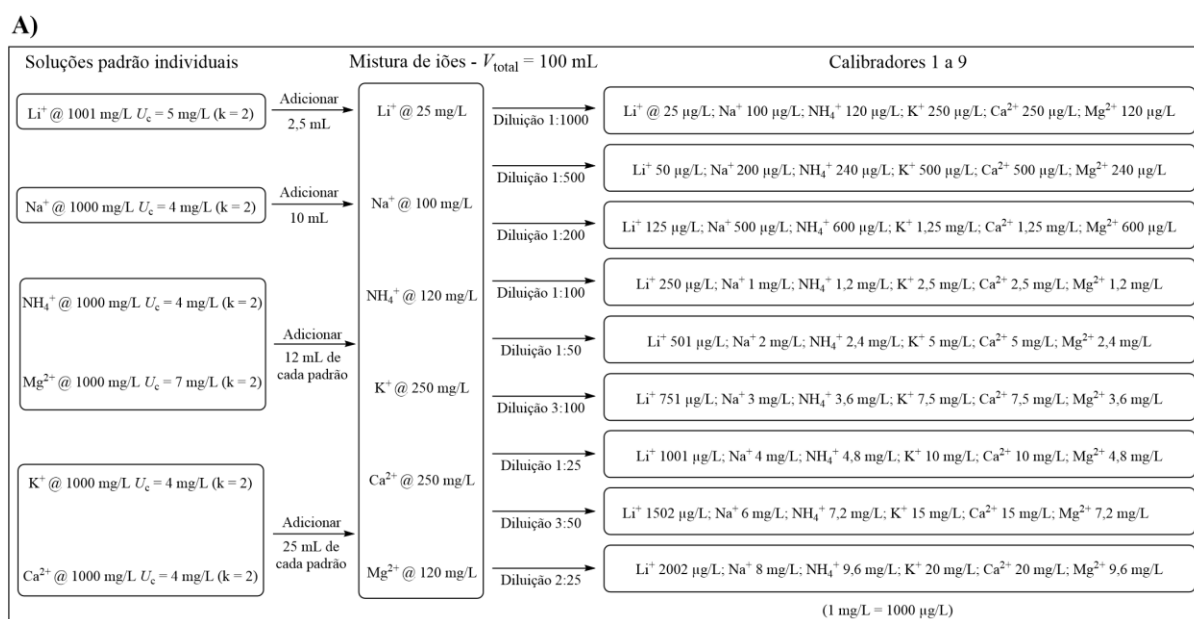


Figura 2.2 - Esquema descritivo da preparação dos calibradores mistos, a partir de soluções mãe de catiões.

B)

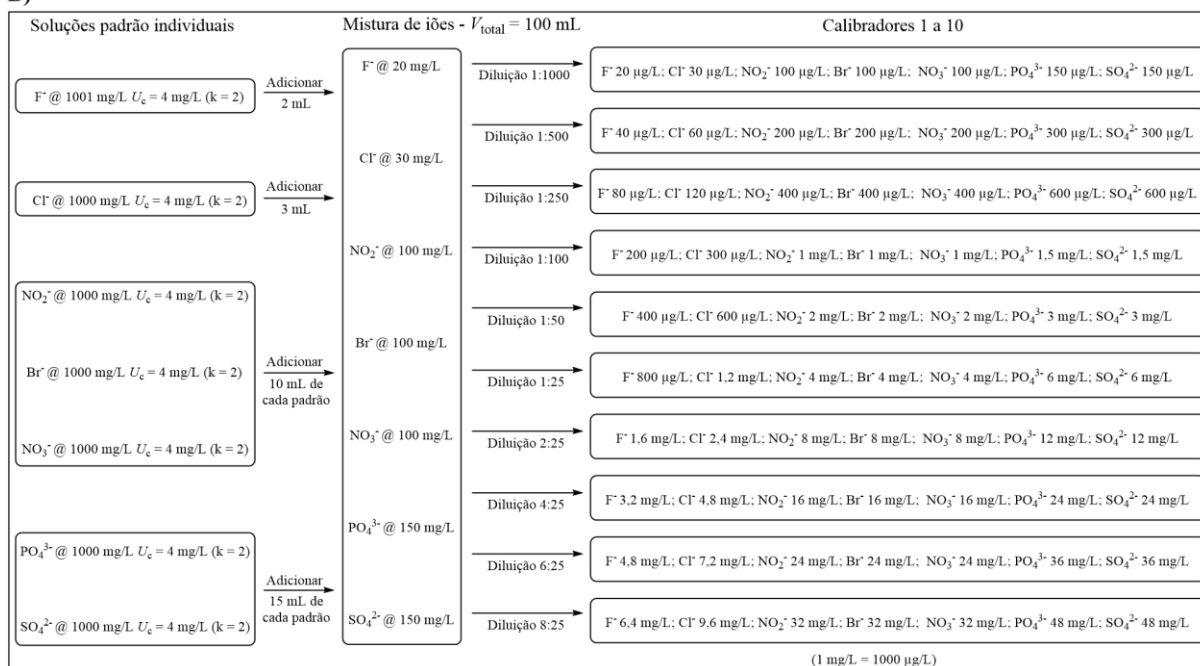


Figura 2.3 - Esquema descritivo da preparação dos calibradores mistos, a partir de soluções mãe de aniões.

Foram disponibilizados dados referentes aos limites de detecção, e por extrapolação determinaram-se os limites de quantificação para cada íão, uma vez que a sua relação é conhecida {equações (1.50) e (1.51) – 3,29 arredondado para 3,0 de acordo com Domingos *et al.* [70]}. A Tabela 2.1 lista os limites para a concentração de íão detetável por CI.

Tabela 2.1 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), do método cromatográfico para os íões analisados.

Aniões			Catiões		
Íão	LD - µg/L	LQ - µg/L	Íão	LD - µg/L	LQ - µg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	210	700	Li <sup>+</sup>	19	64
Cl <sup>-</sup>	201	670	Na <sup>+</sup>	388	1293
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	131	436	K <sup>+</sup>	156	520
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	211	703	Mg <sup>2+</sup>	113	378
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	303	1011	Ca <sup>2+</sup>	320	1068
F <sup>-</sup>	243	810	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	685	2283
Br <sup>-</sup>	124	412			

Não foram disponibilizados dados referentes às retas de calibração, pelo que não foi possível determinar a incerteza estatística associada à interpolação [ $u(\text{int})$ ] no âmbito da determinação da concentração de cada íão presente nos extratos analisados por CI.

## 2.3 Outros parâmetros

Para além das concentrações iónicas, no âmbito do projeto *Hypnosair*, também foram determinadas as concentrações de carbono negro e o potencial oxidativo da matéria particulada ( $PM_{2.5}$ ), em análises realizadas por terceiros, e cujos resultados se incluem na presente dissertação para efeitos de aprofundamento da discussão de resultados e conclusões que é possível retirar relativamente às concentrações iónicas.

O carbono negro foi determinado recorrendo a um Multi-wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI, ANSTO) [72], com base nos filtros de PTFE analisados.

O potencial oxidativo foi determinado pelo método do ditiotretol ( $OP^{DTT}$ ), com base em filtros de quartzo amostrados em simultâneo.

## 2.4 Análise e tratamento de dados

Os dados foram validados e tratados com recurso aos softwares *Microsoft Excel* e ao *Social Package for Social Sciences* (SPSS) V26 da IBM. A massa de cada espécie iónica presente em toda a matéria particulada recolhida em cada filtro é dada pela equação (2.1), onde é necessário efetuar uma correção porque foram analisadas metades de filtros [a área do filtro inteiro ( $A_{tot}$ ) é o dobro da área do filtro utilizado no procedimento de extração ( $A_{ext}$ )]. A concentração do ião no ar ( $C_{ião;Ar}$ ) é dada pela equação (1.40), onde  $F_{dil,OR}$  é o fator de diluição, resultante do processo de diluição aplicado aos extratos, cuja concentração se encontrava acima da gama de trabalho validada.

$$m_{ião} = \frac{C_{ião;Cl} \cdot V_1 \cdot F_{dil,OR} \cdot A_{tot}}{A_{ext}} \quad (2.1)$$

## 2.5 Créditos na obtenção de resultados

É importante realçar que devido a problemas com o cromatógrafo da FCUL, as análises de iões não foram realizadas pelo estudante, mas sim pelas investigadoras Estela Vicente e Isabella Charres, do grupo da Professora Doutora Célia Alves, do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM), da Universidade de Aveiro.

A amostragem foi realizada pelos investigadores do projeto *Hypnosair*, Sergio Mendez, Carla Gamelas, Joana Lage e Nuno Canha. As determinações de carbono negro foram realizadas por Carla Gamelas e Sergio Mendez. As determinações de potencial oxidativo foram realizadas por Sara Gonçalves, sob orientação de Carla Gamelas e Nuno Canha.

## 3 - Apresentação e discussão de resultados

### 3.1 Análise geral de resultados

Os resultados obtidos por análise cromatográfica, bem como as suas incertezas analíticas [equações (1.41) a (1.46)], encontram-se patentes na Tabela A.1 e na Tabela A.2, para aniões e catiões respetivamente, no capítulo dos apêndices. Foram detetados com pouca frequência os iões fluoreto ( $N = 6$ ), fosfato ( $N = 3$ ) e lítio ( $N = 1$ ) e não se detetaram os iões nitrito e brometo nos filtros analisados. Estes iões menos comuns não serão considerados na discussão de resultados, uma vez que a robustez dos testes estatísticos empregues é comprometida por um tamanho amostral baixo.

A Figura 3.1 e a Tabela 3.1 representam as concentrações mássicas dos iões ambientalmente relevantes ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) na  $\text{PM}_{2.5}$ , bem como as suas abundâncias relativas no interior e no exterior das habitações. Para além das concentrações iónicas, a matéria particulada também foi caracterizada quanto à concentração de carbono negro e ao seu potencial oxidativo, no âmbito do projeto *Hypnosair* (dados facultados por terceiros), sendo os respetivos resultados incluídos na Figura 3.1 e Tabela 3.1 para efeitos de uma discussão mais aprofundada das concentrações dos iões.

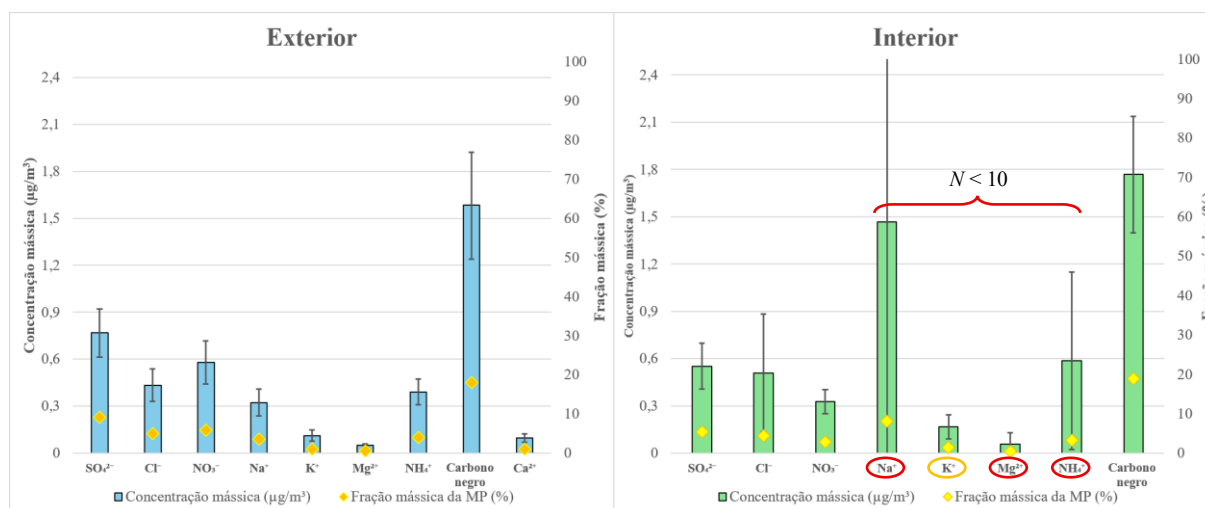


Figura 3.1- Concentrações iónicas e de carbono negro (média e intervalo de confiança de 95%) e frações mássicas da matéria particulada recolhida no interior e no exterior das habitações.

As concentrações exteriores de  $\text{PM}_{2.5}$ , dos iões, cloreto, magnésio, cálcio e de amónio interiores ajustam-se à distribuição normal de acordo com as significâncias listadas na Tabela A.3. Todas as variáveis estudadas, incluindo a enumeração dos iões anteriores, ajustam-se a uma distribuição log-normal, algo demonstrado pela Tabela A.4, com a exceção da concentração de cloreto no interior, que não se ajusta a ambas as distribuições, algo que será discutido mais à frente. A análise visual dos gráficos quantil-quantil (Q-Q) das várias métricas analisadas, revela que as distribuições das variáveis estudadas se alinham com maior proximidade à linha de tendência da distribuição log-normal teórica, do que à linha de tendência da distribuição normal teórica (Figuras A.1 a A.11 – em apêndice), provando que a distribuição log-normal descreve de forma mais fidedigna os dados recolhidos. Estes factos estatísticos vão de encontro com o modelo físico, elaborado por Wayne [74], que explica a log-normalidade da concentração de poluentes atmosféricos.

Tabela 3.1 - Estatísticas descritivas das amostras estudadas: média, intervalo de confiança para a média (95%) e fração mássica de PM<sub>2.5</sub> (%) dos iões e carbono negro. A concentração dos iões e do carbono negro encontram-se expressas em ng/m<sup>3</sup>.

Poluente	Média ± Confiança (95%)		R <sub>I:E</sub>	Fração mássica (%)		#Casos > LD	
	Interior	Exterior		Int	Ext	Int	Ext
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	10,2 ± 2,1	8,96 ± 1,4	1,1			44	47
OP <sup>DTT</sup> (pmol.m <sup>-3</sup> .min <sup>-1</sup> )	276 ± 49	135 ± 30	<b>2,0</b>			44	46
Carbono negro	1768 ± 369	1584 ± 339	1,1	19,0	18,0	44	47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	551 ± 145	769 ± 154	<b>0,7</b>	5,4	9,1	36	47
Cl <sup>-</sup>	509 ± 373	433 ± 104	1,2	4,4	5,0	21	38
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	327 ± 76	580 ± 138	<b>0,6</b>	2,8	5,9	20	47
Na <sup>+</sup>	1465 ± 11644	323 ± 85	4,5	8,2	3,6	<u>2</u>	28
K <sup>+</sup>	168 ± 77	112 ± 35	<b>1,5</b>	1,4	1,0	<u>2</u>	35
Mg <sup>2+</sup>	56 ± 75	52 ± 8	1,1	0,5	0,6	<u>2</u>	32
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	585 ± 563	392 ± 81	1,5	3,3	3,9	<u>4</u>	31
Ca <sup>2+</sup>		98 ± 27			1,0		18

**Notas:**

- Consideraram-se apenas os valores superiores ao LD de cada ião para efeitos de cálculo, sendo que os valores inferiores ao limite de deteção foram substituídos por 50% do LD para a análise PCA.

- Variáveis sublinhadas onde ( $N < 10$ ).

- Razões I:E significativas (teste de Mann-Whitney;  $\alpha = 5\%$ ) assinaladas a **negrito**.

Em média, a fração de iões inorgânicos solúveis e o conteúdo de carbono negro constituem 23,6% e 18,9% da massa de PM<sub>2.5</sub>, respetivamente. Em média o sulfato, o nitrato e o cloreto constituem 7,4%, 5,0% e 4,7 %, respetivamente, da massa da matéria particulada amostrada, enquanto o teor catiónico é dominado pela presença dos iões amónio, potássio, cálcio e magnésio, que contribuem em média com, 3,8%, 1,1%, 0,9% e 0,6%, respetivamente, para a massa de todas as amostras estudadas. Com base nestes resultados, cerca de 57,5% da massa de PM<sub>2.5</sub> não foi caracterizada quanto à sua constituição química.

Um dos indicadores de “envelhecimento” dos aerossóis está relacionado com a diminuição da razão Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> (quando têm origem marinha), que na literatura toma o valor de 1,79 (razão mássica) para a água do mar [73]. Esta razão tem o valor de 1,36 no exterior, o que sugere o “envelhecimento” do aerossol devido à reação entre o NaCl e espécies ácidas (ex.: SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [66,73], resultando na formação de NaNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e depleção de cloreto que se perde na forma de uma espécie volátil, nomeadamente o HCl. A razão mássica Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> toma o valor de 0,12 para a água do mar [73], enquanto nas amostras do exterior analisadas, esta razão tem um valor semelhante de 0,17. Estes valores, bem como a correlação forte e significativa existente entre as concentrações de Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> no exterior ( $r_s = 0,803$ ; valor-p < 0,001; *vide* Tabela A.5 – em apêndice), indiciam a contribuição marinha para a formação destes aerossóis, um fenómeno consistente com o que se observa na literatura sobre aerossóis recolhidos em Portugal [73,74], uma vez que as zonas onde decorreu a amostragem se localizam a menos de 30 km do oceano Atlântico. A correlação positiva entre as concentrações de sulfato e nitrato no exterior ( $r_s = 0,526$ ; valor-p < 0,001; *vide* Tabela A.5) é outro indício de “envelhecimento” do aerossol pelo mecanismo anteriormente mencionado.

Em contrapartida, embora a concentração de cloreto seja semelhante entre o interior e o exterior, detetaram-se menos amostras no interior com cloreto do que no exterior, o que poderá ser indicativo de uma concentração média populacional menor. Uma análise mais detalhada do histograma (Figura 3.2) revela que a distribuição da concentração de cloreto é assimétrica com uma maior concentração de dados nas classes mais baixas, algo indicativo de censura de dados à esquerda [75]. Uma razão por detrás desta observação poderá ser a incapacidade de detetar (e quantificar) o cloreto abaixo dos limites de deteção impostos pelo método cromatográfico [75].

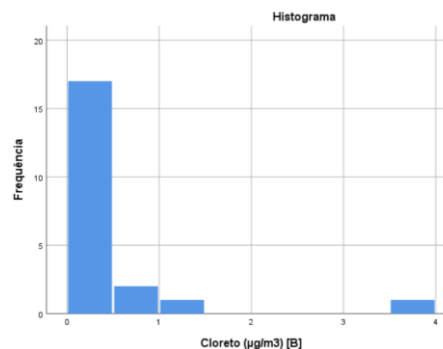


Figura 3.2 - Histograma da concentração de cloreto para as amostras recolhidas no interior.

