



HAL
open science

Deposição atmosférica de poeiras e níveis de elementos traço numa cidade industrial no litoral centro de Portugal

A.R. Oliveira, M.J. Rangel, Y. Noack, M Cabral Pinto, P Dinis, E Gomes, J. Costa, C. Costa, D Terroso, F. Rocha, et al.

► To cite this version:

A.R. Oliveira, M.J. Rangel, Y. Noack, M Cabral Pinto, P Dinis, et al.. Deposição atmosférica de poeiras e níveis de elementos traço numa cidade industrial no litoral centro de Portugal. *Comunicações Geológicas*, 2020, 107 (Especial II), pp.185-194. hal-02926382

HAL Id: hal-02926382

<https://hal.science/hal-02926382>

Submitted on 2 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Deposição atmosférica de poeiras e níveis de elementos traço numa cidade industrial no litoral centro de Portugal

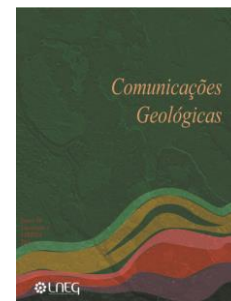
Atmospheric dust deposition and levels of trace elements in an industrial city in the Portuguese coastline

A. R. Oliveira¹, M. J. Rangel¹, Y. Noack², M. Cabral Pinto^{1,3}, P. Dinis⁴, E. Gomes⁵, J. Costa⁶, C. Costa^{1,3}, D. Terroso^{1,3}, F. Rocha^{1,3}, J. F. Santos^{1,3}, M. Antunes⁷, P. Marinho Reis^{3,7*}

Recebido em 07/11/2019 / Aceite em 13/12/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: O presente estudo pretendeu (i) identificar padrões geoquímicos espaciais e temporais na deposição atmosférica, e (ii) avaliar potenciais contribuições de fontes locais e alóctones para a composição química das poeiras atmosféricas no concelho de Estarreja. Dois coletores foram colocados em áreas exteriores de duas escolas localizadas poucos quilómetros a sul da zona industrial. A recolha das amostras foi realizada mensalmente, de maio a agosto de 2018. As frações solúvel e insolúvel da deposição atmosférica foram analisadas por ICP-MS para determinar as concentrações quase-totais dos elementos químicos. Os resultados mostram a ocorrência de dois eventos distintos de maior fluxo de deposição atmosférica: (i) um em maio, caracterizado pela deposição de elementos traço em formas solúveis, detetado em ambas as escolas e (ii) um segundo em agosto, caracterizado pela deposição de elementos maiores em formas insolúveis, detetado apenas na escola mais distante do complexo industrial. No geral, os resultados indicam uma deposição antrópica de aerossóis em maio e uma deposição de partículas litogénicas em agosto.

Palavras-chave: Deposição atmosférica, fração solúvel, fração insolúvel, elementos potencialmente tóxicos, zona industrial.

Abstract: Due to their high toxicity and reactivity in atmospheric particles, metal(loids) are a category of pollutants of great concern in air pollution. The present study aimed (i) to identify spatial and temporal geochemical patterns in atmospheric deposition, and (ii) to evaluate potential contributions from local and regional sources to the chemical composition of atmospheric dust, in the industrial city of Estarreja. Two collectors were placed in exterior areas of two schools located few kilometres south from the industrial zone, one within an urban setting and another in a rural environment. Samples were collected monthly from May and August 2018. The soluble and insoluble fractions of atmospheric were analysed by ICP-MS to determine near-total concentrations of the chemical elements. The results indicate two distinct events of higher atmospheric deposition flux. The first event, detected in both schools, occurred in May and is characterized by the deposition of trace elements in soluble forms. The second occurred in August and is characterized by the deposition of major elements in insoluble forms. This later episode was detected only at the school furthest from the industrial complex. Overall, the results indicate an anthropogenic aerosol deposition in May and a lithogenic particle deposition in August.

Keywords: Particulate matter, soluble fraction, insoluble fraction, potentially toxic elements, industrial area.

¹GEOBIOTEC, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

⁴MARE - Marine and Environmental Sciences Centre, Department of Earth Sciences, 3030-790 Coimbra, Portugal.

³Centro de Investigação da Terra e do Espaço da Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.

⁶ADAI-LAETA, Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra, Rua Luís Reis Santos, 3030-788 Coimbra, Portugal.

⁷Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Departamento de Ciências da Terra, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.

*Autor correspondente/Corresponding Author: pmarinho@det.uminho.pt

1. Introdução

A saúde ambiental em todo o mundo depende fortemente da qualidade dos solos, da água e do ar (Lelieveld *et al.*, 2015). O rápido crescimento populacional, a par da intensa urbanização e desenvolvimento industrial nas áreas urbanas, tem contribuído para a degradação da qualidade do ar destas regiões. Os poluentes atmosféricos podem ser transportados por longas distâncias em partículas muito pequenas. Essas partículas quando agregadas ou lavadas pela água da chuva são chamadas de deposição atmosférica, seca e húmida, respetivamente. A deposição de partículas secas ocorre por impacto direto ou por deposição gravitacional em superfícies terrestres ou aquáticas. Na deposição húmida, iões, aerossóis e gases são dissolvidos ou suspensos em gotículas de água ou cristais de gelo. Além de processos de transporte de longo alcance, as deposições seca e húmida também ocorrem localmente (Azimi *et al.*, 2003; Bisquert *et al.*, 2017). A taxa de deposição dos poluentes depende de vários fatores, como a sua origem e concentração, as variáveis climatéricas, o vento, e as características da paisagem recetora (Rühling e Tyler, 2004). Atualmente, a literatura disponível sobre a relação entre o impacto da deposição atmosférica e o processo de contaminação ambiental é ainda escassa, e o carácter dessa relação não está ainda bem compreendido. Pela sua elevada toxicidade e pela reatividade que apresentam nas partículas atmosféricas, os metais/metaloídes constituem uma categoria de poluentes cuja monitorização é importante. Estes, são ubíquos no ambiente, onde são introduzidos através de uma variedade de fontes naturais como a poeira do solo (poeira fugitiva), *sprays* marinhos e partículas encontradas nas cinzas de vulcões e incêndios florestais. As principais fontes antrópicas são a queima de

