Suscetibilidade magnética de materiais não geológicos: implicações ambientais e na saúde humana

Diogo Ruben Sá Alves
Mestrado em Geologia
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2024/2025

Suscetibilidade magnética de materiais não geológicos: implicações ambientais e na saúde humana

Diogo Ruben Sá Alves

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado em Geologia
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2024/2025

Orientador
Helena Maria Sant'Ovaia Mendes da Silva, Professora Catedrática, FCUP

Coorientador
Cláudia da Conceição Ferreira Cruz, Doutorada de nível inicial, FCUP

Agradecimentos

Quero começar por agradecer ao Instituto de Ciências da Terra (ICT), ao Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) e à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), por facultar os equipamentos usados para este estudo bem como o acesso às salas dos mesmos.

Um agradecimento especial para a professora Helena Sant'Ovaia, por embarcar nesta aventura sem exitar demonstrando um enorme entusiasmo desde o primeiro momento e, para além disso, por aceitar todas as alterações/ acrescentos que propus durante este estudo. Agradeço também o facto de me ter apresentado esta área da geologia, embora que indiretamente, durante a primeira aula de Geofísica. Por ter a palavra amiga quando necessário e por apontar os defeitos quando eles existiram. Um obrigado também por me fazer evoluir como profissional e por ter sido uma professora excelente durante este percurso.

Agradeço também ao professor Mário Moreira, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) e Instituto Dom Luiz (IDL), pela simpatia e disponibilidade e pelo auxílio na obtenção e interpretação dos dados de Magnetização Remanescente Isotérmica e das curvas termomagnéticas.

Agradeço à excelente profissional e amiga Doutora Cláudia Cruz, pelo companheirismo, disponibilidade, apoio e amizade. Por estar sempre disponível para me ouvir e por muitas vezes, me trazer à realidade quando viajo para outra. Agradeço por todas as palavras e por todas as ações durante este tempo todo e por também me ter feito desenvolver competências que irei levar não só para o mundo do trabalho como para o pessoal.

Devo ainda fazer um agradecimento especial aos meus amigos no geral, mas em particular a duas pessoas especiais que o meu ano da faculdade me deu, Patrícia e Ana Cristina, pelos momentos de desabafo, de alegria, de estudo e de festa que passamos juntos. Agradeço aos meus amigos de infância, António, Cátia, Henrique, Ronaldo, Nelo, Ana Silva, Catarina Cardoso e Catarina Gonçalves, por me terem visto crescer e por também me fazerem crescer e desenvolver muitas competências, por me apoiarem em todas as decisões, mesmo nas mais malucas e por estarem sempre lá para me ouvirem. Agradeço também a todos os amigos que direta ou indiretamente estão ligados a este estudo, quer pelo fornecimento de material para análise quer pelo apoio emocional que me prestaram.

Um agradecimento muito especial à minha família que tanto amo, a eles dedico esta dissertação. Ao meu irmão, Tiago Sá, e à minha cunhada, Tatiana Castro, por me terem feito crescer muito enquanto ser humano e por ficarem felizes com as minhas conquistas e também por me terem fornecido algum material para análise, bem como algumas ideias para este e futuros trabalhos. À minha sobrinha e afilhada Alexa Sá, por ser o alívio diário de toda a azafama do dia a dia e por ser e trazer a luz que por vezes falta nas nossas vidas. Em especial agradeço à minha mãe, Fátima Sá, que me apoia em todas as decisões da minha vida, que tem sempre a palavra de amparo e o abraço muito necessário, por ser a pessoa que está na minha retaguarda e que me ampara todas as quedas e, acima de tudo, agradeço por ser uma mulher forte que nunca desistiu dos seus filhos nem nunca nos deixou desistir do que acreditamos, mesmo quando tudo parece perdido. Agradeço ainda por ter fornecido materiais para análise. Por último, mas não menos importante, quero agradecer e homenagear a minha avó materna, Armanda Sá, que é das mulheres mais fortes que conheço, uma pessoa que sempre me mostrou que os sonhos são para ser perseguidos e que nunca devemos baixar os braços, que para mim é o sinonimo de humildade, que me ensinou também o que é ser resiliente e que as adversidades da vida só nos fortalecem.

- Em homenagem à minha avó, Maria Armanda Lopes Sá-

Resumo

Este estudo visa determinar as propriedades magnéticas de materiais não geológicos - como tabaco e os seus subprodutos (cinzas e filtros), tintas industriais, tintas para pintura de cabelos, pó de garagem automóvel particular e de oficina de corte de metais do Departamento de Física e Astronomia - com intuito de compreender as implicações dos óxidos de ferro, em especial a magnetite como principal mineral ferromagnético em estudo, na saúde humana. Para a caracterização desses materiais, a presença de partículas magnéticas é identificada através de técnicas de microscopia, analise química e caracterização magnética.