A correlação forte entre as concentrações de sulfato e amónio no exterior ( $r_s = 0,699$ , valor- $p < 0,001$ ; *vide* Tabela A.5) sugere a formação de aerossol secundário. A correlação significativa entre as concentrações de nitrato e carbono negro no exterior ( $r_s = 0,413$ , valor- $p = 0,004$ ; *vide* Tabela A.5) sugere que uma outra fonte seja o tráfego automóvel (emissões de escape) [66].

A observação dos valores das razões I:E fornece informação útil sobre se o poluente é proveniente do exterior por infiltração, ou se é emitido por fonte específica do interior. O sulfato e o nitrato apresentam valores de razão I:E inferiores a 1 ( $R_{I:E} = 0,7$  e  $0,6$  respetivamente), com diferença significativa entre as concentrações interiores e exteriores (valor- $p = 0,030$  e  $0,025$ , respetivamente; *vide* Tabela A.6 – em apêndice), o que aponta para que estes poluentes sejam maioritariamente provenientes no exterior e surjam no interior por infiltração. Este resultado está em linha com a literatura que indica que as concentrações de sulfato e nitrato são tipicamente mais elevadas no exterior do que no interior das habitações [74,76].

As concentrações de  $PM_{2,5}$  e de carbono negro no interior e no exterior não são significativamente diferentes (valor- $p > 0,05$ ; *vide* Tabela A.6), apresentando valores de razão I:E próximos da unidade ( $R_{I:E} = 1,1$ , em ambos os casos; *vide* Tabela 3.1). Os valores das razões I:E para os catiões não serão discutidos uma vez que o baixo tamanho amostral no interior compromete a robustez desta comparação.

O potencial oxidativo é significativamente superior no interior face ao exterior ( $R_{I:E} = 2,1$ ; valor- $p < 0,001$ ; *vide* Tabela A.6). Esta métrica encontra-se associada à presença de metais de transição capazes de gerar espécies reativas de oxigénio por processos de Fenton ou pela presença de compostos orgânicos [77]. Isto é indicativo dos diferentes perfis químicos das  $PM_{2,5}$  em ambientes exteriores e interiores mesmo nos períodos de descanso. A taxa de deposição das partículas finas é lenta [78], pelo que a composição das partículas recolhidas no período noturno inclui, com elevada probabilidade, poluentes gerados no período diurno. Com base na literatura [79,80], um potencial oxidativo elevado no interior, face ao exterior, poderá ser indicativo que atividades tais como a confeção de alimentos, o fumar, a utilização de lareira, a queima de velas ou incensos, ou outras atividades domésticas possam ter ocorrido nos períodos anteriores ao descanso, enquanto que uma habitação não ocupada tenderá a possuir matéria particulada cujo potencial oxidativo seja semelhante ao exterior. Torna-se, pois, necessário um estudo mais detalhado da composição destas amostras (ex.: análise elementar, compostos orgânicos) para aferir o nexo de causalidade entre o potencial oxidativo e a composição química da matéria particulada recolhida.

## 3.2 Identificação de fontes poluidoras por análise de componentes principais

Com base nos dados recolhidos foi possível realizar a identificação exploratória de fontes poluidoras no exterior e no interior, com base na análise de componentes principais (ACP ou PCA em inglês), cujos resultados são apresentados na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 - Análise de componentes principais para identificação de fontes poluidoras no exterior. Variáveis com comunalidades baixas (< 60%) ou tamanho amostral inferior a 10 encontram-se assinadas.

Exterior						
Componente PCA	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Comunalidades (% da variância explicada por variável pelos 3 componentes)	N (>LD) # de casos e %	
Fonte atribuível	Aerossóis marinhos	Aerossóis inorgânicos secundários	Emissões rodoviárias/ Queima de biomassa			
"Loading score"	Na <sup>+</sup>	<b>0,960</b>	0,043	-0,067	92,79%	28   58,3 %
	Mg <sup>2+</sup>	<b>0,950</b>	0,131	-0,048	92,20%	35   72,9 %
	Cl <sup>-</sup>	<b>0,929</b>	-0,160	0,024	88,92%	38   79,2 %
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,113	<b>0,866</b>	0,308	85,76%	31   64,6 %
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,204	<b>0,825</b>	-0,067	72,67%	46   95,8 %
	<u>Ca<sup>2+</sup></u>	0,087	<b>0,708</b>	0,249	57,08%	18   37,5 %
	<u>Potencial oxidativo</u>	-0,398	<b>0,647</b>	0,052	57,97%	46   95,8 %
	K <sup>+</sup>	-0,023	0,290	<b>0,866</b>	83,46%	32   66,7 %
	Carbono negro	-0,235	-0,113	<b>0,856</b>	80,07%	47   97,9 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,250	0,436	<b>0,786</b>	87,04%	47   97,9 %	
Variância explicada por cada componente (%)	34,25%	30,21%	15,36%	Teste KMO 0,608	Valores < LD substituídos por	
Variância total nos dados (%) explicada pelo PCA	79,82%			Esfericidade de Bartlett valor_p < 0,001	0,5 · LD na análise PCA	

Cada componente corresponde a uma potencial fonte poluidora, tendo-se considerado as espécies químicas com "loading score" (que indica o coeficiente de correlação entre a variável e o componente) superior a 0,5. Valores de concentração inferiores ao LD foram substituídos por 50% do respetivo LD, de acordo com Antweiler & Taylor [75].

Os dados recolhidos no exterior revelam que os pressupostos estatísticos principais para a aplicação da análise de componentes principais - teste KMO e o teste de esfericidade de Bartlett - foram cumpridos (Tabela 3.2), sendo que a solução encontrada explica a maioria da variância observada nos dados (79,8%).

A primeira componente, que explica 34,3% da variância em todos os dados observados é fortemente carregada em iões cloreto, sódio e magnésio, o que poderá ser atribuível à emissão de aerossóis marinhos [66], uma vez que os locais de amostragem se encontram relativamente próximos do oceano Atlântico (< 30 km).

A segunda componente explica 30,2% da variância observada nos dados e é caracterizada por uma forte presença de amónio e sulfato, que são produtos de reações entre precursores emitidos para a atmosfera [66], pelo que se trata de aerossol secundário. Uma hipótese que explica o aparecimento do ião cálcio nesta componente é a formação de sulfato de cálcio, que ocorre quando o aerossol contém uma concentração elevada de carbonato de cálcio, oriundo da suspensão do solo [66]. Esta hipótese é reforçada, pelo facto de a comunalidade do ião cálcio ser 57,1%, o que indica a existência provável de outra(s) variável(s) latente(s) para além das 3 componentes apresentadas, possivelmente uma componente atribuível à suspensão de solo por tráfego rodoviário.

A terceira componente explica 15,4% da variância dos dados é fortemente carregada por nitrato, carbono negro e pelo ião potássio. Estes dados apontam para uma fonte mista de tráfego rodoviário (emissões de escape), sinalizadas pelo nitrato e carbono negro, e pela queima de biomassa, pois o ião potássio é emitido essencialmente, através dessa forma [66]. A caracterização das partículas quanto ao seu conteúdo de levoglucosano permitiria confirmar a contribuição da queima de biomassa, uma vez que este composto resulta da pirólise dos glícidos que compõem a parede celular das células vegetais [66]. O nitrato é um poluente secundário resultante da oxidação fotoquímica dos gases de escape,  $\text{NO}_x$ . O carbono negro é um poluente primário indicador de tráfego rodoviário, podendo também ser emitido durante a combustão da biomassa. A percentagem mais baixa de variância, explicada pela componente 3, poderá dever-se ao facto de a amostragem ter sido feita em período noturno, quando o tráfego automóvel é reduzido.

O potencial oxidativo da  $\text{PM}_{2.5}$  amostrada no exterior surgiu associado ao aerossol secundário (componente 2), embora tenha uma comunalidade comparativamente mais baixa, de 58,0%, o que significa que a solução de PCA apresentada explica parcialmente essa percentagem da variância observada no potencial oxidativo. A inclusão de outras espécies químicas nesta análise estatística (a determinar em caracterizações subsequentes) poderá elucidar qual(ais) a(s) fonte(s) poluidora(s) que mais se correlaciona(m) com o potencial oxidativo observado.

A análise de componentes principais realizada no interior (Tabela 3.3) obedeceu aos pressupostos estatísticos descritos anteriormente. No entanto, deve-se notar que o tamanho amostral reduzido para os catiões afeta a robustez da análise, sendo as comunalidades mais baixas, o que levou à necessidade de remover os iões cálcio e magnésio da análise, para atender aos requisitos estatísticos do PCA. Mesmo assim foi obtido um valor de KMO abaixo do desejável, embora válido por ser maior que 0,5.

Tabela 3.3 - Análise de componentes principais para identificação de fontes poluidoras no interior. Variáveis com comunalidades baixas (<60%) ou tamanho amostral inferior a 10 encontram-se *assinaladas*.

Interior						
Componente PCA	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Comunalidades (% da variância explicada por variável pelos 3 componentes)	N (>LD) # de casos e %	
Fonte atribuível	Aerossóis marinhos	Aerossóis inorgânicos secundários	Emissões rodoviárias/ Queima de biomassa			
"Loading score"	<i>Na<sup>+</sup></i>	<b>0,981</b>	0,052	0,050	96,76%	2   4,4 %
	Cl <sup>-</sup>	<b>0,957</b>	0,110	0,067	93,24%	21   46,7 %
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,293	<b>0,880</b>	0,073	86,56%	36   80 %
	<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	-0,060	<b>0,829</b>	0,036	69,21%	4   8,9 %
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,041	<b>0,597</b>	<b>0,565</b>	67,73%	20   44,4 %
	Carbono negro	-0,121	-0,007	<b>0,839</b>	71,86%	44   97,8 %
	<i>K<sup>+</sup></i>	0,137	0,297	<b>0,605</b>	47,30%	9   20 %
	<i>Potencial oxidativo</i>	0,392	-0,051	<b>0,594</b>	50,91%	44   97,8 %
Variância explicada por cada componente (%)	34,97%	22,37%	15,60%	Teste KMO 0,561	Valores < LD substituídos por	
Variância total nos dados (%) explicada pelo PCA	72,94%			Esfericidade de Bartlett valor_p < 0,001	0,5 · LD na análise PCA	

A Tabela 3.3 mostra que as fontes de poluição no interior são semelhantes às fontes do exterior: aerossóis marinhos, aerossóis secundários (sulfato e nitrato de amónio) e uma componente mista de emissões rodoviárias de escape e queima de biomassa. No entanto, o modelo estatístico aplicado explica de forma menos eficaz a origem dos poluentes no interior. Tanto a variância total explicada como as comunalidades do ião potássio, do nitrato e do amónio são mais baixas. Estes resultados indicam a provável contribuição de outras espécies químicas, não quantificadas nesta análise, para a variância não explicada.

O potencial oxidativo da  $PM_{2.5}$  amostrada no interior surgiu associado às emissões rodoviárias e queima de biomassa (componente 3), embora tenha uma comunalidade relativamente baixa, de 50,9%. A queima de biomassa e o tráfego rodoviário são frequentemente identificados como fontes principais de potencial oxidativo [81].

A Figura 3.3 e a Figura 3.4 contêm as projeções bidimensionais das soluções tridimensionais do PCA para o exterior e para o interior respectivamente.

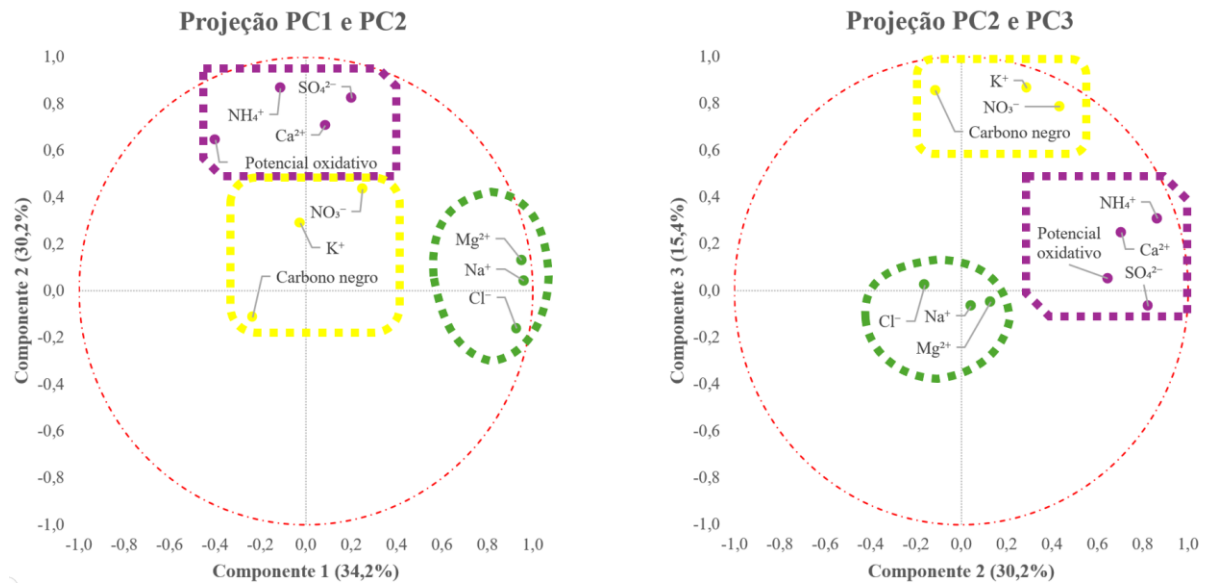


Figura 3.3 - Projeções bidimensionais da solução do PCA para o exterior. Destacam-se a verde os aerossóis marinhos, a roxo, destacam-se os aerossóis secundários, e a amarelo, destaca-se a fonte mista (tráfego e queima de biomassa).

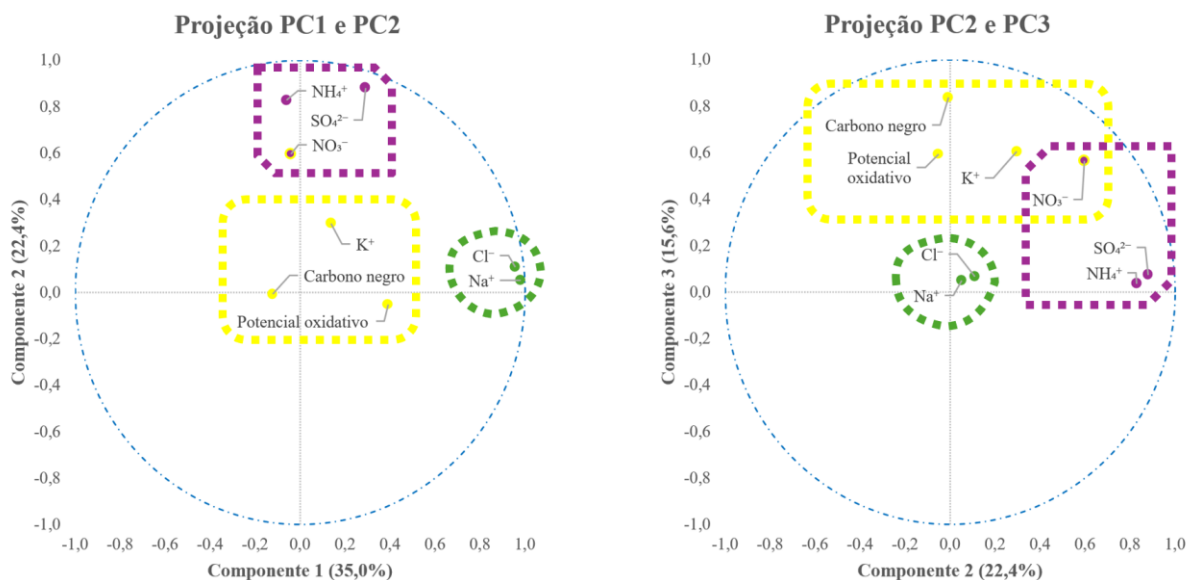


Figura 3.4 - Projeções bidimensionais da solução do PCA para o interior. Destacam-se a verde os aerossóis marinhos, a roxo, destacam-se os aerossóis secundários, e a amarelo, destaca-se a fonte mista (tráfego e queima de biomassa).

## 4 - Conclusões, limitações do estudo e perspetivas futuras

### 4.1 Conclusões

No presente estudo foram determinadas as concentrações de iões inorgânicos solúveis em água da matéria particulada fina (PM<sub>2.5</sub>) recolhida em 30 habitações na Área Metropolitana de Lisboa (AML), em quartos de dormir e no exterior dessas habitações, durante o período noturno. 30,1% da massa das partículas finas recolhidas no exterior são compostas por iões inorgânicos solúveis em água. Este valor é mais incerto para o interior (26,0% da massa de PM<sub>2.5</sub>) devido à fração catiónica ter sido detetada com pouca frequência. A matéria particulada recolhida possui uma razão de iões sódio/magnésio semelhante ao valor para aerossóis marinhos, no entanto, a depleção de cloreto sugere um “envelhecimento” dos aerossóis. Por análise de componentes principais, identificaram-se tanto no interior, como no exterior, três fontes de emissão principais, uma fonte de origem natural e duas fontes antropogénicas, respetivamente:

- aerossol marinho (caracterizado por Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, no interior; Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, no exterior);
- aerossol secundário (caracterizado por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, no interior e por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> no exterior);
- fonte mista de emissões rodoviárias (de escape) e queima de biomassa (caracterizada por NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, carbono negro e K<sup>+</sup>, no interior e no exterior).

Na análise de componentes principais, o potencial oxidativo da PM<sub>2.5</sub> surgiu associado ao aerossol secundário no exterior e às emissões rodoviárias / queima de biomassa no interior. Verificou-se diferença significativa entre o potencial oxidativo no interior e no exterior, o que poderá prender-se com as diferentes fontes associadas e o seu potencial oxidativo intrínseco diferenciado, e também com a possível existência de outras fontes poluidoras, não identificadas neste estudo.