¹Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

²Aix Marseille Université, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France.

combustíveis, incineração de resíduos, produção de metais não ferrosos, ferrosos, aço e cimento, atividade mineira e fertilizantes e inseticidas usados na agricultura (Jaishankar *et al.*, 2014; Albuquerque *et al.*, 2017). Estes metais/metalóides potencialmente tóxicos são não biodegradáveis e bioacumuláveis (Bisquert *et al.*, 2017), e uma vez na atmosfera, podem ser inalados ou ingeridos e absorvidos pelo corpo, dependendo de sua biodisponibilidade (Park e Wexler, 2008; Valiulis *et al.*, 2015).

Este estudo foi realizado com os objetivos principais de (i) identificar padrões geoquímicos espaciais e temporais da deposição atmosférica na área de estudo, e (ii) avaliar potenciais contribuições de fontes locais e alóctones para a composição química das poeiras atmosféricas. Esta avaliação foi feita com base no fluxo da deposição atmosférica total e no fluxo de deposição dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs), em duas escolas localizadas próximo do complexo industrial.

2. Área de estudo

O município de Estarreja localiza-se na Zona Litoral da Região Centro de Portugal Continental, especificamente no Distrito de Aveiro (Fig. 1a). O município abrange uma área de 108 km², com uma ocupação do solo variando entre urbana (26%), agrícola (33%) e florestada (24%). A população residente estimada é de 26997 habitantes (CCDR 2011). Segundo o sistema de classificação climática Köppen-Geiger, o clima é classificado como temperado (tipo Csb), caracterizado por um inverno chuvoso e um verão seco e pouco quente, com uma temperatura média anual de 14,9 °C e precipitação média anual de 1048 mm. As principais direções do vento são N e NW, no verão, e E e SE, no inverno (Figueiredo *et al.*, 2013). Também para o verão de 2018, especificamente entre os meses de maio e setembro, os dados registados pela estação meteorológica da Universidade de Aveiro (Oliveira, 2019), indicaram ventos predominantes de NW. A importância da agricultura para o município conduziu à instalação, nos anos 50, do Complexo Químico de Estarreja (CQE), um dos mais importantes centros da indústria petroquímica nacional. Desde a sua instalação, o complexo tem produzido uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, como fertilizantes (a partir de minérios sulfuretos), ácido nítrico, anilina, nitrobenzeno, compostos clorados (a partir do sal-gema), poliuretanos, entre outros (Marinho Reis *et al.*, 2018). A par do desenvolvimento industrial, observou-se a evolução da rede viária e ferroviária, assim como o crescimento populacional. Assim, importa investigar potenciais impactos deste desenvolvimento industrial e urbano na qualidade do ar da região. Estudos recentes têm relatado níveis elevados de contaminantes ambientais no meio ambiente, como Hg em sedimentos lagunares (Pereira *et al.* 2009), As no solo e nas águas subterrâneas (Inácio *et al.* 2014, Cabral Pinto *et al.* 2018), e PM₁₀ no ar ambiente (Figueiredo *et al.* 2013). No entanto, tanto quanto é do conhecimento dos autores, estudos sobre as concentrações de EPTs na deposição atmosférica são ainda escassos.

3. Métodos

3.1. Amostragem

O método usado com mais frequência para recolher a deposição atmosférica total (deposição húmida mais deposição seca) consiste num dispositivo formado por um funil ligado a uma garrafa recetora. Quando as poeiras atmosféricas assentam na parede do funil, estas aderem facilmente e ficam acumuladas nas

paredes, sendo, posteriormente, transferidas para a garrafa durante um evento de chuva ou mediante enxaguamento do funil no final de cada período de recolha (Azimi *et al.*, 2003). Dois sistemas de recolha (a e b) foram colocados em áreas exteriores de duas escolas, uma (Escola Secundária de Estarreja - ESC1) localizada no centro da cidade de Estarreja, isto é, em meio urbano, a cerca de 2,30 km a sul do CQE, e a outra (Escola Básica Visconde de Salreu – ESC4) em meio rural, rodeada por campos agrícolas, a cerca de 4,90 km a sul do CQE (Fig. 1b, c). A recolha de amostras de deposição atmosférica foi realizada mensalmente, de maio a agosto de 2018. Após um período aproximado de quatro semanas *in situ*, os sistemas eram substituídos e transportados para o laboratório para processamento e análise.



Figura 1. Localização geográfica do concelho de Estarreja em Portugal Continental e no Distrito de Aveiro (a), e das estações de amostragem (b); imagem exemplificativa dos sistemas de amostragem de deposição atmosférica usados (c).

Figure 1. Geographical location of Estarreja municipality in Continental Portugal and Aveiro District (a), as well as of the sampling stations (b); the atmospheric deposition systems used for sampling (c).