As técnicas utilizadas para a caracterização foram: observação com lupa, microscópio eletrónico de varrimento, estudos de fluorescência de raios XXRF, análise de suscetibilidade magnética, análise de magnetização remanescente isotérmica e análise de curvas termomagnéticas.

As análises mostram que o tabaco, os seus subprodutos (cinzas e filtros), a fuligem de combustível e os pós de garagem e da oficina de física são o material que contém algum material magnético sob a forma de óxidos de ferro. Destes, apenas as cinzas e a fuligem de combustível têm partículas com dimensão, inferior a 2 μm - de tamanho suficiente para entrar na corrente sanguínea através dos alvéolos pulmonares. As tintas industriais e as de cabelo são materiais diamagnéticos sendo por isso inócuos à saúde humana, no que diz respeito a doenças provocadas por óxidos de ferro. Conclui-se que a exposição a determinados materiais do quotidiano pode representar risco à saúde, uma vez que estes contêm partículas ferromagnéticas ultrafinas.

Estudos futuros devem-se concentrar na identificação de outros minerais magnéticos presentes e na compreensão dos efeitos na saúde humana e no meio ambiente.

Palavras-chave: ferromagnético; paramagnético; diamagnético; óxidos de ferro; estudos magnéticos.

Abstract

This study aims to determine the magnetic properties of non-geological materials — such as tobacco and its by-products (ashes and filters), industrial paints, hair dyes, dust from private car garage and metal cutting workroom of the Department of Physics and Astronomy — in order to understand the implications of iron oxides, particularly magnetite as the main ferromagnetic mineral under study, on human health. To characterize these materials, the presence of magnetic particles was identified using microscopy, chemical analysis, and magnetic characterization techniques.

The methods employed included magnifying glass observation, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, magnetic susceptibility analysis, isothermal remanent magnetization, and thermomagnetic curve analysis.

The analyses show that tobacco, its by-products (ashes and filters), fuel soot, and dust from garages and physics workroom contain magnetic material in the form of iron oxides. Among these, only the ashes and fuel soot have particle sizes smaller than 2 micrometers — small enough to enter the bloodstream through pulmonary alveoli. Industrial paints and hair dyes, on the other hand, are diamagnetic and therefore pose no risk to human health in terms of diseases caused by iron oxides. It is concluded that exposure to certain everyday materials may pose a health risk due to the presence of ultrafine ferromagnetic particles.

Future studies should focus on identifying other magnetic minerals present and understanding their effects on human health and the environment.

Key-words: ferromagnetic; paramagnetic; diamagnetic; iron oxides; magnetic studies.

Índice

Agradecimentos i
Resumo iii
Abstract iv
Índice de tabelas vii
Índice de figuras xiv
Índice de Abreviaturas xxi
1. Introdução 1
1.1 Objetivos 1
1.2 Estado da Arte 1
1.2.1. Os malefícios do tabaco 4
2. Amostragem e Metodologias 6
2.1 Preparação de amostras 6
2.1.1. Moagem das amostras sólidas 10
2.1.2. Preparação de cubos para estudos magnéticos 10
2.2. Observações à lupa 11
2.3. Estudos no Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) 12
2.4. Estudos de Fluorescência de Raio-X (XRF) 14
2.5. Estudos Magnéticos 15
2.5.1 Análise da Suscetibilidade Magnética (χ) 18
2.5.2. Análise da Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) 19
2.5.3. Análise de Curvas Termomagnéticas 22
3. Resultados 23
3.1. Observações à lupa 23
3.2. Observações microscópicas (MEV/EDS) 30
3.3. Resultados de análises químicas 50
3.3.1. Fluorescência de raio-x (XRF) 50
3.4. Resultados dos estudos magnéticos 80

3.4.1. Suscetibilidade magnética (χ) 80
3.4.2. Magnetização remanescente isotérmica 91
3.4.3. Curvas termomagnéticas 95
4. Discussão 98
5. Conclusão 104
Referências Bibliográficas 106

Índice de tabelas

Tabela 1- Discriminação de 16 substâncias mais presentes no fumo do tabaco e as suas implicações na saúde humana (Fowles and Bates, 2000). Os teores de crómio hexavalente em relação ao crómio total nem sempre foram determinados. 5