### 4.2 Limitações do estudo e perspetivas futuras

As limitações deste estudo, no que diz respeito à identificação de fontes poluidoras, prendem-se com o baixo número de filtros carregados com catiões interiores, o que compromete a robustez estatística da análise dos dados nestes ambientes. Tal prende-se com o limite de deteção não ter sido suficientemente baixo para as amostras em causa, considerando em particular que a amostragem foi efetuada em período noturno, num total de 12-14 horas por noite abarcando as horas de sono, quando a atividade humana, quer no interior, quer no exterior das habitações, é mais baixa.

Nas 20 primeiras habitações, a amostragem foi feita colhendo matéria particulada em 2 filtros por casa, ou seja, amostrando 1 filtro por cada duas noites consecutivas, mas de forma a prevenir constrangimentos possíveis ao nível dos limites de deteção das técnicas a utilizar, nas últimas 10 habitações procedeu-se a uma mudança na amostragem, tendo-se passado a amostrar 1 filtro por casa, ou seja, 1 filtro único acumulando partículas durante as 4 noites da semana. Recomenda-se que em estudos futuros em ambientes de sono, durante o período noturno, a amostragem seja efetuada colhendo matéria particulada durante 4 ou mais noites, por filtro.

Não foi possível obter a informação relativamente à incerteza de determinação do volume de ar aspirado no momento da colheita das partículas, nem relativamente às retas de calibração usadas no método cromatográfico. Como tal, a incerteza da concentração dos iões por unidade de volume de ar está, provavelmente, a ser subestimada. Só foi possível calcular a incerteza associada às operações de

medições de volume com base em limites aceitáveis (ISO 8655-2:2002) da incerteza de repetibilidade associada à medição de volumes ( $u_V^{\text{rep}}$ ).

O presente estudo deve ser encarado como preliminar, dado que mais de metade da massa da matéria particulada não foi ainda quimicamente caracterizada. Assim, devem ser feitos estudos de caracterização adicionais sobre estas amostras, de forma a determinar teores elementares e em carbono orgânico, o que em conjunto com os dados já recolhidos, permitirá uma identificação de fontes de emissão mais consubstanciada, por aplicação de modelos no recetor.

## 5 - Referências

- [1] World Health Organization. *WHO global air quality guidelines*; 2021. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf>.
- [2] Reichle, D. E. The global carbon cycle and the biosphere. Em *The Global Carbon Cycle and Climate Change*; Elsevier, 2023; pp 235–283, ISBN 9780443187759.
- [3] Baird, C.; Cann, M. Tropospheric Chemistry - 17.1: The Principles of Reactivity in the Troposphere. Em *Environmental chemistry*; Fiorillo, J., Murphy, B., Quinn, D., Weiss, V., Szczepanski, T., Eds.; W. H. Freeman and Company: New York, 2012; pp 757–761, ISBN 9781429277044.
- [4] Baird, C.; Cann, M. The chemistry of Ground-Level Air Pollution - 3.24: Sources and Composition of Fine Particles. Em *Environmental chemistry*; Fiorillo, J., Murphy, B., Quinn, D., Weiss, V., Szczepanski, T., Eds.; W. H. Freeman and Company: New York, 2012; pp 121–122, ISBN 9781429277044.
- [5] Heyder, J.; Gebhart, J.; Rudolf, G.; Schiller, C. F.; Stahlhofen, W. Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15  $\mu\text{m}$ . *J. Aerosol Sci.* **1986**, *17* (5), 811–825. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(86\)90035-2](https://doi.org/10.1016/0021-8502(86)90035-2).
- [6] ISO. *Air quality — Sampling conventions for airborne particle deposition in the human respiratory system (ISO 13138:2012)*; British Standards Institution, 2012; pp 1–28, ISBN 9780580672842.
- [7] ISO. *Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling (ISO 7708:1995)*; International Standards Organization, 1995; pp 1–9.
- [8] Feng, S.; Huang, F.; Zhang, Y.; Feng, Y.; Zhang, Y.; Cao, Y.; et al. The pathophysiological and molecular mechanisms of atmospheric PM<sub>2.5</sub> affecting cardiovascular health: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2023**, *249*, 114444. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114444>.
- [9] Basith, S.; Manavalan, B.; Shin, T. H.; Park, C. B.; Lee, W. S.; Kim, J.; et al. The Impact of Fine Particulate Matter 2.5 on the Cardiovascular System: A Review of the Invisible Killer. *Nanomaterials* **2022**, *12* (15). <https://doi.org/10.3390/nano12152656>.
- [10] Zhao, M.; Xu, Z.; Guo, Q.; Gan, Y.; Wang, Q.; Liu, J. Association between long-term exposure to PM<sub>2.5</sub> and hypertension: A systematic review and meta-analysis of observational studies. *Environ. Res.* **2022**, *204* (PD), 112352. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112352>.
- [11] Achilleos, S.; Kioumourtzoglou, M. A.; Wu, C. Da; Schwartz, J. D.; Koutrakis, P.; Papatheodorou, S. I. Acute effects of fine particulate matter constituents on mortality: A systematic review and meta-regression analysis. *Environ. Int.* **2017**, *109*, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.09.010>.
- [12] Atkinson, R. W.; Kang, S.; Anderson, H. R.; Mills, I. C.; Walton, H. A. Epidemiological time series studies of PM<sub>2.5</sub> and daily mortality and hospital admissions: A systematic review and meta-analysis. *Thorax* **2014**, *69* (7), 660–665. <https://doi.org/10.1136/thoraxjnl-2013-204492>.
- [13] Liu, J.; Wu, T.; Liu, Q.; Wu, S.; Chen, J. C. Air pollution exposure and adverse sleep health across the life course: A systematic review. *Environ. Pollut.* **2020**, *262*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114263>.
- [14] Lappharat, S.; Taneepanichskul, N.; Reutrakul, S.; Chirakalwasan, N. Effects of bedroom environmental conditions on the severity of obstructive sleep apnea. *J. Clin. Sleep Med.* **2018**, *14* (4), 565–573. <https://doi.org/10.5664/jcsm.7046>.
- [15] Bose, S.; Ross, K. R.; Rosa, M. J.; Chiu, Y.-H. M.; Just, A.; Kloog, I.; et al. Prenatal particulate

- air pollution exposure and sleep disruption in preschoolers: Windows of susceptibility. *Environ. Int.* **2019**, *124*, 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.012>.
- [16] Cassol, C. M.; Martinez, D.; Da Silva, F. A. B. S.; Fischer, M. K.; Lenz, M. D. C. S.; Bós, Â. J. G. Is sleep apnea a winter disease? Meteorologic and sleep laboratory evidence collected over 1 decade. *Chest* **2012**, *142* (6), 1499–1507. <https://doi.org/10.1378/chest.11-0493>.
- [17] Canha, N.; Teixeira, C.; Figueira, M.; Correia, C. How is indoor air quality during sleep? A review of field studies. *Atmosphere (Basel)*. **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.3390/ATMOS12010110>.
- [18] IARC. *Outdoor air pollution*; Vol. 109, ISBN 978-92-832-0175-5.
- [19] Belo, J.; Meira e Cruz, M.; Viegas, C.; Lage, J.; Almeida, S. M.; Verde, S. C.; et al. Sleep and indoor air quality: an exploratory polysomnographic evaluation of potential associations. *Atmos. Pollut. Res.* **2025**, *16* (8). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2025.102557>.
- [20] Seinfeld, J.; Pandis, S. Properties of the Atmospheric Aerosol - 8.2: Ambient aerosol size distributions. Em *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; Wiley: New York, 2016; pp 342–352, ISBN 9781119221173.
- [21] U.S. Department of Health and Human Services. *How Tobacco Smoke Causes Disease: The Biology and Behavioral Basis for Smoking-Attributable Disease*; 2010; ISBN 9780160840784.
- [22] Zhang, X.; Kang, J.; Chen, H.; Yao, M.; Wang, J. PM<sub>2.5</sub> meets blood: In vivo damages and immune defense. *Aerosol Air Qual. Res.* **2018**, *18* (2), 456–470. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.05.0167>.
- [23] Jin, X. T.; Chen, M. L.; Li, R. J.; An, Q.; Song, L.; Zhao, Y.; et al. Progression and inflammation of human myeloid leukemia induced by ambient PM<sub>2.5</sub> exposure. *Arch. Toxicol.* **2016**, *90* (8), 1929–1938. <https://doi.org/10.1007/s00204-015-1610-x>.
- [24] Seinfeld, J.; Pandis, S. Atmosphere Trace Constituents. Em *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; Wiley: New York, 2016; pp 18–59, ISBN 9781119221173.
- [25] Baird, C.; Cann, M. The chemistry of Ground-Level Air Pollution - 3.23: Sources and Composition of Coarse Particles. Em *Environmental chemistry*; Fiorillo, J., Murphy, B., Quinn, D., Weiss, V., Szczepanski, T., Eds.; W. H. Freeman and Company: New York, 2012; pp 120–121, ISBN 9781429277044.
- [26] Seinfeld, J.; Pandis, S. Global Cycles: Sulfur and Carbon - 22.2: The Global Carbon Cycle. Em *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; Wiley: New York, 2016; pp 912–927, ISBN 9781119221173.
- [27] Zander, R.; Gunson, M. R.; Farmer, C. B.; Rinsland, C. P.; Irion, F. W.; Mahieu, E. The 1985 chlorine and fluorine inventories in the stratosphere based on ATMOS observations at 30° north latitude. *J. Atmos. Chem.* **1992**, *15* (2), 171–186. <https://doi.org/10.1007/BF00053758>.
- [28] Burkholder, J. B.; Hodnebrog, Ø. Summary of Abundances, Lifetimes, ODPs, REs, GWPs, GTPs. Em *Scientific Assessment of Ozone Depletion 2022 - GAW Report No. 278*; 2022; pp 441–492, ISBN 9789914733976.
- [29] Li, Z.; Wen, Q.; Zhang, R. Sources, health effects and control strategies of indoor fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>): A review. *Sci. Total Environ.* **2017**, *586*, 610–622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.029>.
- [30] Zhang, L.; Ou, C.; Magana-Arachchi, D.; Vithanage, M.; Vanka, K. S.; Palanisami, T.; et al. Indoor particulate matter in urban households: Sources, pathways, characteristics, health effects, and exposure mitigation. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18* (21).

<https://doi.org/10.3390/ijerph182111055>.

- [31] Li, J.; Fan, G.; Ou, Y.; Deng, Q. Characteristics and control strategies of indoor particles: An updated review. *Energy Build.* **2023**, *294*, 113232. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2023.113232>.
- [32] Abdullahi, K. L.; Delgado-Saborit, J. M.; Harrison, R. M. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review. *Atmos. Environ.* **2013**, *71*, 260–294. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.061>.
- [33] Jones, D. P. Redox potential of GSH/GSSG couple: Assay and biological significance. *Methods Enzymol.* **2002**, *348* (1999), 93–112. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(02\)48630-2](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(02)48630-2).
- [34] Cleland, W. W. Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups. *Biochemistry* **1964**, *3* (4), 480–482. <https://doi.org/10.1021/bi00892a002>.
- [35] Cho, A. K.; Sioutas, C.; Miguel, A. H.; Kumagai, Y.; Schmitz, D. A.; Singh, M.; et al. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environ. Res.* **2005**, *99* (1), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>.
- [36] Chauhan, B. V. S.; Corada, K.; Young, C.; Smallbone, K. L.; Wyche, K. P. Review on Sampling Methods and Health Impacts of Fine (PM<sub>2.5</sub>,  $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ) and Ultrafine (UFP, PM<sub>0.1</sub>,  $\leq 0.1 \mu\text{m}$ ) Particles. *Atmosphere (Basel)*. **2024**, *15* (5). <https://doi.org/10.3390/atmos15050572>.
- [37] Perrino, C.; Canepari, S.; Catrambone, M. Comparing the performance of Teflon and quartz membrane filters collecting atmospheric PM: Influence of atmospheric water. *Aerosol Air Qual. Res.* **2013**, *13* (1), 137–147. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0167>.
- [38] Rychkov, D.; Yablokov, M.; Rychkov, A. Chemical and physical surface modification of PTFE films-an approach to produce stable electrets. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2012**, *107* (3), 589–596. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6834-5>.
- [39] Deng, Y.; Xu, L.; Lu, H.; Wang, H.; Shi, Y. Direct measurement of the contact angle of water droplet on quartz in a reservoir rock with atomic force microscopy. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *177*, 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.12.002>.
- [40] Pan, S.; Qiu, Y.; Li, M.; Yang, Z.; Liang, D. Recent Developments in the Determination of PM<sub>2.5</sub> Chemical Composition. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2022**, *108* (5), 819–823. <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03510-w>.
- [41] Harris, D. C. Introduction to Analytical Separations. Em *Quantitative Chemical Analysis*; Clancy Marshall: New York, 2010; pp 562–580, ISBN 9781429218153.
- [42] Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. An Introduction to Chromatographic Separations. Em *Principles of Instrumental Analysis*; Cengage Learning: Boston, 2017; pp 696–716, ISBN 9781305577213.
- [43] Loconto, P. Can We Develop Useful Mathematical Relationships for Chromatography? Em *Trace Environmental Quantitative Analysis: Principles, Techniques, and Applications*; CRC Press, 2001; pp 272–277, ISBN 0824705025.
- [44] Harris, D. C. Chromatographic Methods and Capillary Electrophoresis. Em *Quantitative Chemical Analysis*; Clancy Marshall: New York, 2016; pp 634–646, ISBN 9781429218153.
- [45] Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. High-Performance Liquid Chromatography. Em *Principles of Instrumental Analysis*; Boston, 2017; pp 766–771, ISBN 9781305577213.
- [46] Haddad, P. R.; Jackson, P. E. Ion-Exchange Separation Methods. Em *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1990; p 36, ISBN 0444882324.

- [47] Haddad, P. R.; Jackson, P. E. Eluents for Ion-Exchange Separations. Em *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1990; pp 79–127, ISBN 0444882324.
- [48] Haddad, P. R.; Jackson, P. E. Conductivity Detection - 9.5: Suppressors in IC. Em *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1990; pp 261–277, ISBN 0444882324.
- [49] Haddad, P. R.; Jackson, P. E. Conductivity Detection - 9.2: Principles of Conductivity Detection. Em *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1990; pp 245–252, ISBN 0444882324.
- [50] Schäfer, H.; Läubli, M.; Dörig, R. Ion Chromatography Theory Columns and Eluents. Metrohm 2023, pp 20–24. <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/documents/monographs/81085077EN.pdf>.
- [51] Loconto, P. Is There a Theoretical Basis for Conductivity Measurements? Em *Trace Environmental Quantitative Analysis: Principles, Techniques, and Applications*; CRC Press, 2001; pp 406–411, ISBN 0824705025.
- [52] Haddad, P. R.; Jackson, P. E. Detection Methods. Em *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1990; p 244, ISBN 0444882324.
- [53] Rosenberg, E.; Krska, R. Analytical chemistry in front of the curtain! *Anal. Bioanal. Chem.* **2024**, *416* (8), 1787–1795. <https://doi.org/10.1007/s00216-024-05128-9>.
- [54] Williams, A.; Secretary, S. E.; Silva, R.; Bremser, W.; Brzyski, A.; Fodor, P.; et al. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3.<sup>a</sup> ed.; Ellison, S. L. R., Williams, A., Eds.; 2012; ISBN 978-0-948926-30-3.
- [55] IPQ; Inmetro. Vocabulário Internacional de Metrologia (Edição Luso-Brasileira). **2012**, N. 1<sup>a</sup> Edição.
- [56] Paulo Pereira. ISO SERIES UPDATE Part 3 - ISO ISO 10012:2003 “Measurement management systems - Requirements for measurement processes and measuring equipment” in medical laboratory.
- [57] ISO. *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*; 2008; Vol. 50, p 134, ISBN 9267101889. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>.
- [58] Silva, R. Modelação do Desempenho de Métodos Analíticos Complexos. Tese de doutoramento, Universidade de Lisboa, 2004.
- [59] Arias, A.; Silva, R.; Camões, M. F. G. F. C.; Oliveira, C. M. R. R. Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols. *Talanta* **2013**, *104*, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.024>.
- [60] Silva, R.; Arias, A.; Oliveira, C. M. R. R.; Camões, M. F. G. F. C. Assessment of the determination of water-soluble ionic composition of atmospheric aerosols from the analysis of crossed halves of filters. *Accredit. Qual. Assur.* **2012**, *17* (2), 147–157. <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0889-z>.
- [61] Silva, R. Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: A tutorial. *Talanta* **2016**, *148*, 177–190. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.072>.
- [62] ISO. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (ISO 5725-2:1994)*; 1994.

- [63] ISO. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values (ISO 5725-6:1994)*; 1994.
- [64] Miller, J. N. M. J. C. Calibration methods in instrumental analysis: regression and correlation - 5.7 Limits of detection. Em *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; Pearson Education: Dorset, 2001; pp 120–123, ISBN 978-0130228888.
- [65] Lister, A. S. Validation of HPLC methods in pharmaceutical analysis. Em *Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC*; Elsevier, 2005; Vol. 6, pp 191–217, ISBN 0-12-088547-6.
- [66] Calvo, A. I.; Alves, C.; Castro, A.; Pont, V.; Vicente, A. M.; Fraile, R. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* **2013**, *120–121*, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>.
- [67] Viana, M.; Kuhlbusch, T. A. J.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R. M.; Hopke, P. K.; et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* **2008**, *39* (10), 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>.
- [68] Field, A. Exploratory Factor Analysis - 18. Em *Discovering statistics using IBM SPSS statistics*; Publications, S., Ed.; 2017; pp 1128–1206, ISBN 9781526419521.
- [69] Santos, S. Avaliação da qualidade do ar em espaços de um edifício de Ciências. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade Lisboa, 2018. <https://repositorio.ulisboa.pt/entities/publication/5b0eac0a-065c-4b80-9481-5affecd5dbcc>.
- [70] Domingos, J. S. S.; Regis, A. C. D.; Santos, J. V. S.; de Andrade, J. B.; da Rocha, G. O. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1266*, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.074>.
- [71] ASTM. *Standard Specification for Reagent Water (ASTM D1193-06)*; 2018. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/99605/37d074ed08d94150b7100a898490578e/ASTM-D1193-06-2018-.pdf>.
- [72] Manohar, M.; Atanacio, A.; Button, D.; Cohen, D. MABI - A multi-wavelength absorption black carbon instrument for the measurement of fine light absorbing carbon particles. *Atmos. Pollut. Res.* **2021**, *12* (4), 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.02.009>.
- [73] Gamelas, C. A.; Canha, N.; Vicente, A.; Silva, A.; Borges, S.; Alves, C.; et al. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> before and after COVID-19 lockdown in an urban-industrial area of the Lisbon metropolitan area, Portugal. *Urban Clim.* **2023**, *49*. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101446>.
- [74] Faria, T.; Martins, V.; Canha, N.; Diapouli, E.; Manousakas, M.; Fetfatzis, P.; et al. Assessment of children's exposure to carbonaceous matter and to PM major and trace elements. *Sci. Total Environ.* **2022**, *807*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151021>.
- [75] Antweiler, R. C.; Taylor, H. E. Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (10), 3732–3738. <https://doi.org/10.1021/es071301c>.
- [76] Almeida, S. M.; Faria, T.; Martins, V.; Canha, N.; Diapouli, E.; Eleftheriadis, K.; et al. Source apportionment of children daily exposure to particulate matter. *Sci. Total Environ.* **2022**, *835*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155349>.
- [77] Bates, J. T.; Fang, T.; Verma, V.; Zeng, L.; Weber, R. J.; Tolbert, P. E.; et al. Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53* (8), 4003–4019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430>.