3.2. Processamento e análise das amostras

Todas as amostras recolhidas foram filtradas através de um sistema de filtração a vácuo, que incorporava um filtro de celulose da Millipore com 0,45 µm de tamanho de poro. De cada filtração resultaram duas fases: i) uma fase líquida contendo a fração solúvel, da qual foi retirada uma alíquota de 30 mL (posteriormente acidificada com 1 mL de ácido nítrico (HNO₃) 63%), e ii) uma fase sólida, recolhida no filtro de celulose, correspondente à fração insolúvel da deposição atmosférica. Os filtros de celulose, contendo a fração insolúvel, foram digeridos com água-régia, sobre uma placa de aquecimento. A solução obtida e a alíquota acidificada foram posteriormente analisadas por ICP-MS para determinação das concentrações de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V e Zn nas frações insolúvel e solúvel da deposição atmosférica, respetivamente. Posteriormente, foi calculado o fluxo de deposição de partículas atmosféricas (partículas totais suspensas), assim como os fluxos dos elementos em estudo na deposição atmosférica. Os valores mensais utilizados neste estudo referem-se à média dos valores obtidos a partir dos dois sistemas (a e b) (Fig. 1c) utilizados na amostragem.

3.3. Métodos estatísticos e cálculo de fluxos

O fluxo total de deposição de partículas atmosféricas foi calculado, em mg m⁻² dia⁻¹, de acordo com:

$$\text{Fluxo} = (m \times 24) / (T \times S) \quad (1)$$

onde, *m* representa a massa de partículas presentes nos filtros de celulose, em mg, *T* a duração da campanha, em horas, e *S* a área do funil, em m².

O fluxo de deposição da fração solúvel, em µg m⁻² dia⁻¹, foi calculado por:

$$\text{Fluxo} = (C \times V \times 24) / (T \times S) \quad (2)$$

onde, *C* é a concentração do elemento na água, em µg g⁻¹, *V* o volume de água no sistema, em litros, *T* a duração da campanha, em horas, e *S* a área do funil, em m².

O fluxo de deposição da fração insolúvel, em µg m⁻² dia⁻¹, foi calculado por:

$$\text{Fluxo} = (M \times 24) / (T \times S) \quad (3)$$

onde, *M* é a concentração do elemento no filtro de celulose, em µg g⁻¹, *T* a duração da campanha, em horas, e *S* a área do funil, em m².

Testes não paramétricos foram utilizados para avaliar diferenças entre grupos (Mann-Whitney U e Kruskal-Wallis H). Uma probabilidade de 0,05 ou menor foi considerada significativa ao testar a hipótese nula de que não existem diferenças entre os grupos.

4. Resultados e discussão

A deposição atmosférica contém matéria particulada (PM) que é atualmente reconhecida como uma ameaça à saúde humana (Bharti *et al.*, 2017; Entwistle *et al.*, 2019; Kelly e Fussell, 2015). Na atmosfera, a PM ocorre essencialmente na forma de aerossóis ou de partículas minerais (Csavina *et al.*, 2014). Os aerossóis atmosféricos contêm grande quantidade de água que lhes fornece uma elevada área de superfície, e possuem superfícies adsorventes, podendo absorver compostos orgânicos (fuligem, carbono elementar e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)), compostos inorgânicos (metais, sulfatos e nitratos), sais ácidos, endotoxinas e alergénios (Bharti *et al.*, 2017).

Uma vez que não foi efetuada a recolha separada de deposição húmida e de deposição seca (Azimi *et al.*, 2003; Bisquert *et al.*, 2017), neste estudo, a deposição atmosférica corresponde à deposição atmosférica total. Assim, espera-se que os elementos químicos que ocorrem maioritariamente em formas solúveis na deposição atmosférica total estejam associados aos aerossóis atmosféricos, enquanto os elementos químicos que ocorrem maioritariamente em formas insolúveis estejam associados a poeiras minerais.

4.1. Deposição total de partículas atmosféricas

A figura 2 apresenta a variação do fluxo total de deposição de partículas atmosféricas na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), entre maio e agosto de 2018. Os resultados mostram que o fluxo de deposição de partículas atmosféricas variou de 3,33 a 24,87 mg m⁻² dia⁻¹, em que o valor mínimo foi observado na Escola Secundária de Estarreja (ESC1), no mês de julho, e o valor máximo na Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), em agosto (Fig. 2). Da figura 2, são perceptíveis dois eventos de maior deposição de partículas atmosféricas, um no mês de maio, com impacto nas duas escolas, e outro no mês de agosto, com impacto apenas na ESC4. No entanto, as diferenças observadas no fluxo total de deposição atmosférica entre as escolas ao longo dos quatro meses de monitorização não são estatisticamente significativos (*p* > 0,05).

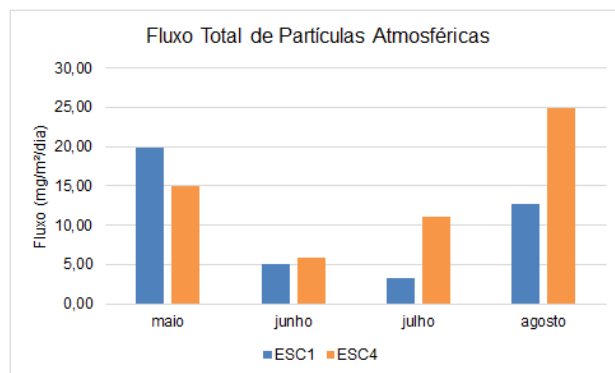


Figura 2. Variação do fluxo total de deposição de partículas atmosféricas na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 2. Variation in the total flux of atmospheric particle deposition at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

4.2. Deposição dos elementos químicos nas partículas atmosféricas

As concentrações determinadas por ICP-MS, como anteriormente descrito, foram utilizadas para calcular os fluxos dos elementos químicos nas frações solúvel e insolúvel da deposição atmosférica. Através da soma dos fluxos das duas frações, foi obtido o fluxo total de deposição para cada elemento.