Tabela 2- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscópio eletrónico de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas. 7

Tabela 3 (Continuação)- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscopia ótica de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas. 8

Tabela 4 (Continuação)- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscopia ótica de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas. 9

Tabela 5- Resultados de XRF da amostra #1 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) o valor máximo obtido (a vermelho) e o valor mínimo (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 51

Tabela 6- Resultados de XRF da amostra #2 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 52

Tabela 7- Resultados de XRF da amostra #3 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 53

Tabela 8- Resultados de XRF da amostra #4 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a

vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 54

Tabela 9- Resultados de XRF da amostra #5 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 55

Tabela 10- Resultados de XRF da amostra #6 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 56

Tabela 11- Resultados de XRF da amostra #7 de cigarrilha. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.. 57

Tabela 12-Resultados de XRF da amostra #8 de cinzas de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 58

Tabela 13- Resultados de XRF da amostra #10 de cinzas de cigarrilha. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 59

Tabela 14- Resultados de XRF da amostra #13 de filtros usados. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 60

Tabela 15- Resultados de XRF da amostra #14 de filtros usados. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 61

Tabela 16- Resultados de XRF da amostra #22 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto

registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 62

Tabela 17- Resultados de XRF da amostra #23 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 63

Tabela 18- Resultados de XRF da amostra #24 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 65

Tabela 19- Resultados de XRF da amostra #37 de oxidante, que é um componente essencial para ativar a coloração das tintas para pintar o cabelo. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 66

Tabela 20- Resultados de XRF da amostra #42 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 68

Tabela 21- Resultados de XRF da amostra #43 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 69

Tabela 22- Resultados de XRF da amostra #44 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 70

Tabela 23- Resultados de XRF da amostra #45 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 71

Tabela 24- Resultados de XRF da amostra #46 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 72

Tabela 25- Resultados de XRF da amostra #47 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 73

Tabela 26- Resultados de XRF da amostra #48 de alumino retirado de uma máquina de corte na DFA-FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 75

Tabela 27- Resultados de XRF da amostra #49 de ferro retirado de uma máquina de corte na DFA- FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 76

Tabela 28- Resultados de XRF da amostra #50 de ferro retirado de uma máquina de corte na DFA-FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 77

Tabela 29- Resultados de XRF da amostra #48 de mistura de materiais retirado de uma máquina de corte na oficina de física da FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm. 79

Tabela 30- Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de cigarro e cigarrilha medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 80

Tabela 31- Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de cigarro. 80

Tabela 32 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de cinza de cigarro e cigarrilha medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 81

Tabela 33 - Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de cinzas de cigarro e cigarrilha. 82

Tabela 34 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de filtros usados de cigarro, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 83

Tabela 35 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de filtros sem uso de cigarro, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 83

Tabela 36 - Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras filtros usados de cigarro. 83

Tabela 37 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de filtros sem uso de cigarro. 83

Tabela 38 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de pó de garagem, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 84

Tabela 39 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de pó de garagem. 85

Tabela 40 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de tintas de cabelo e oxidante, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 86

Tabela 41 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de tintas de cabelo e oxidante. 87

Tabela 42 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de tintas de parede, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 88

Tabela 43 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de tintas de parede. 88

Tabela 44 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de fuligem de gasolina e de gasóleo, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela. 89

Tabela 45 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de fuligem de gasóleo e de gasolina. 89

Tabela 46 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras da oficina de física, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/Kg. 90

Tabela 47 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras da oficina de física. 91

Tabela 48 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização remanescente isoterma saturação, em A/m), $\log(B_1/_2)$ (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT). 92

Tabela 49 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização

remanescente isoterma saturação, em A/m), log($B_1/_2$) (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT). 93

Tabela 50 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização remanescente isoterma saturação, em A/m), log($B_1/_2$) (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT). 94

Índice de figuras

Figura 1 - Morfologia da magnetite. A) Magnetite de origem geológica; B) Magnetite de origem biogénica (Matsuda, et al., 1983). 2

Figura 2 – (A) Íman de ferrite; (B) Separação magnética. 10

Figura 3 – (*A) Amostras em estudo armazenadas em cubos. (B) Cubo de plástico utilizado para transportar e analisar as amostras.* 11