- [78] Martins, V.; Faria, T.; Diapouli, E.; Manousakas, M. I.; Eleftheriadis, K.; Viana, M.; et al. Relationship between indoor and outdoor size-fractionated particulate matter in urban microenvironments: Levels, chemical composition and sources. *Environ. Res.* **2020**, *183*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109203>.
- [79] Zeng, Y.; Yu, H.; Zhao, H.; Stephens, B.; Verma, V. Influence of environmental conditions on the dithiothreitol (DTT)-Based oxidative potential of size-resolved indoor particulate matter of ambient origin. *Atmos. Environ.* **2021**, *255*, 118429. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118429>.
- [80] Subramanian, P. S. G.; Dai, Z.; Haratian, S.; Heidarinejad, M.; Stephens, B.; Verma, V. Oxidative Potential from Common Indoor Sources of Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2025**, *59* (25), 12797–12811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c01696>.
- [81] Dominutti, P.; Jaffrezo, J.-L.; Harrison, R.; Querol, X.; Uzu, G. RI-URBANS Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas (GA n. 101036245). 2024. [https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2024/07/ST4\\_OP-2.pdf](https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2024/07/ST4_OP-2.pdf).

## A - Apêndices

Tabela A.1 - Concentração mássica (ng/m<sup>3</sup>) dos aniões no ar amostrado com expressão da incerteza analítica expandida ( $k = 2$ ). Concentrações abaixo do limite de detecção assinalados a azul-claro, com o texto em negrito “<L.D.”.

ID Filtro	Sulfato (ng/m <sup>3</sup> )	Cloreto (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrito (ng/m <sup>3</sup> )	Fosfato (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrato (ng/m <sup>3</sup> )	Fluoreto (ng/m <sup>3</sup> )	Brometo (ng/m <sup>3</sup> )
T02   Ext	1590 ± 38	< LD	< LD	< LD	603 ± 15	< LD	< LD
T03   Int	620 ± 15	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T04   Ext	1384 ± 33	283 ± 7	< LD	< LD	639 ± 15	< LD	< LD
T06   Ext	1392 ± 34	84 ± 2	< LD	< LD	906 ± 22	< LD	< LD
T07   Int	< LD	318 ± 8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T08   Ext	550 ± 13	749 ± 18	< LD	< LD	660 ± 16	< LD	< LD
T10   Int	1251 ± 30	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T11   Int	448 ± 11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T13   Int	765 ± 18	< LD	< LD	< LD	323 ± 8	< LD	< LD
T14   Ext	1230 ± 30	109 ± 3	< LD	< LD	630 ± 15	< LD	< LD
T15   Int	523 ± 13	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T16   Ext	1383 ± 33	< LD	< LD	< LD	393 ± 10	< LD	< LD
T17   Int	151 ± 4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T18   Ext	777 ± 19	210 ± 5	< LD	< LD	243 ± 6	65 ± 2	< LD
T20   Ext	664 ± 16	< LD	< LD	< LD	145 ± 4	60 ± 1	< LD
T22   Ext	861 ± 21	< LD	< LD	< LD	336 ± 8	< LD	< LD
T23   Int	802 ± 19	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T24   Ext	1283 ± 31	51 ± 1	< LD	< LD	264 ± 6	78 ± 2	< LD
T25   Int	530 ± 13	258 ± 6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T26   Ext	1533 ± 37	839 ± 20	< LD	< LD	592 ± 14	< LD	< LD
T27   Int	662 ± 16	384 ± 9	< LD	< LD	301 ± 7	233 ± 6	< LD
T28   Ext	936 ± 23	958 ± 23	< LD	< LD	394 ± 10	< LD	< LD
T29   Int	806 ± 19	< LD	< LD	< LD	273 ± 7	< LD	< LD

ID Filtro	Sulfato (ng/m <sup>3</sup> )	Cloreto (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrito (ng/m <sup>3</sup> )	Fosfato (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrato (ng/m <sup>3</sup> )	Fluoreto (ng/m <sup>3</sup> )	Brometo (ng/m <sup>3</sup> )
T30   Ext	1300 ± 31	95 ± 2	< LD	48 ± 1	612 ± 15	69 ± 2	< LD
T32   Ext	19806 ± 479	426 ± 5	< LD	19858 ± 480	< LD	454 ± 5	< LD
T31   Int	651 ± 16	< LD	< LD	483 ± 12	< LD	< LD	< LD
T34   Ext	554 ± 13	86 ± 2	< LD	< LD	439 ± 11	< LD	< LD
T35   Int	157 ± 4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T36   Ext	235 ± 6	35 ± 1	< LD	< LD	139 ± 3	< LD	< LD
T37   Int	1871 ± 45	690 ± 17	< LD	< LD	363 ± 9	< LD	< LD
T38   Ext	< LD	52 ± 1	< LD	< LD	200 ± 5	< LD	< LD
T39   Int	1449 ± 35	3877 ± 94	< LD	< LD	318 ± 8	< LD	< LD
T40   Ext	1713 ± 41	< LD	< LD	< LD	418 ± 10	< LD	< LD
T41   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T42   Ext	89 ± 2	204 ± 5	< LD	< LD	89 ± 2	< LD	< LD
T43   Int	197 ± 5	197 ± 5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T44   Ext	233 ± 6	423 ± 10	< LD	< LD	64 ± 2	< LD	< LD
T46   Ext	354 ± 4	375 ± 4	< LD	< LD	353 ± 4	< LD	< LD
T45   Int	< LD	< LD	< LD	227 ± 2	< LD	< LD	< LD
T47   Int	< LD	176 ± 4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T48   Ext	274 ± 7	1055 ± 26	< LD	< LD	120 ± 3	< LD	< LD
T49   Int	154 ± 4	142 ± 3	< LD	< LD	197 ± 5	< LD	< LD
T50   Ext	453 ± 11	649 ± 16	< LD	< LD	827 ± 20	< LD	< LD
T51   Int	154 ± 4	135 ± 3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T52   Ext	414 ± 10	635 ± 15	< LD	< LD	517 ± 12	< LD	< LD
T53   Int	366 ± 9	< LD	< LD	< LD	222 ± 5	< LD	< LD
T54   Ext	592 ± 14	< LD	< LD	< LD	423 ± 10	< LD	< LD
T55   Int	272 ± 7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T56   Ext	223 ± 5	< LD	< LD	< LD	161 ± 4	< LD	< LD
T57   Int	353 ± 9	158 ± 4	< LD	< LD	370 ± 9	< LD	< LD

ID Filtro	Sulfato (ng/m <sup>3</sup> )	Cloreto (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrito (ng/m <sup>3</sup> )	Fosfato (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrato (ng/m <sup>3</sup> )	Fluoreto (ng/m <sup>3</sup> )	Brometo (ng/m <sup>3</sup> )
T58   Ext	477 ± 12	319 ± 8	< LD	< LD	573 ± 14	< LD	< LD
T59   Int	174 ± 4	< LD	< LD	< LD	239 ± 6	< LD	< LD
T60   Ext	327 ± 8	< LD	< LD	< LD	487 ± 12	< LD	< LD
T61   Int	< LD	159 ± 4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T62   Ext	208 ± 5	200 ± 5	< LD	< LD	264 ± 6	< LD	< LD
T63   Int	161 ± 4	226 ± 5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T64   Ext	205 ± 5	394 ± 10	< LD	< LD	159 ± 4	< LD	< LD
T65   Int	172 ± 4	< LD	< LD	< LD	249 ± 6	< LD	< LD
T66   Ext	400 ± 10	616 ± 15	< LD	< LD	865 ± 21	< LD	< LD
T67   Int	220 ± 5	801 ± 19	< LD	< LD	351 ± 8	< LD	< LD
T68   Ext	573 ± 14	295 ± 7	< LD	< LD	1995 ± 48	< LD	< LD
T69   Int	332 ± 8	173 ± 4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T70   Ext	378 ± 9	335 ± 8	< LD	< LD	179 ± 4	< LD	< LD
T71   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T72   Ext	259 ± 6	332 ± 8	< LD	< LD	501 ± 12	< LD	< LD
T73   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T74   Ext	483 ± 12	398 ± 10	< LD	< LD	1159 ± 28	< LD	< LD
T75   Int	215 ± 5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T76   Ext	486 ± 12	112 ± 3	< LD	< LD	1503 ± 36	< LD	< LD
T77   Int	1017 ± 25	256 ± 6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T78   Ext	1031 ± 25	662 ± 16	< LD	< LD	185 ± 4	< LD	< LD
T79   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T80   Ext	246 ± 6	887 ± 21	< LD	< LD	367 ± 9	< LD	< LD
T81   Int	238 ± 6	< LD	< LD	< LD	351 ± 8	< LD	< LD
T82   Ext	464 ± 11	< LD	< LD	< LD	366 ± 9	< LD	< LD
T83   Int	1346 ± 33	< LD	< LD	< LD	821 ± 20	< LD	< LD
T84   Ext	1519 ± 37	179 ± 4	< LD	< LD	1851 ± 45	< LD	< LD

ID Filtro	Sulfato (ng/m <sup>3</sup> )	Cloreto (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrito (ng/m <sup>3</sup> )	Fosfato (ng/m <sup>3</sup> )	Nitrato (ng/m <sup>3</sup> )	Fluoreto (ng/m <sup>3</sup> )	Brometo (ng/m <sup>3</sup> )
T85   Int	646 ± 16	167 ± 4	< LD	< LD	301 ± 7	< LD	< LD
T86   Ext	1362 ± 33	690 ± 17	< LD	< LD	1681 ± 41	< LD	< LD
T87   Int	248 ± 6	370 ± 9	< LD	< LD	189 ± 5	< LD	< LD
T88   Ext	770 ± 19	480 ± 12	< LD	< LD	468 ± 11	< LD	< LD
T89   Int	138 ± 3	1296 ± 31	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T90   Ext	460 ± 11	1047 ± 25	< LD	< LD	426 ± 10	< LD	< LD
T91   Int	981 ± 24	< LD	< LD	< LD	143 ± 3	< LD	< LD
T92   Ext	2202 ± 53	233 ± 6	< LD	< LD	802 ± 19	< LD	< LD
T93   Int	741 ± 18	394 ± 10	< LD	< LD	524 ± 13	< LD	< LD
T94   Ext	1190 ± 29	680 ± 16	< LD	< LD	1011 ± 24	< LD	< LD
T95   Int	282 ± 7	230 ± 6	< LD	< LD	254 ± 6	< LD	< LD
T96   Ext	616 ± 15	578 ± 14	< LD	< LD	601 ± 15	< LD	< LD
T97   Int	865 ± 21	273 ± 7	< LD	< LD	606 ± 15	< LD	< LD
T98   Ext	1329 ± 32	1041 ± 25	< LD	< LD	1480 ± 36	< LD	< LD
T99   Int	553 ± 13	< LD	< LD	< LD	150 ± 4	< LD	< LD
T100   Ext	351 ± 8	81 ± 2	< LD	< LD	174 ± 4	< LD	< LD

**Notas:**

- As incertezas analíticas listadas levam em conta apenas  $u(V_1)$ ,  $u(F_{dil})$  e  $u(C_{i_{ão,Cl}})$  - equações (1.41), (1.42), (1.44), (1.45) e (1.46);
- as componentes de incerteza, marcadas a vermelho na Figura 1.15, não foram consideradas no cálculo da incerteza combinada devido à falta de dados;
- a incerteza associada à repetibilidade de uma medição de volume ( $u_V^{rep}$ ) - equação (1.34) - foi obtida a partir de uma estimativa do tipo B (Norma ISO 8655-2:2002), uma vez que não foi possível obter uma estimativa de incerteza do tipo A com base em dados experimentais;
- $u(int)$  [equação (1.43)] não foi levada em conta no cálculo de  $u(C_{i_{ão,Cl}})$  por não terem sido disponibilizadas as retas de calibração por parte dos serviços do CESAM da UAveiro.

Tabela A.2 - Concentração mássica (ng/m<sup>3</sup>) dos catiões no ar amostrado com expressão da incerteza analítica expandida (k = 2). Concentrações abaixo do limite de detecção assinalados a laranja-claro, com o texto em negrito “<L.D.”.

ID Filtro	Lítio (ng/m <sup>3</sup> )	Sódio (ng/m <sup>3</sup> )	Potássio (ng/m <sup>3</sup> )	Magnésio (ng/m <sup>3</sup> )	Cálcio (ng/m <sup>3</sup> )	Amónio (ng/m <sup>3</sup> )
T02   Ext	< LD	< LD	150 ± 4	39 ± 1	183 ± 4	530 ± 13
T03   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T04   Ext	< LD	140 ± 3	55 ± 1	50 ± 1	< LD	498 ± 12
T06   Ext	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	676 ± 16
T07   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T08   Ext	< LD	< LD	< LD	77 ± 2	< LD	< LD
T10   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T11   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T13   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T14   Ext	< LD	125 ± 3	< LD	42 ± 1	< LD	357 ± 9
T15   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T16   Ext	16 ± 0	< LD	71 ± 2	< LD	< LD	641 ± 16
T17   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T18   Ext	< LD	107 ± 3	< LD	34 ± 1	< LD	198 ± 5
T20   Ext	< LD	< LD	34 ± 1	< LD	< LD	214 ± 5
T22   Ext	< LD	< LD	38 ± 1	23 ± 1	< LD	284 ± 7
T23   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T24   Ext	< LD	< LD	< LD	30 ± 1	< LD	419 ± 10
T25   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T26   Ext	< LD	686 ± 17	41 ± 1	96 ± 2	< LD	467 ± 11
T27   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T28   Ext	< LD	654 ± 16	< LD	88 ± 2	< LD	203 ± 5
T29   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T30   Ext	< LD	132 ± 3	46 ± 1	52 ± 1	119 ± 3	294 ± 7
T32   Ext	< LD	173 ± 2	189 ± 2	190 ± 2	337 ± 4	12071 ± 128

ID Filtro	Lítio (ng/m <sup>3</sup> )	Sódio (ng/m <sup>3</sup> )	Potássio (ng/m <sup>3</sup> )	Magnésio (ng/m <sup>3</sup> )	Cálcio (ng/m <sup>3</sup> )	Amônio (ng/m <sup>3</sup> )
T31   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T34   Ext	< LD	< LD	36 ± 1	33 ± 1	< LD	< LD
T35   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T36   Ext	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T37   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1080 ± 26
T38   Ext	< LD	< LD	78 ± 2	24 ± 1	109 ± 3	673 ± 16
T39   Int	< LD	2382 ± 58	172 ± 4	< LD	< LD	< LD
T40   Ext	< LD	< LD	66 ± 2	< LD	142 ± 3	665 ± 16
T41   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T42   Ext	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T43   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T44   Ext	< LD	159 ± 4	< LD	21 ± 1	< LD	< LD
T46   Ext	< LD	164 ± 2	101 ± 2	35 ± 0	< LD	< LD
T45   Int	< LD	< LD	124 ± 3	< LD	< LD	< LD
T47   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T48   Ext	< LD	495 ± 12	36 ± 1	71 ± 2	< LD	< LD
T49   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T50   Ext	< LD	333 ± 8	88 ± 2	59 ± 1	54 ± 1	191 ± 5
T51   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T52   Ext	< LD	343 ± 8	< LD	64 ± 2	< LD	141 ± 3
T53   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T54   Ext	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	190 ± 5
T55   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T56   Ext	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T57   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T58   Ext	< LD	219 ± 5	63 ± 2	48 ± 1	< LD	< LD
T59   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

ID Filtro	Lítio (ng/m <sup>3</sup> )	Sódio (ng/m <sup>3</sup> )	Potássio (ng/m <sup>3</sup> )	Magnésio (ng/m <sup>3</sup> )	Cálcio (ng/m <sup>3</sup> )	Amónio (ng/m <sup>3</sup> )
T60   Ext	< LD	< LD	138 ± 3	< LD	94 ± 2	180 ± 4
T61   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T62   Ext	< LD	< LD	< LD	23 ± 1	< LD	< LD
T63   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T64   Ext	< LD	87 ± 2	< LD	37 ± 1	< LD	< LD
T65   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T66   Ext	< LD	214 ± 5	271 ± 7	51 ± 1	< LD	213 ± 5
T67   Int	< LD	< LD	113 ± 3	< LD	< LD	< LD
T68   Ext	< LD	< LD	357 ± 9	< LD	< LD	588 ± 14
T69   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T70   Ext	< LD	110 ± 3	< LD	39 ± 1	< LD	< LD
T71   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T72   Ext	< LD	184 ± 4	80 ± 2	34 ± 1	< LD	< LD
T73   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T74   Ext	< LD	83 ± 2	170 ± 4	28 ± 1	67 ± 2	424 ± 10
T75   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T76   Ext	< LD	< LD	178 ± 4	< LD	< LD	649 ± 16
T77   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T78   Ext	< LD	512 ± 12	44 ± 1	42 ± 1	75 ± 2	< LD
T79   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T80   Ext	< LD	400 ± 10	29 ± 1	53 ± 1	< LD	< LD
T81   Int	< LD	< LD	111 ± 3	< LD	< LD	< LD
T82   Ext	< LD	< LD	254 ± 6	< LD	39 ± 1	148 ± 4
T83   Int	< LD	< LD	339 ± 8	< LD	< LD	600 ± 15
T84   Ext	< LD	128 ± 3	377 ± 9	31 ± 1	121 ± 3	916 ± 22
T85   Int	< LD	< LD	185 ± 4	< LD	< LD	< LD
T86   Ext	< LD	419 ± 10	312 ± 8	81 ± 2	241 ± 6	587 ± 14