A figura 3 apresenta como exemplo os resultados obtidos para o Al (Fig. 3a) e o Zn (Fig. 3b), sendo os restantes elementos apresentados na forma de anexo (anexo S1).

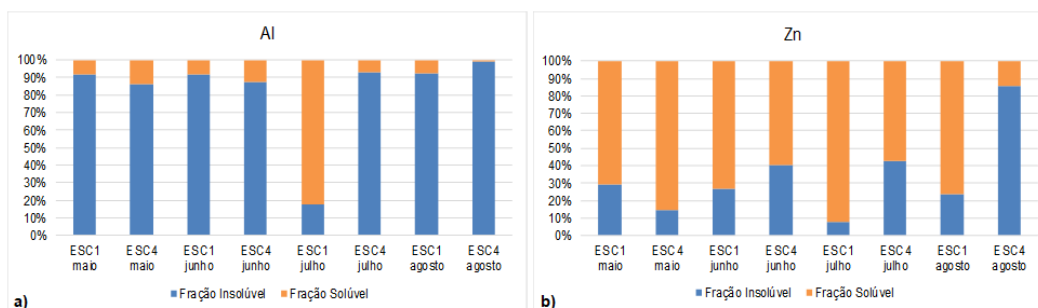


Figura 3. Variação do fluxo total de deposição atmosférica de Al (a), que ocorre maioritariamente na forma insolúvel, e de Zn (b), que ocorre maioritariamente na forma solúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 3. Variation in the total deposition flux of Al (a) that occurs mostly in insoluble forms, and Zn (b) that occurs mostly in forms that are water soluble, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

Os resultados mostram que os elementos Al, Fe, Ga, Mn, Pb, Sn e Ti se encontram maioritariamente em formas insolúveis, enquanto que As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V e Zn estão principalmente em fases solúveis.

A figura 4 apresenta, como exemplo dos EPTs que ocorrem em fases solúveis, os resultados obtidos para o Zn na fração solúvel. Os demais elementos são apresentados em anexo (Anexo S2). Verifica-se que os elementos que ocorrem maioritariamente em formas solúveis apresentam maiores fluxos de deposição no mês de maio, nas duas escolas (Fig. 4 e S2). Estes elementos são normalmente associados a fontes antrópicas, como atividades industriais, queima de biomassa, tráfego automóvel e queima de combustíveis fósseis (Huang *et al.*, 2009; Guégen *et al.*, 2012; Reis *et al.*, 2016; Najmeddin *et al.*, 2018; Reis *et al.*, 2018). Assim, os resultados da fração solúvel indicam uma deposição antrópica de aerossóis mais intensa no mês de maio.

Os elementos que ocorrem maioritariamente em formas insolúveis, como por exemplo o Al (Fig. 5), apresentam maiores fluxos de deposição em agosto, na Escola Básica Visconde de Salreu (Fig. 5 e S3). Estes elementos são normalmente associados a fontes naturais, como remobilização de solos e suspensão/ressuspensão das partículas do solo (Sternbeck *et al.*, 2002; Dordevic *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2009; Reis *et al.*, 2018). É possível que nesta escola, no mês de agosto, tenham prevalecido condições atmosféricas que tenham promovido a ressuspensão de poeiras fugitivas (*fugitive dust* in Watson *et al.*, 2000) e solos superficiais. Efetivamente, neste mês verificou-se uma diminuição acentuada da precipitação e humidade relativa, condições promotoras de uma remobilização de solos superficiais e poeiras fugitivas (CCDR 2018). Note-se que, pela sua localização próxima de extensas áreas de campos cultivados, a probabilidade de remobilização dos solos superficiais e posterior contribuição para a formação de PM é acentuada, se as condições climáticas forem favoráveis.

O As, que ocorre principalmente em formas solúveis, apresenta em todas as campanhas maiores fluxos de deposição na ESC4 (Fig. 6). Segundo Reis *et al.* (2018), este elemento, no concelho de Estarreja, está associado a fontes naturais, nomeadamente a arenitos e a depósitos de argila, nos quais este elemento se tende a acumular.

Os elementos Pb e Sn, que ocorrem predominantemente em formas insolúveis, apresentam valores máximos de deposição em maio na ESC1 (Fig. 7a, b). Estes elementos têm sido associados a fontes antrópicas como tráfego de veículos (desgaste de freios, óleos lubrificantes, corrosão de peças galvanizantes e tintas das marcações dos pavimentos) e atividades industriais (Guéguen *et al.*, 2012; Reis *et al.*, 2018). Estes elementos, tal como o As, não apresentam padrões de variação, quer temporais que espaciais, semelhante aos restantes elementos (S3), o que dificulta a sua interpretação. É, no entanto, de notar que os dois elementos, Pb e Sn, são utilizados na produção de aços e outras ligas metálicas, uma das atividades industriais do CQE, pelo que não se pode excluir a hipótese de uma fonte industrial para estes dois PTEs.

No geral, os resultados indicam uma deposição antrópica de aerossóis em maio e uma deposição de partículas litogénicas em agosto.