Figura 4 - *Lupa da LEICA-DFC295.* 11

Figura 5 - Ilustração do funcionamento do MEV. (adaptado de Müller, 2000) 13

Figura 6 - Microscópio eletrónico de varrimento do CEMUP. 13

Figura 7 - Equipamento para analise da fluorescência de Raio-X. 14

Figura 8 - Comportamento magnético de materiais, onde M representa a magnetização, H o campo induzido, Ms a magnetização de saturação, Mr a magnetização remanescente (Lowrie, 2007; Nédélec & Bouchez, 2015). (A) Esquema do comportamento magnético dos materiais. (B) Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento ferromagnético. (C) Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento antiferromagnético. 15

Figura 9 – Curvas de magnetização e histerese; M representa a magnetização, H o campo induzido, Ms a magnetização de saturação, Mr a magnetização remanescente, Mrs, a magnetização remanescente isotérmica, Hc a coercividade e Hcr a coercividade (Lowrie, 2007; Nédélec & Bouchez, 2015). 17

Figura 10 - Equipamento para medição da suscetibilidade magnética. (A) balança de suscetibilidade magnética; (B) porta amostras; (C) Porta amostras com amostra pronta para realizar a medição. 19

Figura 11 – Exemplo de curva de magnetização remanescente isotérmica (IRM) (Cruz, 2020). 20

Figura 12 – Ilustração da curva de aquisição de MRI; a) exemplo de curva adquirida **LAP**, chamada de gráfico de aquisiçao linear; b) **GAP** é o gradiente de aquisição,; c) a curva de aquisição da MRI numa escala de probabilidade (à direita) e a correspondente

escala de Z (à esquerda), o **SAP** é o gráfico de aquisição padronizada. **DP** é o parametro de dispersão e representa um desvio padronizado (Kruiver et al, 2001). 21

Figura 13 – Exemplo de uma curva obtida pelo método Max UnMix (Maxbauer et al., 2016). 21

Figura 14 - Exemplo de curva termomagnética (Cruz, 2020). 22

Figura 15 - Observações à lupa de tabaco proveniente do cigarro. 23

Figura 16 – Observações à lupa binocular do tabaco, proveniente da cigarrilha. 24

Figura 17 –Observações de cinza de tabaco. 25

Figura 18 – Observações de pó de garagem à lupa. 26

Figura 19 – Observação de fuligem de gasolina à lupa. 26

Figura 20 – Observações de fuligem de gasóleo à lupa. 27

Figura 21 - (A) Observações à lupa da amostra de alumínio recolhida na oficina de física da FCUP; (B) Alumínio com evidente direçao de corte. 28

Figura 22 – Observações à lupa da amostra de ferro, recolhido na oficina de materiais da DFA da FCUP. Com um circulo vermelho estão assinaladas algumas partículas de ferro com forma esferica. É possivel observar ainda exemplos de oxidação do ferro em algumas imagens recolhidas. 28

Figura 23 – Observações à lupa da amostra de mistura de materiais recolhida na oficina de materiais. 29

Figura 24 – Observaçoes a MEV do tabaco. (A) Zona de corte; (B) Aspeto do sistema vascular da planta - xilema e fluema; (C) Aspeto de tricomas nas plantas; (D) Estomas do tabaco. 31

Figura 25- (A) Local da amostra escolhido para registar os espetros EDS; (B) Espetro de Z1; (C) Espetro de Z2. 32

Figura 26 – (A) Local escolhido para efetuar o registo de Z3 e Z4; (B) Espetro de Z3; (C) Espetro de Z4. 33

Figura 27- (A) Local de recolha dos espetros de Z5 e Z6; (B) Espetro de Z5; (C) Espetro de Z7. 34

Figura 28 – (A) Local de recolha dos espetros Z7 e Z8; (B) Espetro de Z7; (C) Espetro de Z8. 35

Figura 29 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Aproximaçao a uma zona de corte; (C) Zona de corte onde se verifica o fluema, o xilema e alguns estomas. 36

Figura 30 – (A) Local escolhido para recolher o espetro Z1; (B) – Espetro de Z1. 37

Figura 31 – (A) Partícula escolhida para recolher o espetro Ze; (B) Espetro Z2..... 37

Figura 32 – (A) Aspeto geral da amostra de cinzas; (B) Espetro geral da amostra. 38

Figura 33 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Local de recolha dos espetros Z1, Z2 e Z3; (C) Espetro de Z1 ; (D) Espetro de Z2; (E) Espetro de Z3. 39

Figura 34 – (A) Local onde se virificou cloreto de potássio e a presença de oxidos de ferro ; (B) Local escolhido apra registar os expectros Z2a e Z2b; (C) Espetro de Z2a; (D) Espetro de Z2b. 40

Figura 35 – (A) Local onde é feita a recolha dos espetros de Z4 e Z5; (B) Espetro Z4; (C) Espetro Z5. 41