ID Filtro	Lítio (ng/m <sup>3</sup> )	Sódio (ng/m <sup>3</sup> )	Potássio (ng/m <sup>3</sup> )	Magnésio (ng/m <sup>3</sup> )	Cálcio (ng/m <sup>3</sup> )	Amónio (ng/m <sup>3</sup> )
T87   Int	< LD	< LD	323 ± 8	< LD	< LD	< LD
T88   Ext	< LD	329 ± 8	78 ± 2	59 ± 1	80 ± 2	152 ± 4
T89   Int	< LD	549 ± 13	< LD	< LD	< LD	< LD
T90   Ext	< LD	624 ± 15	41 ± 1	92 ± 2	31 ± 1	< LD
T91   Int	< LD	< LD	71 ± 2	< LD	< LD	345 ± 8
T92   Ext	< LD	370 ± 9	83 ± 2	59 ± 1	112 ± 3	584 ± 14
T93   Int	< LD	< LD	< LD	51 ± 1	< LD	< LD
T94   Ext	< LD	728 ± 18	67 ± 2	98 ± 2	51 ± 1	362 ± 9
T95   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T96   Ext	< LD	443 ± 11	97 ± 2	80 ± 2	125 ± 3	72 ± 2
T97   Int	< LD	< LD	69 ± 2	62 ± 2	< LD	315 ± 8
T98   Ext	< LD	767 ± 19	64 ± 2	101 ± 2	68 ± 2	531 ± 13
T99   Int	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T100   Ext	< LD	95 ± 2	31 ± 1	22 ± 1	47 ± 1	96 ± 2

**Notas:**

- As incertezas analíticas listadas levam em conta apenas  $u(V_1)$ ,  $u(F_{dil})$  e  $u(C_{i_{ao,CI}})$  - equações (1.41), (1.42), (1.44), (1.45) e (1.46);
- as componentes de incerteza, marcadas a vermelho na Figura 1.15, não foram consideradas no cálculo da incerteza combinada devido à falta de dados;
- a incerteza associada à repetibilidade de uma medição de volume ( $u_v^{rep}$ ) - equação (1.34) - foi obtida a partir de uma estimativa do tipo B (Norma ISO 8655-2:2002), uma vez que não foi possível obter uma estimativa de incerteza do tipo A com base em dados experimentais;
- $u(int)$  [equação (1.43)] não foi levada em conta no cálculo de  $u(C_{i_{ao,CI}})$  por não terem sido disponibilizadas as retas de calibração por parte dos serviços do CESAM da UAveiro.

Tabela A.3 - Teste para aferir a normalidade das distribuições das variáveis estudadas.  $H_0$ : Os dados seguem uma distribuição normal. Rejeitar  $H_0$  se  $Sig. < 5\%$ . Células marcadas a verde mantêm  $H_0$  (dados normais) e as células a laranja rejeitam  $H_0$  (dados não normais). Células a azul denotam que o teste não é adequado devido ao tamanho amostral ( $gl = N$ ).

Poluente   Ambiente		Testes de Normalidade					
		Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup> – ( $N > 30$ )			Shapiro-Wilk – ( $N < 30$ )		
		<i>Estatística</i>	<i>gl</i>	<i>Sig.</i>	<i>Estatística</i>	<i>gl</i>	<i>Sig.</i>
PM <sub>2.5</sub>	Exterior	0,123	47	0,074	0,897	47	0,001
	Interior	0,239	44	0,000	0,704	44	0,000
Sulfato	Exterior	0,181	46	0,001	0,897	46	0,001
	Interior	0,168	36	0,012	0,856	36	0,000
Cloreto	Exterior	0,123	38	0,154	0,917	38	0,008
	Interior	0,365	21	0,000	0,461	21	0,000
Nitrato	Exterior	0,198	47	0,000	0,832	47	0,000
	Interior	0,247	20	0,002	0,832	20	0,003
Sódio	Exterior	0,184	28	0,016	0,885	28	0,005
	Interior	0,260	2		Não calculado ( $N = 2$ )		
Potássio	Exterior	0,263	32	0,000	0,762	32	0,000
	Interior	0,224	9	,200*	0,840	9	0,058
Magnésio	Exterior	0,137	35	0,095	0,918	35	0,012
	Interior	0,260	2		Não calculado ( $N = 2$ )		
Cálcio	Exterior	0,141	18	,200*	0,907	18	0,077
Amónio	Exterior	0,176	31	0,016	0,932	31	0,050
	Interior	0,251	4		0,859	4	0,256
Carbono negro	Exterior	0,203	47	0,000	0,804	47	0,000
	Interior	0,147	44	0,018	0,883	44	0,000
Potencial oxidativo	Exterior	0,175	46	0,001	0,777	46	0,000
	Interior	0,174	44	0,002	0,863	44	0,000

\*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.  
a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela A.4 - Teste para aferir a log-normalidade das distribuições das variáveis estudadas.  $H_0$ : Os dados seguem uma distribuição log-normal. Rejeitar  $H_0$  se  $Sig. < 5\%$ . Células marcadas a verde mantêm  $H_0$  (dados log-normais) e as células a laranja rejeitam  $H_0$  (dados não log-normais). Células a azul denotam que o teste não é adequado devido ao tamanho amostral ( $gl = N$ ).

Ln(Poluento)   Ambiente		Testes de Normalidade					
		Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup> – (N > 30)			Shapiro-Wilk – (N < 30)		
		Estatística	gl	Sig.	Estatística	gl	Sig.
Ln(PM <sub>2.5</sub> )	Exterior	0,090	46	,200*	0,979	46	0,552
	Interior	0,118	44	0,146	0,939	44	0,023
Ln(Sulfato)	Exterior	0,127	46	0,062	0,959	46	0,108
	Interior	0,109	36	,200*	0,939	36	0,046
Ln(Cloreto)	Exterior	0,118	38	0,198	0,933	38	0,025
	Interior	0,197	21	0,032	0,829	21	0,002
Ln(Nitrato)	Exterior	0,085	47	,200*	0,982	47	0,690
	Interior	0,159	20	,200*	0,965	20	0,652
Ln(Sódio)	Exterior	0,139	28	0,176	0,927	28	0,053
	Interior	0,260	2		Não calculado (N = 2)		
Ln(Potássio)	Exterior	0,126	32	,200*	0,928	32	0,035
	Interior	0,160	9	,200*	0,921	9	0,398
Ln(Magnésio)	Exterior	0,081	35	,200*	0,958	35	0,196
	Interior	0,260	2		Não calculado (N = 2)		
Ln(Cálcio)	Exterior	0,120	18	,200*	0,985	18	0,986
Ln(Amónio)	Exterior	0,133	31	0,172	0,938	31	0,073
	Interior	0,259	4		0,905	4	0,456
Ln(Carbono negro)	Exterior	0,100	47	,200*	0,983	47	0,702
	Interior	0,097	44	,200*	0,980	44	0,641
Ln(Potencial oxidativo)	Exterior	0,070	46	,200*	0,988	46	0,913
	Interior	0,118	44	0,143	0,969	44	0,281

\*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela A.5- Matriz de correlações de Spearman ( $r_s$ ) entre as variáveis estudadas.

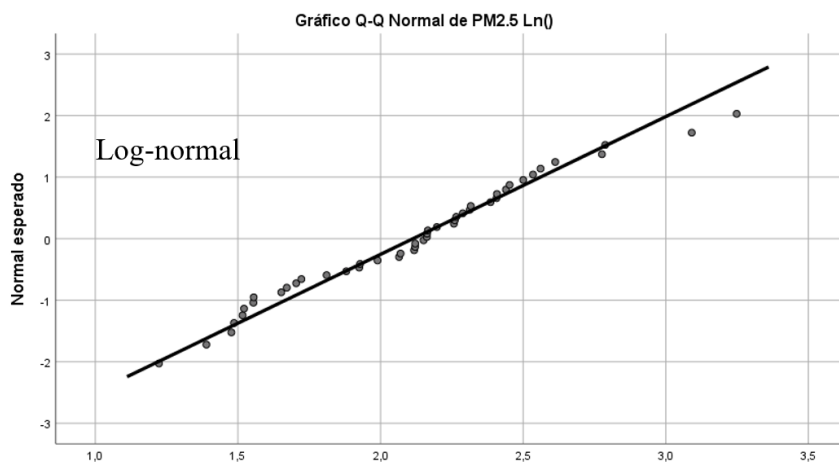
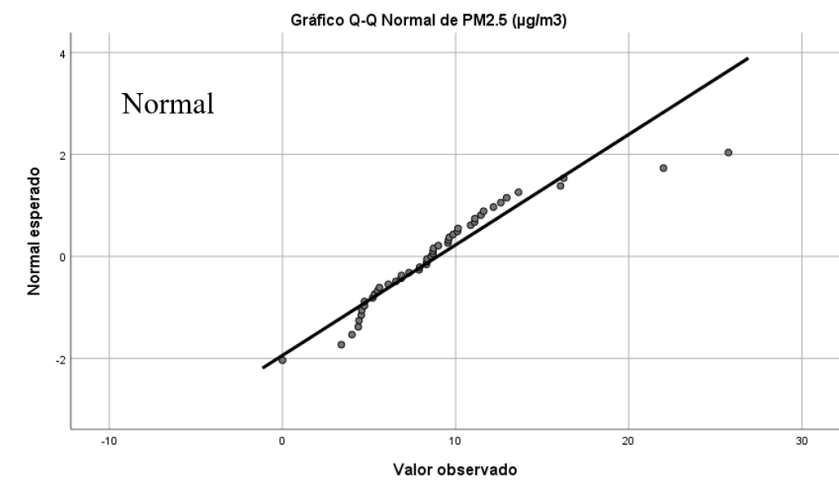
		Correlações não paramétricas de spearman.																					
		PM <sub>2,5</sub> Ext	PM <sub>2,5</sub> Int	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Ext	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Int	Cl <sup>-</sup> Ext	Cl <sup>-</sup> Int	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Ext	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Int	Na <sup>+</sup> Ext	Na <sup>+</sup> Int	Ca <sup>2+</sup> Ext	K <sup>+</sup> Ext	K <sup>+</sup> Int	Mg <sup>2+</sup> Ext	Mg <sup>2+</sup> Int	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ext	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Int	Carbono negro Ext	Carbono negro Int	Potencial oxidativo Ext	Potencial oxidativo Int	
PM <sub>2,5</sub> Ext	Coefficiente de Correlação	1	0,121	,469**	0,120	0,280	-0,042	,604**	0,123	,554**	-1,000	,478*	,417*	-0,083	,512**	1,000	,391*	1,000**	,318*	0,126	,416**	-0,099	
	Sig. (2 extremidades)		0,438	0,001	0,493	0,088	0,860	0,000	0,616	0,002	0,000	0,045	0,018	0,831	0,002	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,419	0,004	0,529
	N	47	43	46	35	38	20	47	19	28	2	18	32	9	35	2	31	3	47	43	46	43	43
PM <sub>2,5</sub> Int	Coefficiente de Correlação	0,121	1	0,044	,347*	0,130	0,356	0,142	,466*	0,198	1,000	-0,036	-0,067	0,067	-0,008	1,000	-0,196	0,000	0,008	,487**	0,101	0,181	
	Sig. (2 extremidades)	0,438		0,784	0,038	0,463	0,113	0,363	0,038	0,353	0,000	0,899	0,728	0,865	0,967	0,000	0,327	1,000	0,958	0,001	0,526	0,241	
	N	43	44	42	36	34	21	43	20	24	2	15	29	9	31	2	27	4	43	44	42	44	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,469**	0,044	1	,362*	-0,025	,561*	,526**	0,118	0,285	-1,000	,667**	0,115	-0,400	0,325	1,000	,699**	-1,000**	-0,037	-0,239	,435**	0,044	
	Sig. (2 extremidades)	0,001	0,784		0,035	0,882	0,012	0,000	0,632	0,141	0,000	0,003	0,540	0,286	0,061	0,000	0,000	0,000	0,807	0,127	0,003	0,780	
	N	46	42	46	34	37	19	46	19	28	2	17	31	9	34	2	30	3	46	42	45	42	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Int	Coefficiente de Correlação	0,120	,347*	,362*	1	0,127	0,381	0,166	0,388	,548*	1,000	0,000	-0,353	0,143	0,298	1,000	0,205	1,000**	-0,278	0,012	-0,085	0,013	
	Sig. (2 extremidades)	0,493	0,038	0,035		0,520	0,119	0,339	0,091	0,010	0,000	0,910	0,736	0,123	0,360	0,000	0,106	0,947	0,628	0,012	0,941		
	N	35	36	34	36	28	18	35	20	21	2	13	24	8	28	2	22	4	35	36	35	36	
Cl <sup>-</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	0,280	0,130	-0,025	0,127*	1	-,549*	0,115	-0,432	,803**	-1,000	-0,240	-0,177	0,143	,766**	-1,000	-0,221	0,500	-0,238	,359*	-0,290	-0,132	
	Sig. (2 extremidades)	0,088	0,463	0,882	0,520		0,022	0,490	0,094	0,000	0,409	0,398	0,760	0,000	0,310	0,667	0,310	0,667	0,151	0,037	0,081	0,458	
	N	38	34	37	28	38	17	38	16	28	2	14	25	7	33	2	23	3	38	34	37	34	
Cl <sup>-</sup> Int	Coefficiente de Correlação	-0,042	0,356	,561*	0,381	-,549*	1	0,421	0,291	-0,084	1,000	0,371	0,126	-0,100	-0,152	-1,000	0,233	1,000	-0,102	-0,129	0,292	-0,225	
	Sig. (2 extremidades)	0,860	0,113	0,012	0,119	0,022		0,064	0,385	0,795	0,000	0,468	0,681	0,873	0,560	0,000	0,546	0,000	0,667	0,579	0,212	0,328	
	N	20	21	19	18	17	21	20	11	12	2	6	13	5	17	2	9	2	20	21	20	21	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,604**	0,142	,526**	0,166	0,115	0,421	1	0,019	0,170	-1,000	0,284	,639**	-,767**	,453**	1,000	,433*	-0,500	,413**	-0,134	,458**	-0,072	
	Sig. (2 extremidades)	0,000	0,363	0,000	0,339	0,490	0,064		0,937	0,388	0,000	0,254	0,000	0,016	0,006	0,000	0,015	0,667	0,004	0,392	0,001	0,644	
	N	47	43	46	35	38	20	47	19	28	2	18	32	9	35	2	31	3	47	43	46	43	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Int	Coefficiente de Correlação	0,123	,466*	0,118	0,388	-0,432	0,291	0,019	1	-0,301		-0,048	-0,236	0,048	-0,361	1,000	-0,049	0,000	0,051	0,182	0,089	0,105	
	Sig. (2 extremidades)	0,616	0,038	0,632	0,091	0,094	0,385	0,937		0,342		0,911	0,437	0,911	0,187	0,000	0,880	1,000	0,836	0,443	0,716	0,659	
	N	19	20	19	20	16	11	19	20	12	1	8	13	8	15	2	12	4	19	20	19	20	
Na <sup>+</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,554**	0,198	0,285	,548*	,803**	-0,084	0,170	-0,301	1		-0,115	-0,297	0,800	,867**	1,000	0,148	1,000**	-0,332	0,393	-0,197	-0,304	
	Sig. (2 extremidades)	0,002	0,353	0,141	0,010	0,000	0,795	0,388	0,342			0,707	0,190	0,200	0,000	0,000	0,559	0,000	0,084	0,057	0,326	0,148	
	N	28	24	28	21	28	12	28	12	28	2	13	21	4	28	2	18	3	28	24	27	24	
Na <sup>+</sup> Int	Coefficiente de Correlação	-1,000**	1,000**	-1,000**	1,000**	-1,000**	1,000**	-1,000**			1			-1,000					-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	Sig. (2 extremidades)																						
	N	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	1	2	1	2	0	1	0	2	2	2	2	
Ca <sup>2+</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,478*	-0,036	,667**	0,000	-0,240	0,371	0,284	-0,048	-0,115		1	0,391	-0,600	-0,071	1,000	0,497	-0,500	0,230	-0,189	,637**	0,293	
	Sig. (2 extremidades)	0,045	0,899	0,003	1,000	0,409	0,468	0,254	0,911	0,707		0,108	0,285	0,800	0,050	0,667	0,050	0,667	0,358	0,499	0,006	0,289	
	N	18	15	17	13	14	6	18	8	13	1	18	18	5	15	2	16	3	18	15	17	15	
K <sup>+</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,417*	-0,067	0,115	-0,353	-0,177	0,126	,639**	-0,236	-0,297	-1,000**	0,391	1	-0,429	-0,011	1,000	0,238	-0,500	,695**	-0,197	,530**	-0,306	
	Sig. (2 extremidades)	0,018	0,728	0,540	0,091	0,398	0,681	0,000	0,437	0,190	0,000	0,108		0,289	0,959	0,262	0,667	0,000	0,307	0,002	0,107		
	N	32	29	31	24	25	13	32	13	21	2	18	32	8	25	2	24	3	32	29	31	29	
K <sup>+</sup> Int	Coefficiente de Correlação	-0,083	0,067	-0,400	0,143	0,143	-0,100	-,767**	0,048	0,800	-0,600	-0,429	1	-0,429	0,000	1,000**	0,050	1,000**	0,050	0,017	-0,550	0,033	
	Sig. (2 extremidades)	0,831	0,865	0,286	0,736	0,760	0,873	0,016	0,911	0,200	0,285	0,289	0,397	0,000	0,000	0,000	0,898	0,966	0,125	0,932	0,125		
	N	9	9	9	8	7	5	9	8	4	1	5	8	9	6	1	5	3	9	9	9	9	
Mg <sup>2+</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,512**	-0,008	0,325	0,298	,766**	-0,152	,453**	-0,361	,867**	1,000**	-0,071	-0,011	-0,429	1	1,000	-0,018	-0,500	-0,204	0,237	-0,119	-0,228	
	Sig. (2 extremidades)	0,002	0,967	0,061	0,123	0,000	0,560	0,006	0,187	0,000	0,000	0,800	0,959	0,397	0,000	0,000	0,938	0,667	0,241	0,199	0,501	0,218	
	N	35	31	34	28	33	17	35	15	25	2	15	25	6	35	2	22	3	35	31	34	31	
Mg <sup>2+</sup> Int	Coefficiente de Correlação	1,000**	1,000**	1,000**	1,000**	-1,000**	-1,000**	1,000**	1,000**	1,000**		1,000**	1,000**		1,000**	1	1,000		1,000	1,000	1,000	1,000	
	Sig. (2 extremidades)																						
	N	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ext	Coefficiente de Correlação	,391*	-0,196	,699**	0,205	-0,221	0,233	,433*	-0,049	0,148		0,497	0,238	0,000	-0,018	1,000**	1	1,000	-0,163	-0,204	,485**	0,078	
	Sig. (2 extremidades)	0,030	0,327	0,000	0,360	0,310	0,546	0,015	0,880	0,559		0,050	0,262	1,000	0,938	0,000	0,381	0,308	0,381	0,308	0,007	0,698	
	N	31	27	30	22	23	9	31	12	18	1	16	24	5	22	2	31	2	31	27	30	27	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Int	Coefficiente de Correlação	1,000**	0,000	-1,000**	1,000**	0,500	1,000**	-0,500	0,000	1,000**		-0,500	-0,500	1,000**	-0,500		1,000**	1	-0,500	0,600	-0,500	-0,400	
	Sig. (2 extremidades)		1,000			0,667	0,667	1,000		0,667		0,667	0,667	0,667	0,667		0,667		0,667	0,400	0,667	0,600	
	N	3	4	3	4	3	2	3	4	3	0	3	3	3	3	1	2	4	3	4	3	4	
Carbono negro Ext	Coefficiente de Correlação	,318*	0,008	-0,037	-0,278	-0,238	-0,102	,413**	0,051	-0,332	-1,000**	0,230	,695**	0,050	-0,204	-1,000**	-0,163	-0,500	1	-0,164	-0,111**	-0,107	
	Sig. (2 extremidades)	0,030	0,958	0,807	0,106	0,151	0,668	0,004	0,836	0,084	0,000	0,358	0,000	0,898	0,241	0,381	0,667	0,293	0,293	0,005	0,493		
	N	47	43	46	35	38	20	47	19	28	2	18	32	9	35	2	31	3	47	43	46	43	
Carbono negro Int	Coefficiente de Correlação	0,126	,487**	-0,23																			