5. Conclusões

Este estudo foi realizado com os objetivos principais de (i) identificar padrões espaciais e temporais na deposição atmosférica na área de estudo, e (ii) avaliar potenciais contribuições de fontes locais e alóctones para a composição

química das poeiras atmosféricas na cidade industrial de Estarreja, durante o verão de 2018.

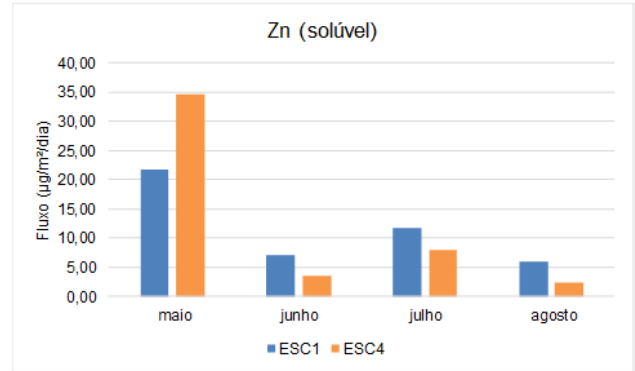


Figura 4. Variação do fluxo de deposição de Zn, na fração solúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 4. Variation of Zn deposition flux, in the soluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

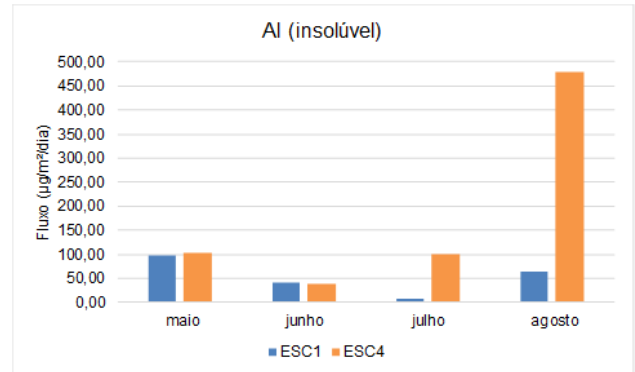


Figura 5. Variação do fluxo de deposição de Al, na fração insolúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 5. Variation of Al deposition flux, in the insoluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

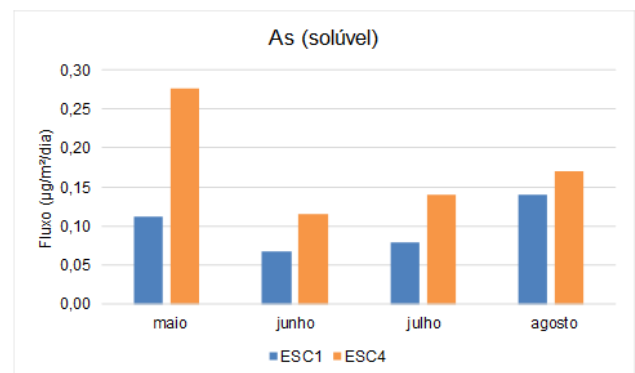


Figura 6. Variação do fluxo de deposição de As, na fração solúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 6. Variation of As deposition flux, in the soluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

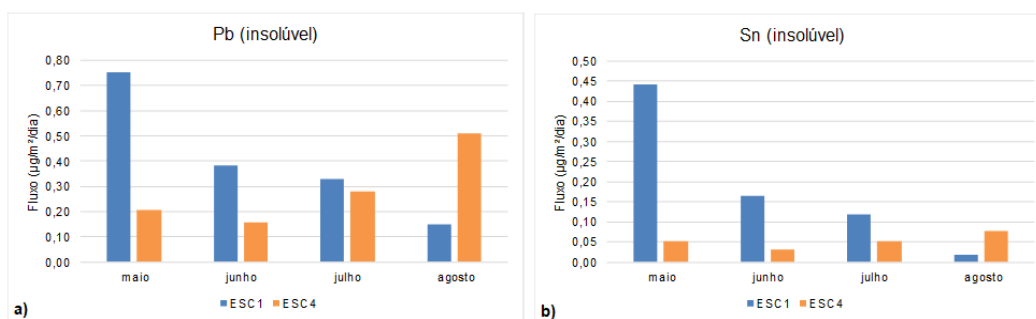


Figura 7. Variação do fluxo de deposição de Pb (a) e Sn (b), na fração insolúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

Figure 7. Variation of Pb (a) and Sn (b) deposition flux, in the insoluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

Os resultados sugerem que, durante o período de monitorização, ocorreram dois eventos de deposição atmosférica distintos, um no mês de maio, com impacto nas duas escolas, e um outro no mês de agosto, com impacto apenas na Escola Básica Visconde de Salreu. Ao evento de maio estão associados essencialmente elementos traço em formas maioritariamente solúveis, com exceção do Pb e do Sn, que ocorrem em formas insolúveis, que habitualmente são relacionados com fontes antrópicas. Ao evento de agosto estão associados essencialmente elementos maiores que ocorrem maioritariamente em formas insolúveis e sugerem potenciais fontes naturais, provavelmente remobilização de solo superficial e poeiras fugitivas, promovida provavelmente pela diminuição acentuada da precipitação e humidade relativa sentidas nesse mês.