Figura 36 – (A) Aspeto global da amostra; (B) Espetro global. 42

Figura 37 – (A) Local de recolha do espetro Z1; (B) Espetro de Z1; (C) Local de recolha de Z2 e Z3; (D) Espetro de Z2; (E) Espetro de Z3. 43

Figura 38 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Particula analisada; (C) Local onde se realizou a analise pontual do espetro Z1; (D) Espetro de Z1. 44

Figura 39 – (A) Local de recolha do espetro Z1; (B) Espetro Z1. 45

Figura 40 – (A) Aspeto da amostra geral; (B) Particula escolhida para realizar o espetro; (C) Espetro de Z1. 46

Figura 41 – Aspeto da liga metálica com chumbo. 47

Figura 42 – Aspeto de liga de cobre, ferro e níquel dobrada. 47

Figura 43 – (A) Local de recolha dos espetros Z1 e Z2; (B) Espetro de Z1; (C) Espetro de Z2. 48

Figura 44 – (A) Local de recolha dos espetros Z3 e Z4; (B) Espetro de Z3; (C) Espetro de Z4. 49

Figura 45 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #1 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 50

Figura 46 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #2 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 51

Figura 47 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #3 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico O Ferro está marcado a vermelho. 52

Figura 48 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #4 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 53

Figura 49 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #5 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 54

Figura 50 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #6 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 55

Figura 51 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #7 de cigarrilha. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 56

Figura 52 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #8 de cinzas de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho 57

Figura 53 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #10 de cinzas de cigarrilha. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 58

Figura 54 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #13 de filtros usados. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico..... 59

Figura 55 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #14 de filtros usados. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico..... 60

Figura 56 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #22 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 61

Figura 57 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #23 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 63

Figura 58 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #24 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 64

Figura 59 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #37 de oxidante. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. 66

Figura 60 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #42 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. 67

Figura 61 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #43 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. 68

Figura 62 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #44 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 69

Figura 63 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #45 de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 71

Figura 64 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #46 de fuligem de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 72

Figura 65- Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #47 de fuligem de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 73

Figura 66 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #48 de amostra de Alumínio recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 74

Figura 67 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #49 de amostra de Ferro recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 75

Figura 68 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #50 de amostra de ferro recolhido na DFA- FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho..... 77

Figura 69 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #51 de amostra de mistura de materia recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho. 78

Figura 70 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tabaco, cigarro (a azul) e cigarrilha (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores em x 10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 81

Figura 71 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de cinza tabaco. O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras..... 82

Figura 72 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de filtro de cigarro, filtros usados (a azul) e não usados (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 84

Figura 73 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras pó de garagem. O eixo do y indica o valor de χcom valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras..... 85

Figura 74 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tintas de cabelo e oxidante. O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos $x10^{-8}$ m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 87

Figura 75 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tintas de parede, duas cinzentas (a cinzento) e duas brancas (a branco). O eixo do y indica o valor de χcom valores nas casas dos $x10^{-8}$ m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 88

Figura 76 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de fuligem de carros, fuligem de gasolina (a azul) e fuligem de gasóleo (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos $x10^{-8}$ m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 90

Figura 77 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de pó de oficina. O eixo do y indica o valor de k com valores nas casas dos $x10^{-8}$ m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras. 91

Figura 78 – (A) Curva SIRM respetiva à amostra #6 de tabaco não queimado; (B) Curva obtida atraves da tecnina “Max UnMix”. 92

Figura 79 – (A) Curva MRI respetiva à amostra #13 de cinza; (B) Curva obtida atraves da tecnina “Max UnMix”. 93

Figura 80 – (A) Curva SIRM respetiva à amostra #1 de filtros usados; (B) Curva obtida atraves da tecnina “Max UnMix”. 94

Figura 81 – Curva termomagnética da amostra #4 de tabaco. 95

Figura 82 – Curva termomagnética da amostra #8 de cinzas de tabaco. 96

Figura 83 – Curva termomagnética da amostra #11 de cinzas de tabaco. 96

Figura 84 – Curva termomagnética da amostra #12 de cinzas de tabaco. 97

Índice de Abreviaturas

CEMUP	Cento de Materiais da Universidade do Porto
DGAOT	Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
DFA	Departamento de Física e Astronomia
FCUP	Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
H	Campo Magnético
HC	Coercividade
HCR	Coercividade Remanescente
ICT	Instituto de Ciências da Terra
K/T	Curvas Termomagnéticas
M	Magnetização Induzida
MEV	Microscópio Eletrónico de Varrimento
MR	Magnetização Remanescente
MRI	Magnetização Remanescente Isotérmica
MS	Magnetização de Saturação
χ	Suscetibilidade Magnética
XRF	Fluorescência de Raio-X

1. Introdução

Esta investigação consiste na identificação de partículas magnéticas em materiais usados no quotidiano. Pretende ainda avaliar o efeito destas partículas como contaminantes e o respetivo impacto na saúde pública. Este trabalho enquadra-se nos "Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030", alinhando-se nomeadamente nos ODS "Proteger a vida terrestre" e "Saúde de qualidade".