Tabela A.6 - Output SPSS: Teste de Mann-Whitney para aferir diferenças significativas entre o interior e o exterior.

Resumo de Teste de Hipótese				
	Hipótese nula ( $H_0$ )	Teste	Sig.	Decisão
1 PM <sub>2,5</sub>	A distribuição de PM <sub>2,5</sub> é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	0,680	Reter a hipótese nula.
2 Sulfato	A distribuição de Sulfato é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	<b>0,030</b>	Rejeitar a hipótese nula.
3 Cloreto	A distribuição de Cloreto é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	0,486	Reter a hipótese nula.
4 Nitrato	A distribuição de Nitrato é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	<b>0,025</b>	Rejeitar a hipótese nula.
5 Sódio	A distribuição de Sódio é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	,055 <sup>a</sup>	Reter a hipótese nula.
6 Potássio	A distribuição de Potássio é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	<b>,032<sup>a</sup></b>	Rejeitar a hipótese nula.
7 Magnésio	A distribuição de Magnésio é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	,589 <sup>a</sup>	Reter a hipótese nula.
8 Cálcio	A distribuição de Cálcio é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	. <sup>b</sup>	Incapaz de calcular.
9 Amónio	A distribuição de Amónio é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	,277 <sup>a</sup>	Reter a hipótese nula.
10 Carbono Negro	A distribuição de carbono negro é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	0,353	Reter a hipótese nula.
11 Potencial Oxidativo	A distribuição de potencial oxidativo é igual no interior e no exterior.	Amostras Independentes de Teste U de Mann-Whitney	<b>0,000</b>	Rejeitar a hipótese nula.

São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é ,050.  
a. A exata significância é exibida para este teste.  
b. Pelo menos um dos grupos especificados está vazio.

## PM<sub>2.5</sub> exterior



## PM<sub>2.5</sub> interior

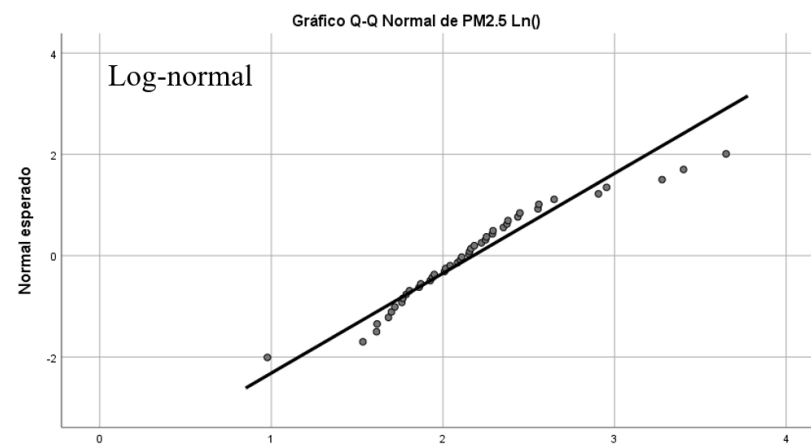
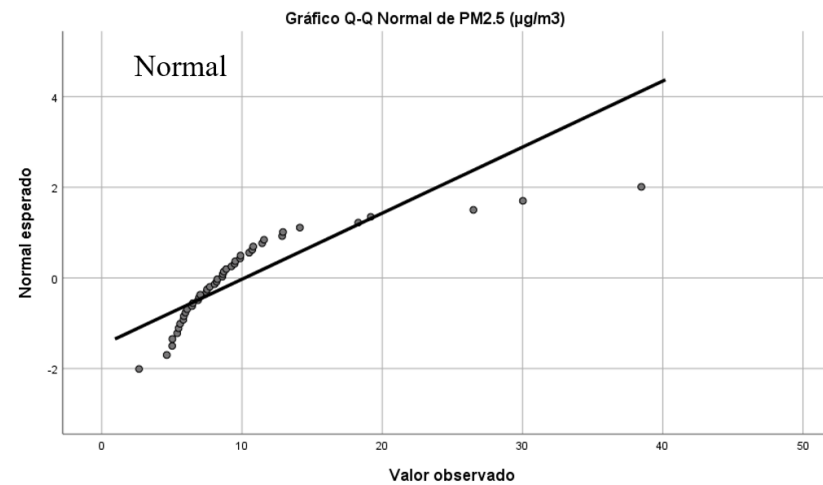
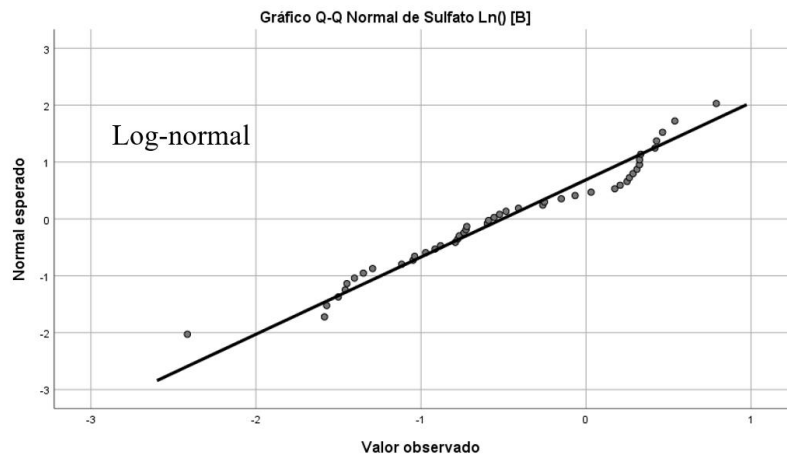
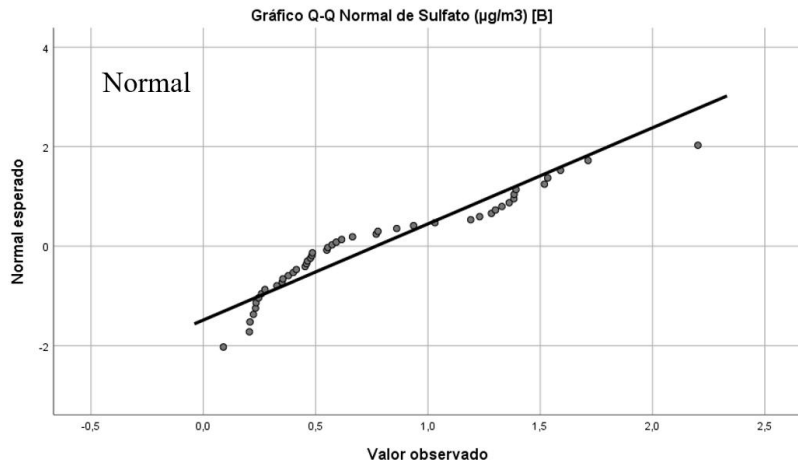


Figura A.1 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de PM<sub>2.5</sub> (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Sulfato exterior



## Sulfato interior

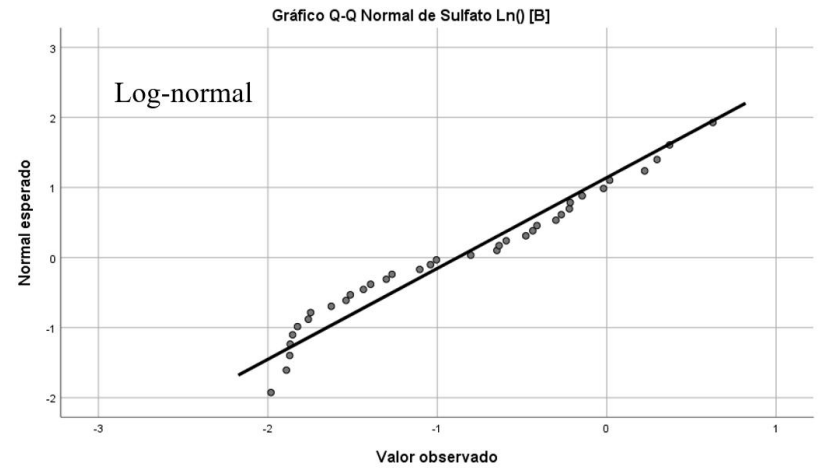
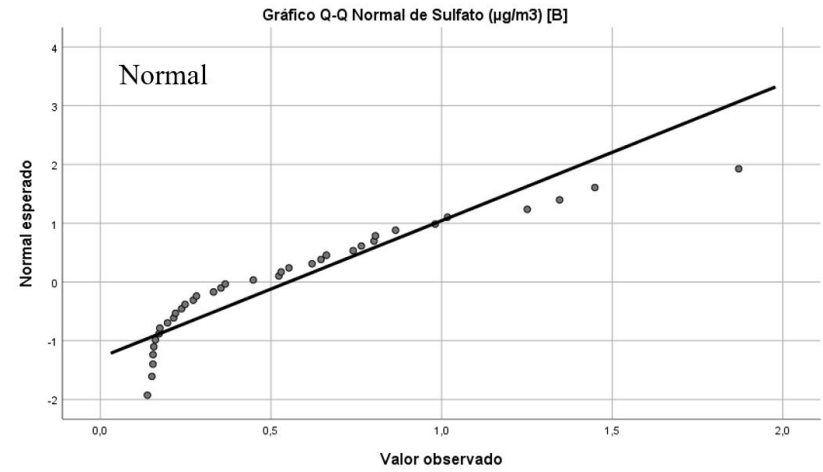


Figura A.2 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de sulfato (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

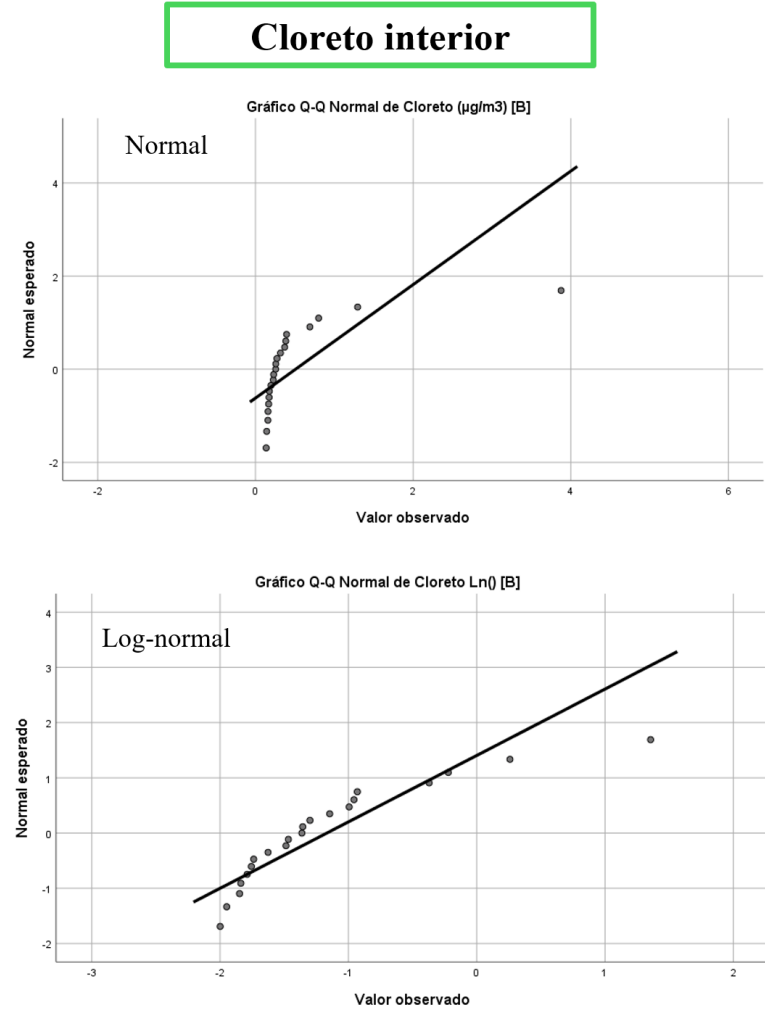
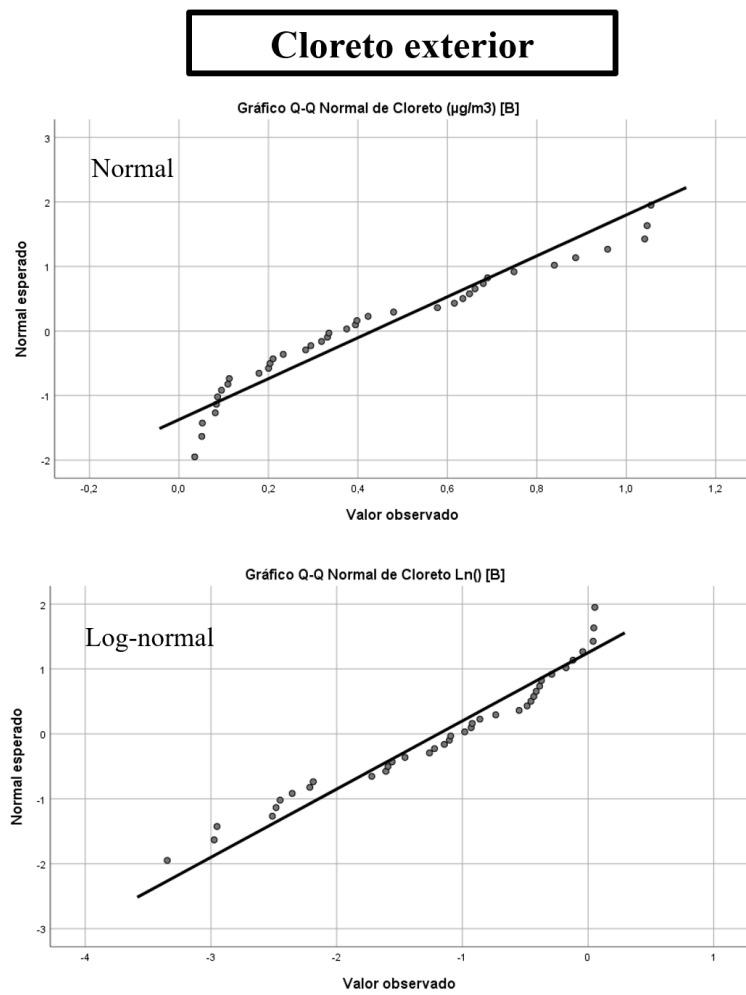
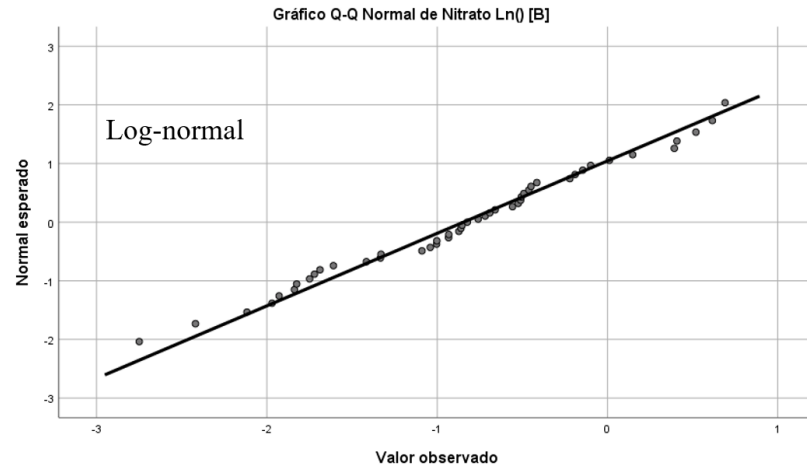
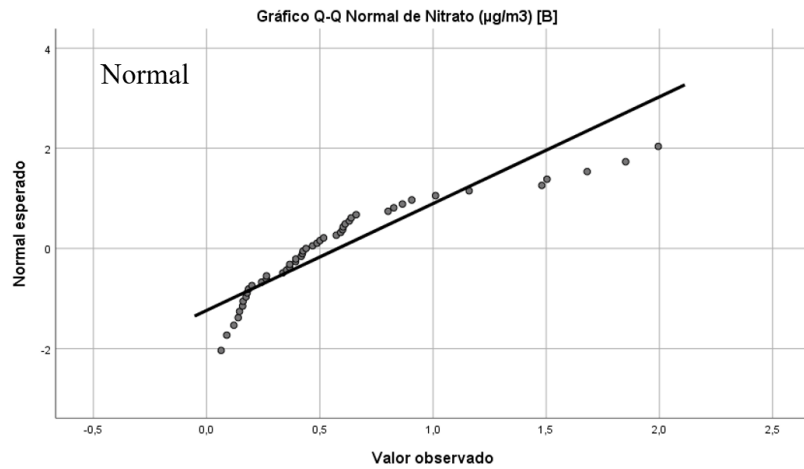