Embora o período de monitorização tenha sido demasiado curto e o número de locais de amostragem demasiado pequeno para permitir identificar fontes específicas e avaliar o impacto da deposição atmosférica no ambiente e na saúde das populações, a metodologia desenvolvida parece ser eficaz para determinar padrões temporais e espaciais de variação da deposição atmosférica. A interpretação de tais padrões de variação é essencial para os objetivos pretendidos. Assim, sugere-se para trabalhos futuros um período de monitorização de 12 a 24 meses e um maior número de pontos de amostragem. Desta forma, seria possível uma melhor compreensão da transferência dos EPTs através da atmosfera como parte significativa do ciclo biogeoquímico destes elementos químicos.

Agradecimentos

Este trabalho é cofinanciado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, baseado no COMPETE 2020 (Programa Operacional de Competitividade e Internacionalização), no projeto ICT (UIDB/04683/2020), no projeto GeoBioTec (UIDB/04035/2020) e nos fundos nacionais fornecidos pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. Os autores agradecem à Direção, aos docentes e aos funcionários do Agrupamento de Escolas de Estarreja a preciosa colaboração durante o período de recolha das amostras.

Referências

Akinwunmi, F., Akinhanmi, T. F., Atobatele, Z. A., Odewole, O., Odekunle, K., Arogundade, L. A., Odukoya, O. O., Olayiwola, O. M., Ademuyiwa, O., 2017. Heavy metals burdens of public primary school children related to playground soils and classroom dusts in Ibadan North-West local government area, Nigeria. *Environ. Toxicol. And Pharmacol.*, **49**: 21-26. DOI: 10.1016/j.etap.2016.11.006.

Albuquerque, M., Coutinho, M., Rodrigues, J., Ginja, J., Borrego, C.,

2017. Long-term monitoring of trace metals in PM₁₀ and total gaseous mercury in the atmosphere of Porto, Portugal. *Atmos. Pollution Research*, **8**: 535-544. DOI: 10.1016/j.apr.2016.12.001.

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D. R., Collin, J. L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.*, **308**(1-3): 247-256. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00678-2.

Bharti, S. K., Kumar, D., Anand, S., Poonam, Barman, S.C., Kumar, N., 2017. Characterization and morphological analysis of individual aerosol of PM₁₀ in urban area of Lucknow, India. *Micron.*, **103**: 90-98. DOI: 10.1016/j.micron.2017.09.004.

Bisquert, D. S., Castejon, J. M. P., Fernández, G. G., 2017. *The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain)*. *Atmos. Environ.*, **152**: 256-269. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.12.043.

Cabral Pinto, M. M. S., Marinho-Reis, A. P., Almeida, A., Ordens, C. M., Silva, M. M. V. G., Freitas, S., Simões, M. R., Moreira, P., Dinis, P. A., Diniz, M. L., Ferreira da Silva, E. A., Condoso de Melo, M. T., 2018. Human predisposition to cognitive impairment and its relation with environmental exposure to potentially toxic elements. *Environ Geochem Health*, **40**(5): 1767-1784. DOI: 10.1007/s10653-017-9928-3.

CCDR DATACENTRO, 2019. Informação para a região, <http://datacentro.ccdrc.pt/>, accessed on January 2019.

Dorđević, D., Mihajlidi-Zelić, A., Relić, D., 2005. Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area. *Atmospheric Environ.*, **39**: 6271-6281. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.07.006.

Entwistle, J. A., Hursthouse, A. S., Marinho Reis, P. A., Stewart, A. G., 2019. Metalliferous Mine Dust: Human Health Impacts and the Potential Determinants of Disease in Mining Communities. *Curr Pollution Rep.*, **5**: 67-83. DOI: 10.1007/s40726-019-00108-5.

Figueiredo, M. L., Monteiro, A., Lopes, M., Ferreira, J., Borrego, C., 2013. Air quality assessment of Estarreja an urban industrialized area, in a coastal region of Portugal. *Environ. Monit. Assess.*, **185**(7): 5847-5860. DOI: 10.1007/s10661-012-2989-y.

Guéguen, F., Stille, P., Dietze, V., Gieré, R., 2012. Chemical and isotopic properties and origin of coarse airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments. *Atmospheric Environ.*, **62**: 631-345. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.044.

Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., 2009. Multivariate analysis of trace element concentration in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmospheric Environ.*, **43**: 5781-5790. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.055.

Inácio, M., Neves, O., Pereira V., Ferreira da Silva, E., 2014. Levels of selected potential harmful elements (PHEs) in soils and vegetables used in diet of the population living in the surroundings of the Estarreja Chemical Complex (Portugal). *Appl. Geochem.*, **44**: 38-44. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.07.017.