1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são os seguintes:

- Identificar a presença de partículas magnéticas, usando técnicas de caraterização magnética e microscópica, em materiais do quotidiano, tais como, tabaco (pré e pós combustão) e os produtos derivados (cinzas e filtros), tintas industriais, tintas para pintura de cabelos, poeiras de garagem e de oficinas de tratamento de metais;

- Avaliar o impacto da presença desse tipo de partículas na saúde pública recorrendo a pesquisa bibliográfica de estudos realizados por outros autores.

1.2 Estado da Arte

O ferro é um dos elementos mais abundantes da Terra - pelo menos 30% da massa total do planeta é composto por ferro, no entanto a maior concentração encontra-se no núcleo interno, no entanto esta presente também na crusta terreste associado a enxofre (e.g., pirite (FeS_2)), a silício (e.g., Olivina ($FeSiO_4$)) ou oxigénio (e.g., Magnetite (Fe_3O_4)) (Butler et al., 1998; Tauxe et al., 2018). A combinação entre estes dois elementos devido a processos químicos, dá origem a óxidos de ferro, como por exemplo a hematite e a magnetite. A magnetite é um mineral com hábito frequentemente octaédrico e cor preta, cuja temperatura de Curie é de 850 K ou 576,85ºC. Possui propriedades magnéticas e físico-químicas únicas, tendo sido sujeita a diversos estudos ao longo dos anos. Sabe-se atualmente que a magnetite ocorre em matéria inorgânica (por exemplo em rochas), mas também em matéria orgânica como por exemplo, plantas, animais e nos seres humanos. Possui funções biológicas de extrema importância, devido à sua apetência para transporte de eletrões (Dobson, 2004), como por exemplo a função de orientação nalguns mamíferos (e.g. golfinho) e aves (e.g. pombo).

Além da magnetite geológica (Fig. 1A), existe a biogénica (Fig. 1B). Esta é uma magnetite com propriedades magnéticas únicas e ótima biocompatibilidade e, por isso, é útil para aplicações biomédicas como no tratamento de alguns cancros ou no fabrico de medicamentos (Gandarias et al., 2023).

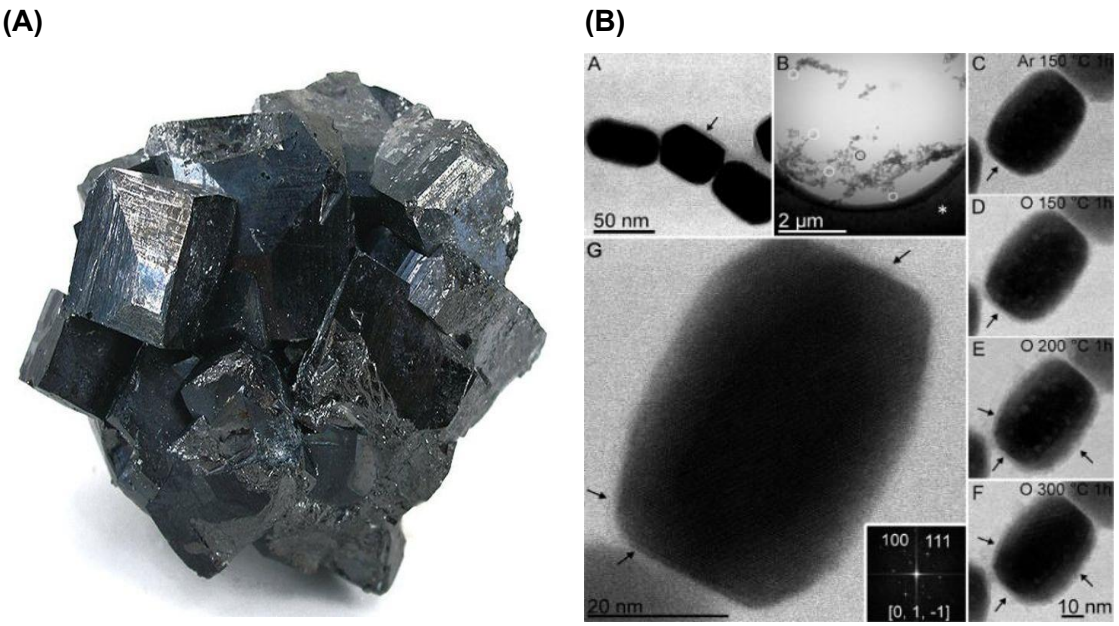


Figura 1 - Morfologia da magnetite. A) Magnetite de origem geológica; B) Magnetite de origem biogénica (Matsuda, et al., 1983).