Figura A.3 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de cloreto (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Nitrato exterior



## Nitrato interior

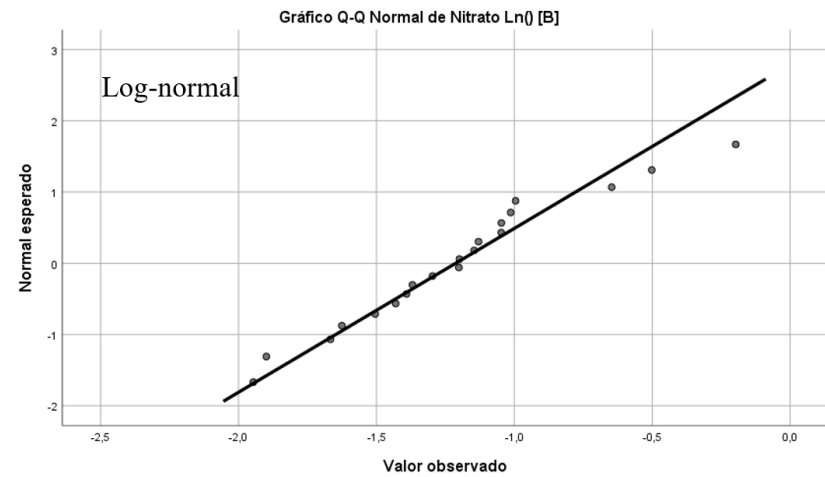
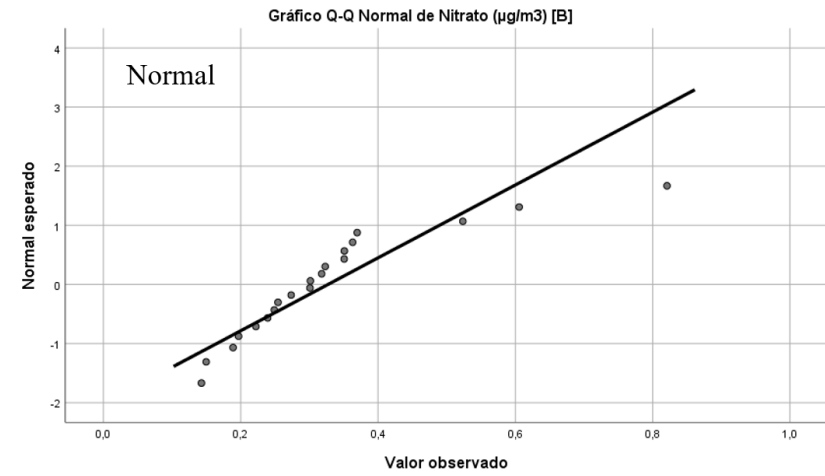
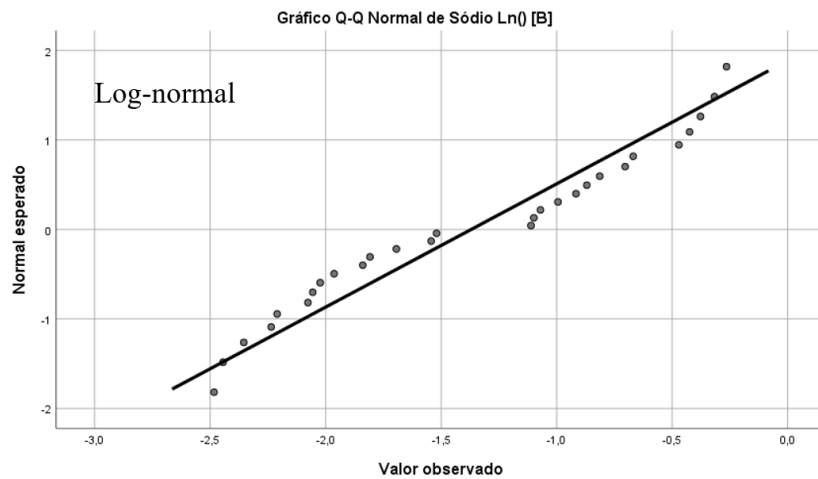
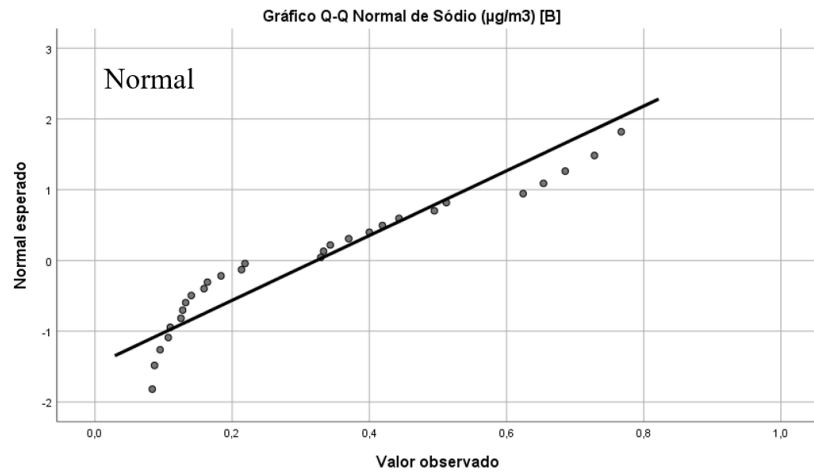


Figura A.4 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de nitrato (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Sódio exterior



## Sódio interior ( $N = 2$ )

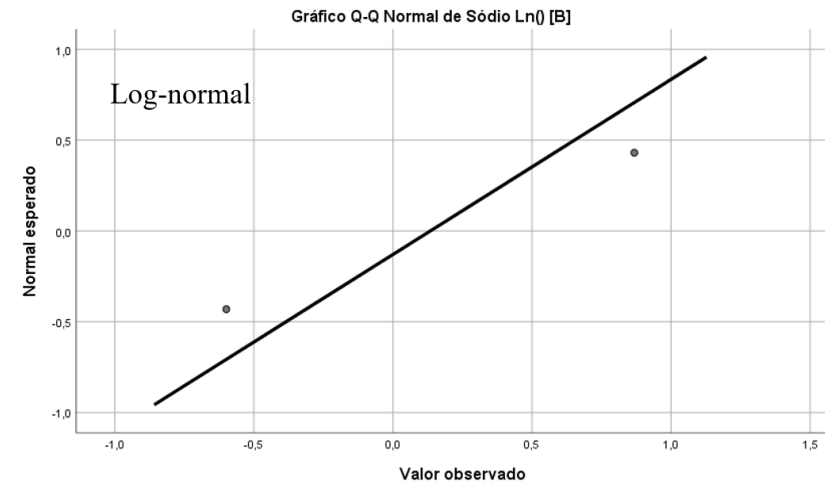
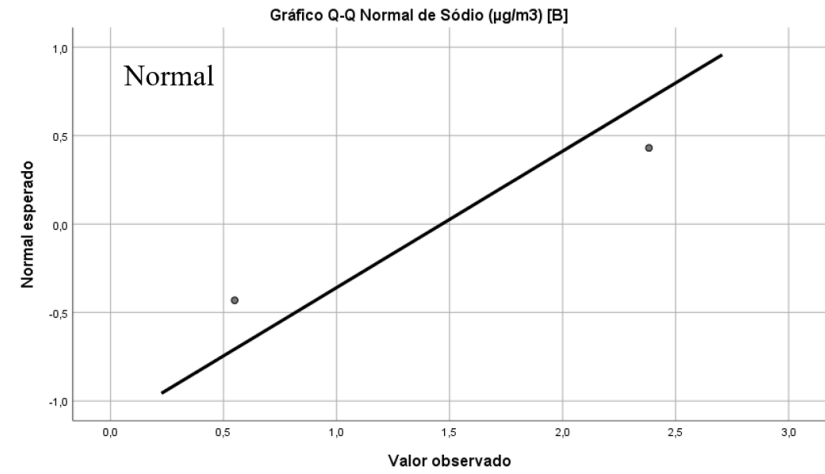
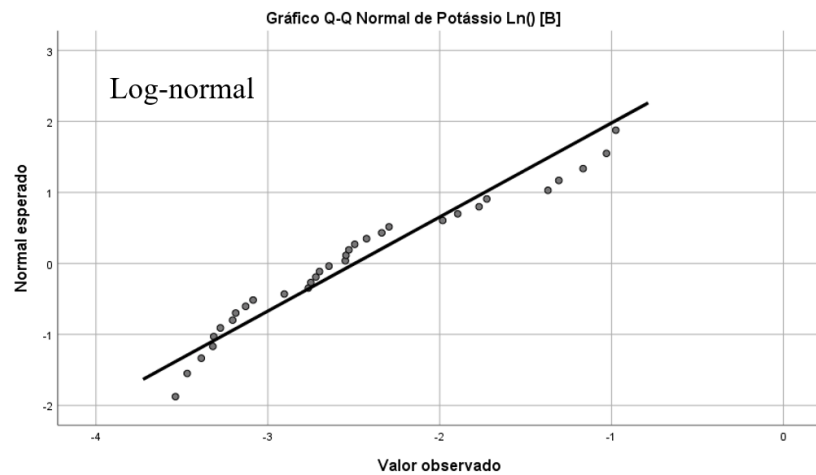
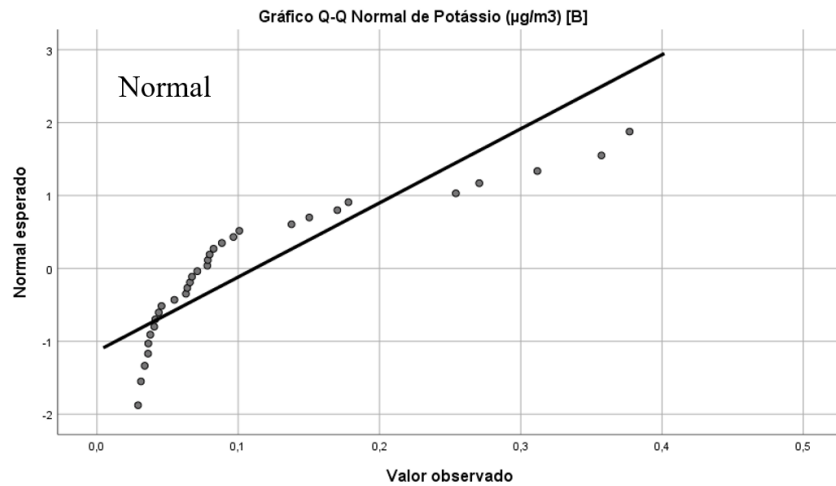


Figura A.5 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião sódio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Potássio exterior



## Potássio interior

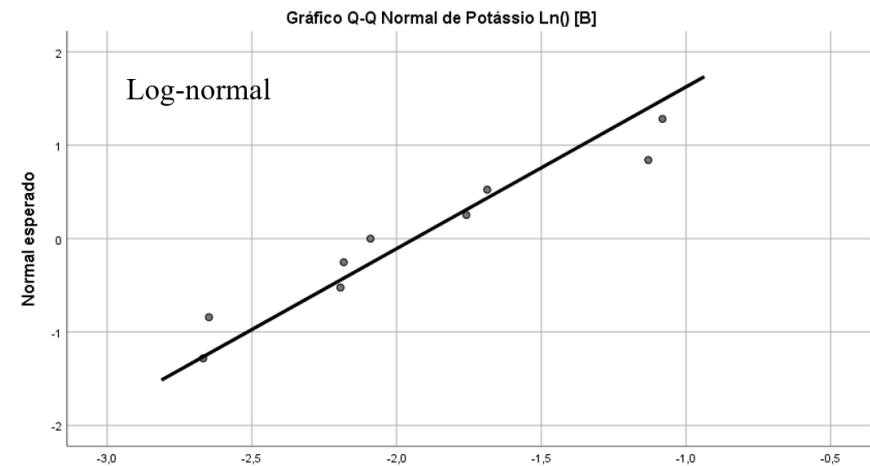
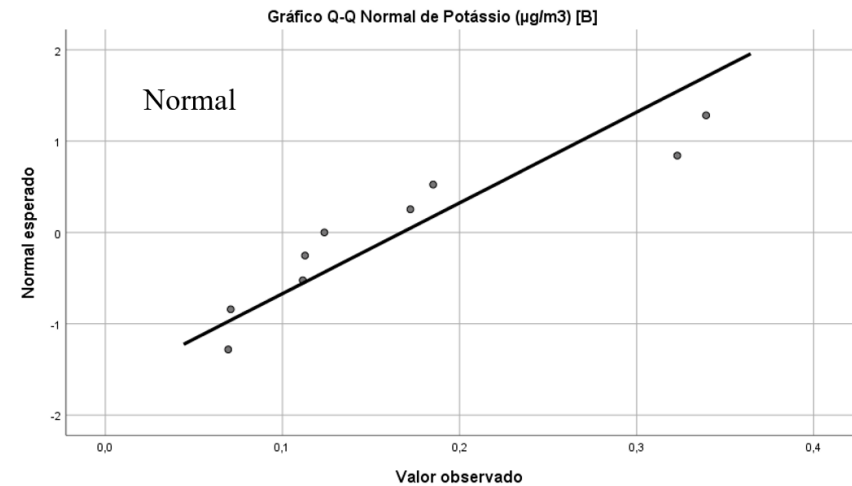


Figura A.6 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião potássio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

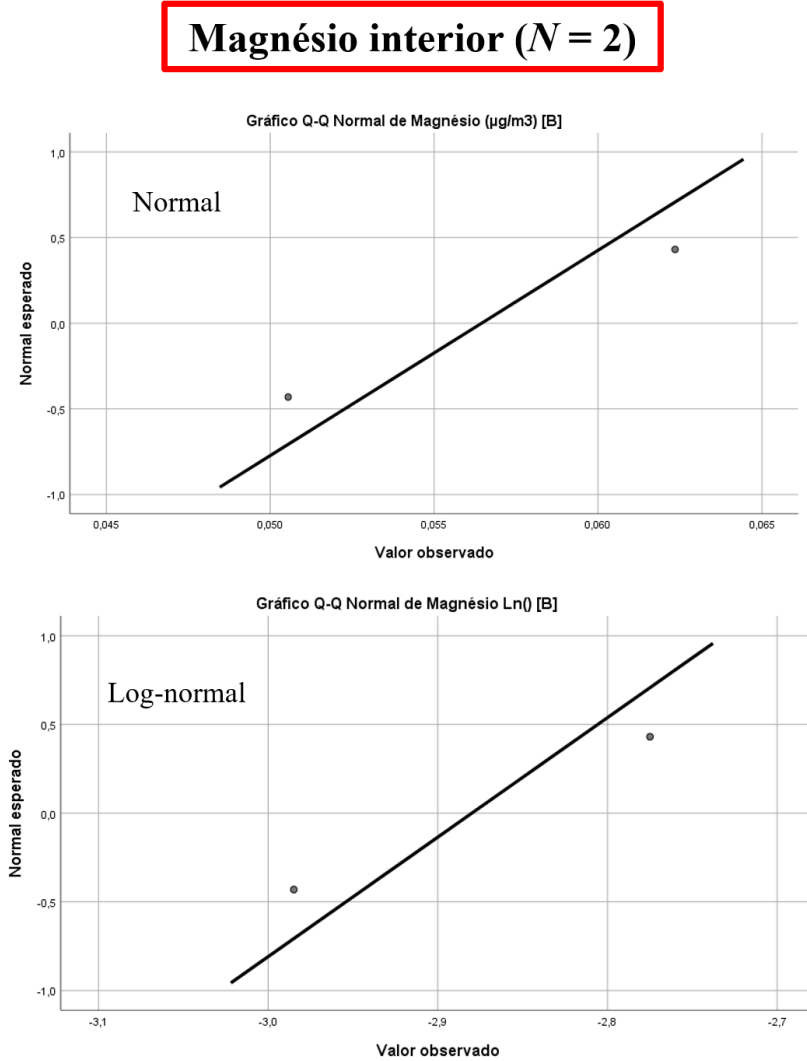
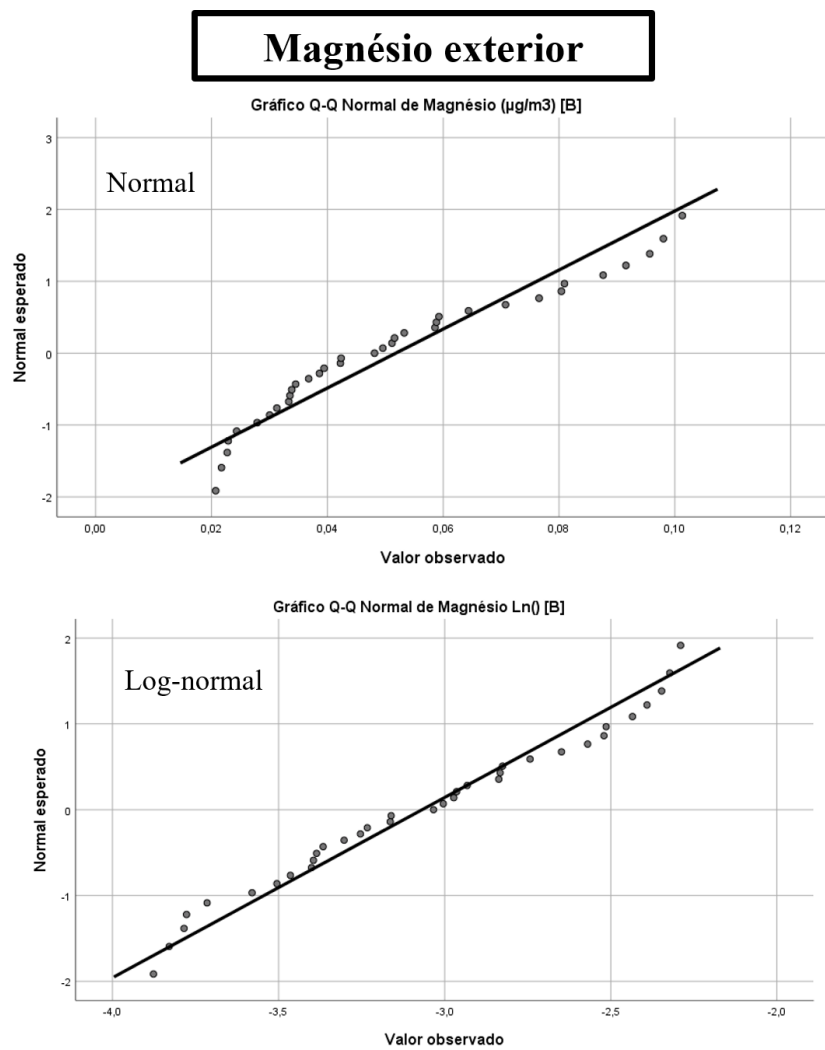