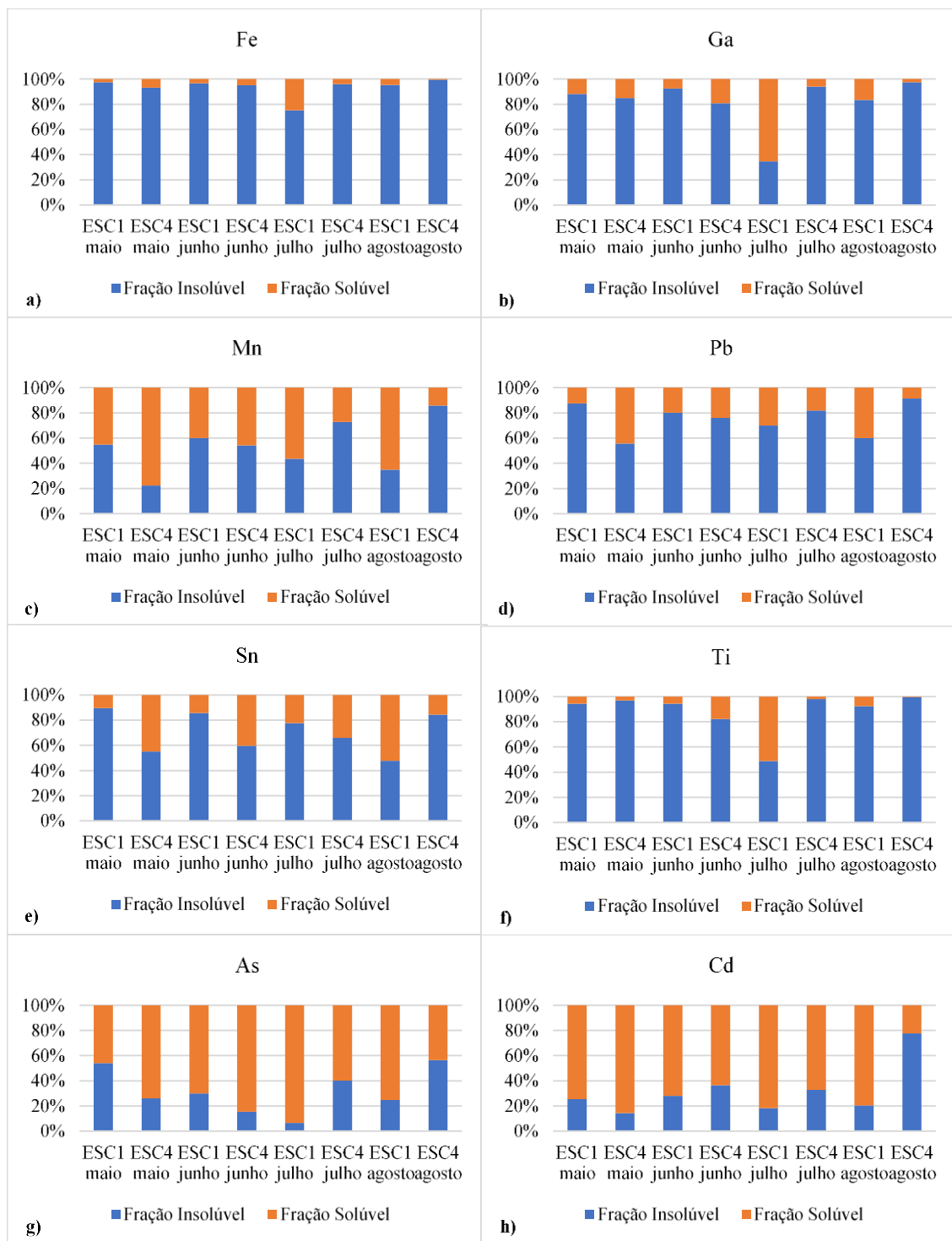
Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., Beeregowda, N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.*, **7**(2): 60-72. DOI: 10.2478/intox-2014-0009.

- Kelly, F. J., Fussell, J. C., 2015. Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk. *Environ Geochem Health*, **37**: 631. DOI: 10.1007/s10653-015-9720-1
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on global scale. *Nature*, **525**: 367-371. DOI: 10.1038/nature15371.
- Marinho Reis, A. P., Shepherd, T., Nowell, G., Cachada, A., Duarte, A. C., Cave, M., Wragg, J., Patinha, C., Dias, A., Rocha, F., Ferreira da Silva, E., Sousa, A. J., Prazeres, C., Batista, M. J., 2016. Source and pathway analysis of lead and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lisbon urban soils. *Sci. of the Total Environ.*, **573**: 324-336. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.119.
- Marinho Reis, A. P., Cave, M., Sousa, A. J., Wragg, J., Rangel, M. J., Oliveira, A. R., Patinha, C., Rocha, F., Orsiere, T., Noack, Y., 2018. Lead and zinc concentrations in household dust and toenails of residents (Estarreja, Portugal): a source-pathway-fate model. *Environ. Sci. Process Impacts*, **20**(9): 1210-1224. DOI: 10.1039/c8em00211h.
- Najmeddin, A., Moore, F., Keshavarzi, B., Sadegh, Z., 2018. Pollution, source apportionment and health risk of potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust of Mashhad, the second largest city of Iran. *J. Geochem. Explor.*, **190**: 154-169. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.03.004.
- Oliveira, A. R. G., 2019. *Propriedades químicas de poeiras atmosféricas recolhidas na região de Estarreja e potencial impacto na saúde humana*. Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 91.
- Park, S., Wexler, A. S., 2008. Size-dependent deposition of particles in the human lung at steady-state breathing. *J. Aerosol Sci.*, **39**: 266-276. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.11.006.
- Pereira, M. E., Lillebø, A. I., Pato, P., Válega, M., Coelho, J. P., Lopes, C. B., Rodrigues, S., Cachada, A., Otero, M., Pardal, M. A., Duarte, A. C., 2009. Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): A review of the system assessment. *Environ. Monit. Assess.*, **155**: 39-49. DOI: 10.1007/s10661-008-0416-1.
- Rühling, Å., Tyler, G., 2004. Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis. *Environ. Pollut.*, **131**: 417-423. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.03.005.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environ.*, **36**: 4735-4744.
- Valiulis, D., Sakalys, J., Plauskaite, K., 2015. Heavy metal penetration into the human respiratory tract in Vilnius. *Lithuanian. J. Phys.*, **48**(4): 349-355. DOI: 10.3952/physics.v48i4.1946.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Pace, T. G., 2000. Fugitive dust emissions. In: Davis, W. T. (Ed.), *Air Pollution Engineering Manual*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 117-135.
- Yatkin, S., Bayram, A., 2008. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, **71**: 685-696. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.070.