O ferro pode aparecer incorporado na magnetite, mas também noutros minerais como a hematite e a goethite. A goethite é um oxihidróxido de ferro, com sistema cristalino ortorrômbico que, segundo estudos realizados por Usman (2013), devido a vários processos químicos, é capaz de se transformar em magnetite. Este processo pode acontecer com os minerais ainda no estado sólido, se as propriedades *redox* e as características ambientais propiciem essa reação (Usman et al. 2012).

O ferro é um elemento extremamente importante no corpo humano, no entanto, no seu estado livre é citotóxico (Saito, 2014) – composto ou substância que causa danos ou destruição celular – mas também é um componente presente em múltiplas proteínas ligadas ao funcionamento de células essenciais à sobrevivência humana, sendo as proteínas responsáveis por: formação da mielina, transporte de oxigénio, síntese e metabolismo de neurotransmissores (Piñero & Connor, 2000). Uma dessas proteínas chama-se ferritina – proteína responsável por armazenar e transportar ferro pelo organismo – e dependendo do ião armazenado – Fe (II) ou Fe (III) – são identificados minerais como, magnetite, hematite, goethite, maghemite, entre outros (Cornell & Schwertmann 2008; Kopani et al. 2015; Colling wood & Telling 2016). Além disso, concentrações atípicas de diferentes de óxidos de ferro estão associados a diferentes doenças, como por exemplo doenças neurodegenerativas (Dobson 2001), doenças cardiovasculares (Stoyanovsky et al. 2019), entre outras.

A presença de magnetite no cérebro humano foi detetada há mais de 30 anos (Kirschvink et al. 1992) e tem uma larga influência no cérebro devido ao seu potencial para estabelecer ligações *redox* e ao comportamento fortemente ferromagnético. Em diversos estudos a presença anómala de magnetite, bem como de outros óxidos de ferro, foi associada a pacientes com *Alzheimer* ou *Parkinson*, pois a redução da mobilidade está intimamente ligada com a capacidade de captação de iões de ferro (Fischer, 1997; Loeffler, 1995). Doenças como a epilepsia são apontadas como tendo associada um excesso da concentração de óxidos de ferro (Ikeda, 2001). Anomalias na concentração de óxidos de ferro foram ainda associadas a diversas patologias como cancro, AVC, anemias, entre outras (Haacke, 2005). O facto dos minerais magnéticos serem assimiláveis nos pulmões pela respiração (Cohen, 1973) quando as partículas têm tamanho suficiente contribui para o aumento da concentração de óxidos de ferro neste órgão.

Apesar de serem áreas de estudo recentes, em relação a muitas outras da geologia, os estudos em geologia médica – geomedicina – e em geologia ambiental têm sido cada vez mais explorados. Vários estudos ambientais foram realizados com o objetivo de entender o contributo negativo dos óxidos na saúde humana e a sua relação com a poluição. Em Kathmandu, no Nepal, foram realizados estudos de suscetibilidade magnética no solo de zonas urbanas, o que levou a concluir que a queima de combustíveis resulta num aumento da suscetibilidade magnética das amostras. Para além disso, foram observados e identificados dois tipos de partículas magnéticas diferentes: umas angulares que indicam ser de origem geológica e umas arredondadas de origem antropogénica (Gautam, 2004; Gautam et al., 2005). Um outro estudo, no Reino Unido, focou-se nas poeiras da cidade, onde foi possível verificar um aumento da relação da suscetibilidade magnética em zonas perto das estradas principais, o que pode implicar que a fonte de contaminação seja proveniente tanto do desgaste da estrada, como da combustão de combustíveis dos automóveis (Shilton, 2005). Na Índia, tendo em conta o tamanho e arredondamento das partículas, realizaram uma comparação entre as que tinham origem antropogénica e geológica. As partículas de origem antropogénica variam entre 10 e 300 μm, são arredondadas e quimicamente heterogéneas, devido ao facto destas partículas poderem ter contaminantes (e.g. Zinco, Chumbo, Silício, entre outros) por serem provenientes de metalurgia, combustão de materiais, construção civil, tráfego, entre outros, enquanto as de origem geológica são angulares e quimicamente homogéneas (Goddu, 2004). Outros estudos foram realizados utilizando folhas de árvores recolhidas nas beiras das estradas, destacando-se um trabalho em Espanha, durante os meses da Primavera e do Verão dos anos 2001