Figura A.7 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião magnésio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

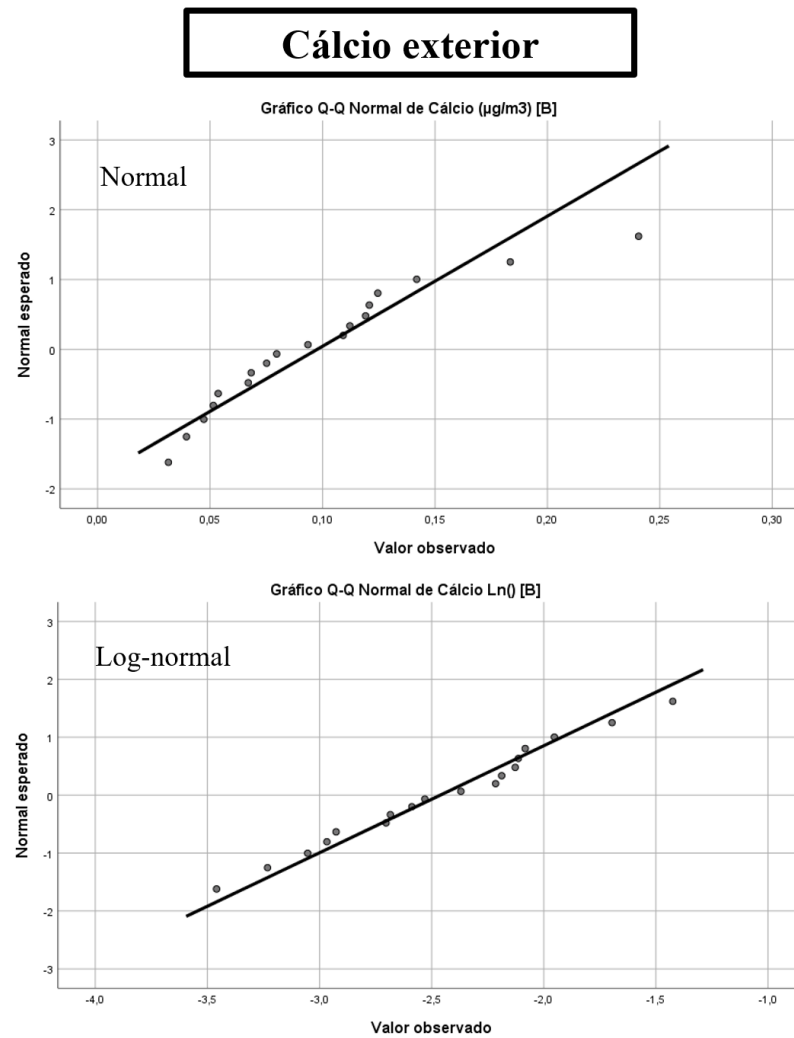
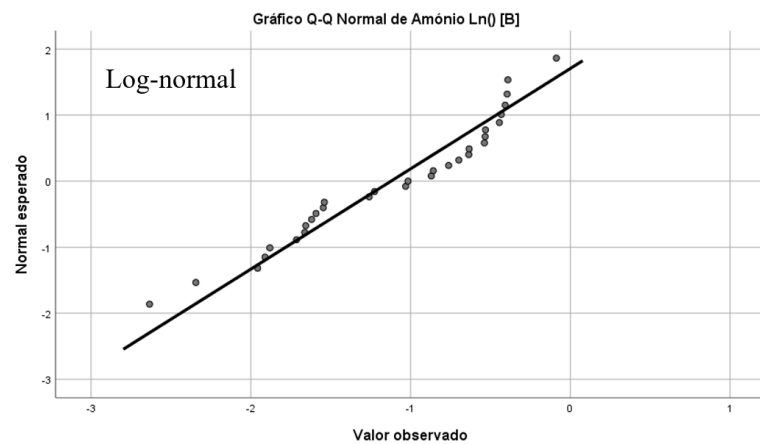
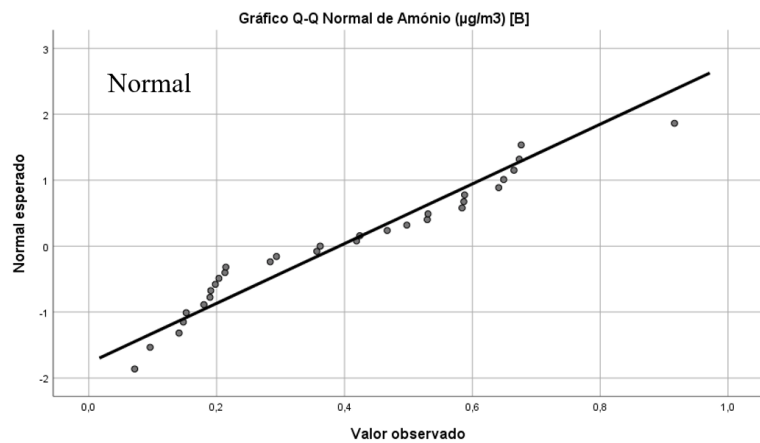


Figura A.8 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica do ião cálcio (exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Amónio exterior



## Amónio interior ( $N = 4$ )

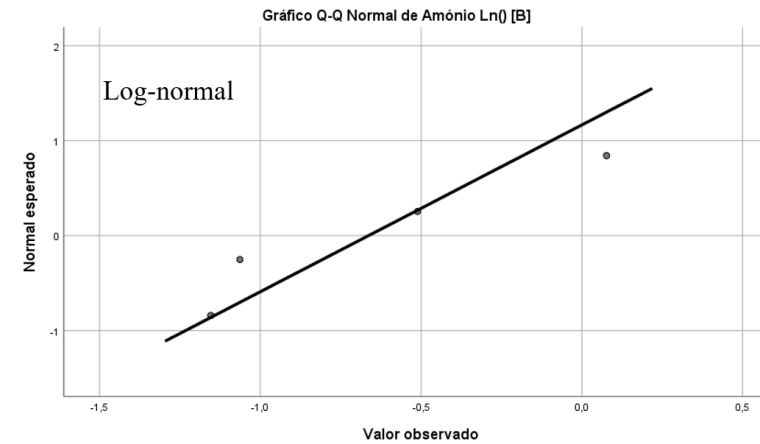
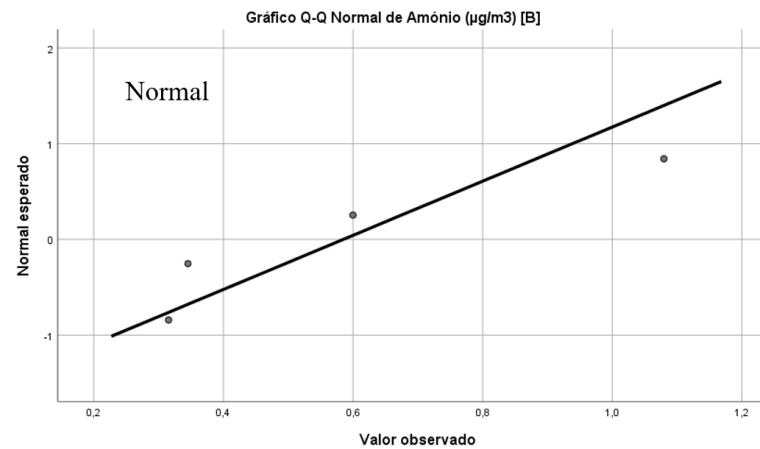
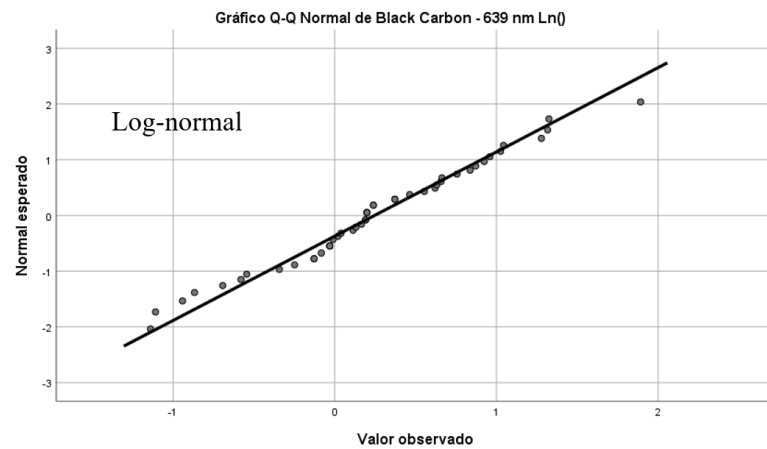
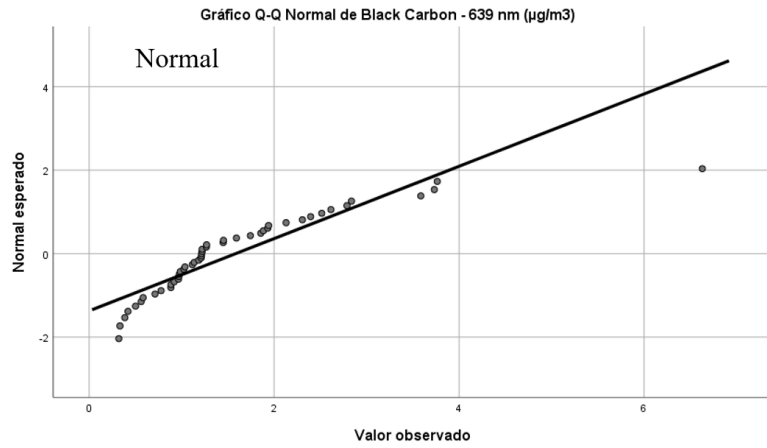


Figura A.9 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de amónio (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Carbono negro exterior



## Carbono negro interior

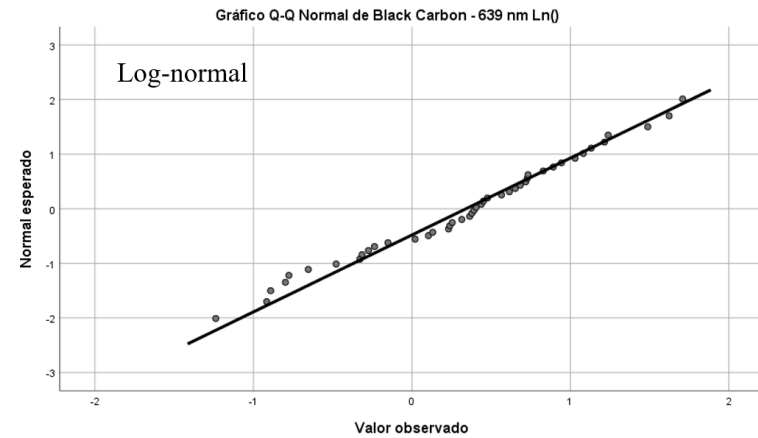
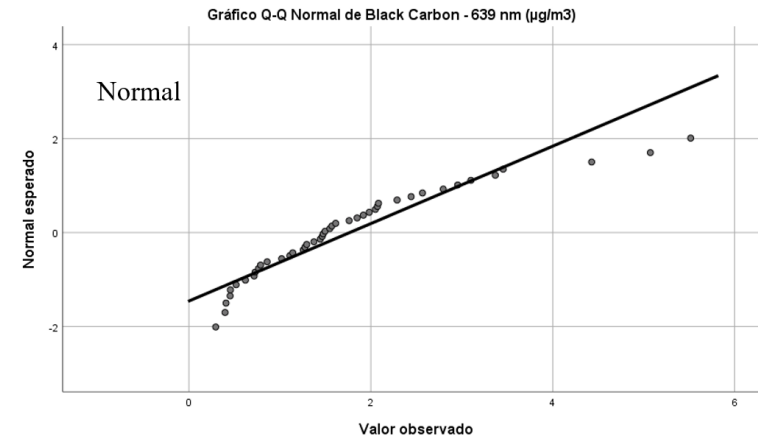
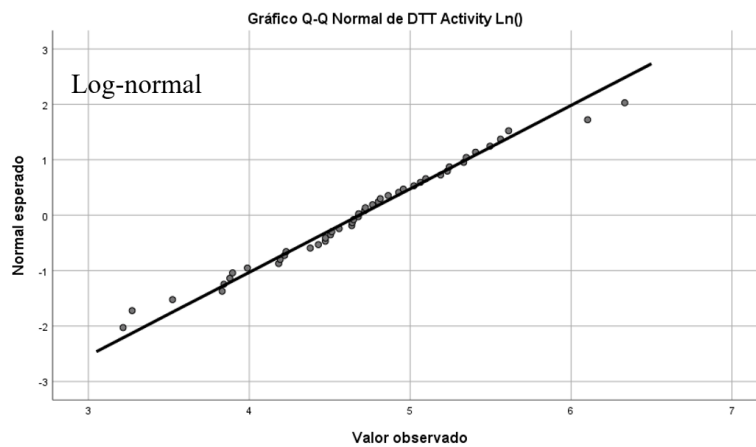
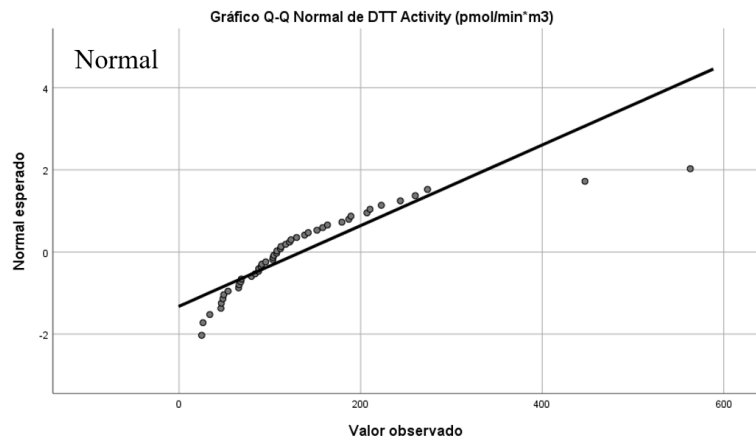


Figura A.10 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para a concentração mássica de carbono negro (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).

## Potencial oxidativo exterior



## Potencial oxidativo interior

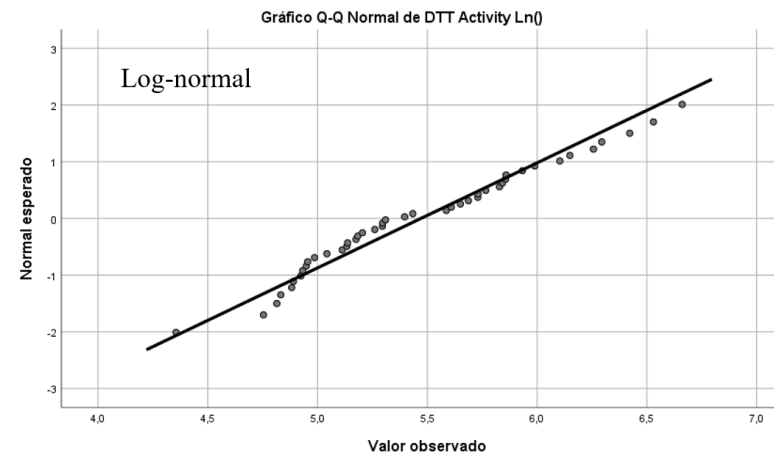
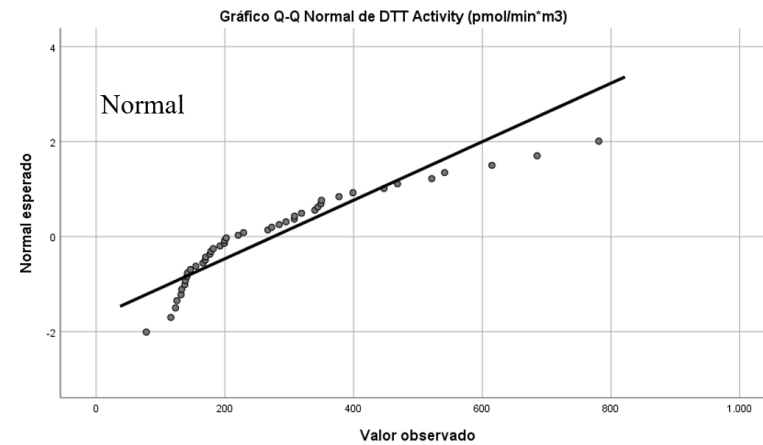


Figura A.11 - Comparação do ajuste à normalidade e log-normalidade para o potencial oxidativo da PM<sub>2.5</sub> (interior e exterior) através de gráficos quantil-quantil (Q-Q).