Anexos

S1. Variação do fluxo total de deposição atmosférica de Fe (a), Ga (b), Mn (c), Pb (d), Sn (e) e Ti (f) que ocorrem maioritariamente em formas insolúveis, e de As (g), Cd (h), Co, (i), Cr (j), Cu (k), Mo (l), Ni (m), Sb (n) and V(o) que ocorrem maioritariamente em formas solúveis, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

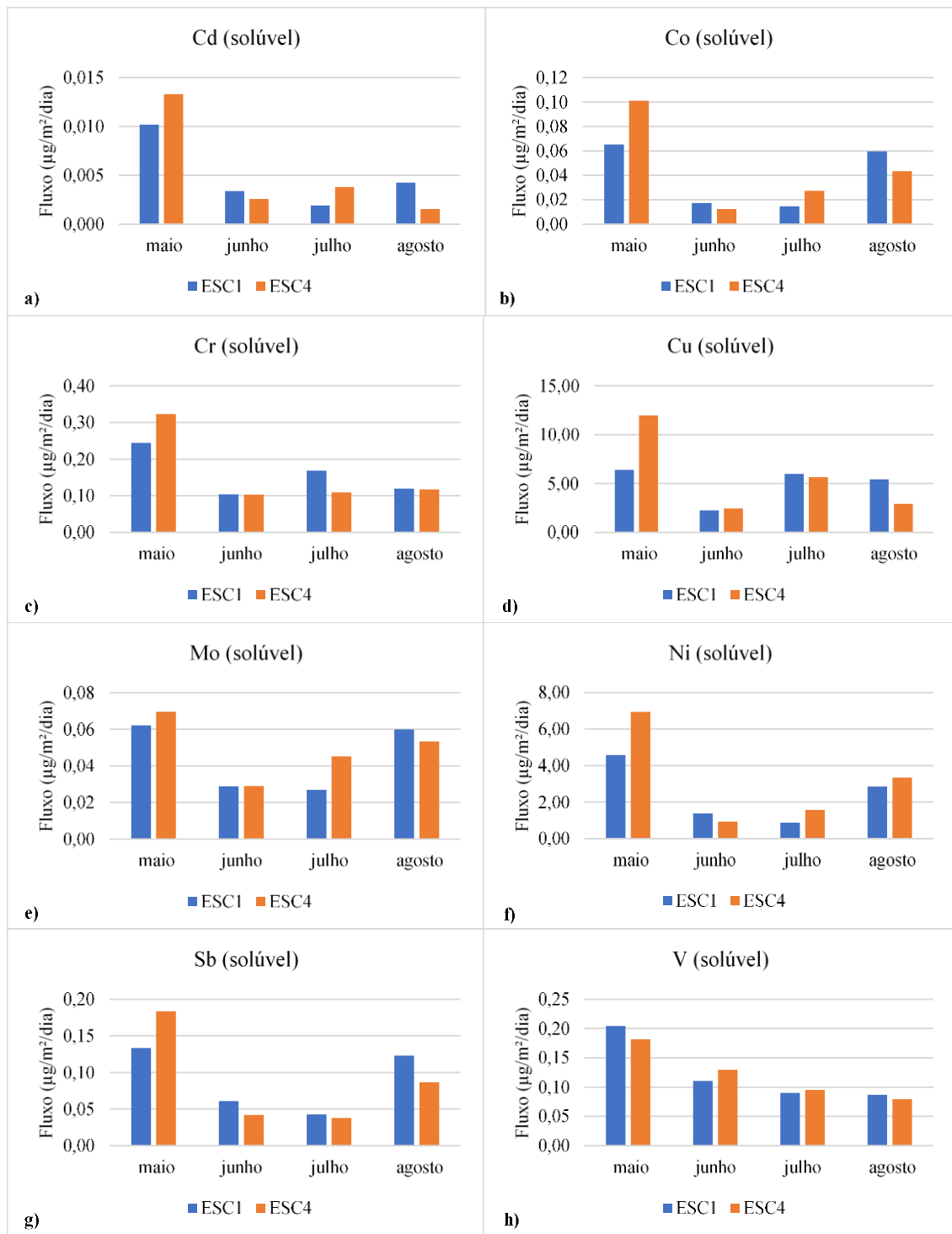
S1. Variation in the total deposition flux of Fe (a), Ga (b), Mn (c), Pb (d), Sn (e) and Ti (f) that occur mostly in insoluble forms, and As (g), Cd (h), Co, (i), Cr (j), Cu (k), Mo (l), Ni (m), Sb (n) and V(o) that occur mostly in forms that are water soluble, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.





S2. Variação do fluxo de deposição de Cd (a), Co (b), Cr (c), Cu (d), Mo (e), Ni (f), Sb (g) e V (h) na fração solúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

S2. Variation of Cd (a), Co (b), Cr (c), Cu (d), Mo (e), Ni (f), Sb (g) and V (h) deposition flux, in the soluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.



S3. Variação do fluxo de deposição de Fe (a), Ga (b), Mn (c) e Ti (d) na fração insolúvel, na Escola Secundária de Estarreja (ESC1) e na Escola Visconde de Salreu (ESC4), de maio a agosto de 2018.

S3. Variation of Fe (a), Ga (b), Mn (c) and Ti (d) deposition flux, in the insoluble fraction, at Escola Secundária de Estarreja (ESC1) and Escola Básica Visconde de Salreu (ESC4), from May to August 2018.