e 2004. Para este estudo foram recolhidas folhas de *platannus x hispanica*, uma espécie de árvore. Esses meses foram escolhidos, uma vez que, a precipitação é inferior o que diminui o risco do material magnético ser removido das folhas pela água (McIntosh et al., 2007). Assim como o estudo realizado no Reino Unido, em Madrid, foi realizado um estudo onde foram obtidos resultados que permitiram estabelecer uma relação entre a proximidade à estrada e o aumento da suscetibilidade magnética das amostras (Salvador et al, 2004). Em Portugal, têm vindo a ser realizados estudos em folhas de árvores e arbustos como coletores de partículas magnéticas em cidades como Coimbra, Viseu e Figueira da Foz (Gomes et al., 2006). Para além disso, um estudo particular foi realizado em folhas de *Nerium oleander* e solos na cidade de Viseu, efetuando uma comparação entre os parâmetros magnéticos e os teores de elementos como o Fe, Mn, Zn, Pb, Cu e Cr, que indicou uma contribuição antrópica para os valores indicados (Gomes et al., 2010).

Relativamente à área da saúde humana foi realizado um estudo nos Estados Unidos que relaciona as partículas finas da poluição presente no ar com a taxa de mortalidade. Foi possível estabelecer uma correlação positiva entre a quantidade de partículas magnéticas finas e doenças respiratórias e cardiovasculares (Samet et al., 2000). Estudos magnéticos recentes focados em cigarros foram realizados para entender uma possível ligação entre a combustão destes materiais com os riscos para a saúde humana (Calderón-Guarcidueñas et al., 2019; Gunawan et al., 2024; Maher, 2019). O tabaco é uma biomassa que contém vários componentes, tais como a celulose, pectina, lignina, ceras, proteínas, lípidos e diversos sais, cuja combustão tem diferentes temperaturas (Baliga et al., 2003). Foram identificados três intervalos de temperatura num cigarro em chamas: no local onde começa a chama a temperatura varia entre os 100-200ºC, na linha de combustão o intervalo varia entre 700-950ºC e a zona posterior do cigarro, que contém a cinza, a variação de temperatura vai entre os 200-600ºC (Baker, 1987) sendo que quer a linha de combustão, quer a zona de cinza atingem a temperatura de Curie da magnetite (~580ºC). Além destes estudos na saúde estudos de suscetibilidade magnética (χ) realizados em tecidos humanos (Marques, 2013) indicam que o tecido com maior valor de χ é registado no coração seguido do encéfalo, pulmões, fígado baço e pâncreas (Sant'Ovaia et al., 2015).

1.2.1. Os malefícios do tabaco

O cigarro possui compostos que causam dependência, como por exemplo a nicotina. Estudos realizados por Fowles & Bates (2000) tiveram como foco entender os componentes aditivos deste material e os seus malefícios para a saúde humana.

Entre outros componentes, o cigarro contém mentol e açucares para tornar o sabor mais agradável. Além disso, e no que diz respeitos aos malefícios do consumo do tabaco na saúde humana, foram verificados componentes tóxicos. Esses componentes foram divididos em grupos: Grupo 1 (conhecidos por seres carcinogénicos), Grupo 2A (provavelmente carcinogénicos para humanos) e Grupo 2B (possivelmente carcinogénicos para humanos). No entanto, ressaltaram as 16 substâncias mais presentes no fumo do cigarro de forma a entender os efeitos na saúde humana (tabela 1).

Tabela 1- Discriminação de 16 substâncias mais presentes no fumo do tabaco e as suas implicações na saúde humana (Fowles and Bates, 2000). Os teores de crómio hexavalente em relação ao crómio total nem sempre foram determinados.

Substância	**Formula química**	**Efeitos na saúde humana**
1,3-butadieno	C_4H_6	Cancros, problemas reprodutivos e no desenvolvimento embrionário
Acetaldeído/Etanal	C_2h_4O	Cancro, problemas respiratórios
Acroleína/Propenal	C_3H_4O	Problemas respiratórios
Acrilonitrila	C3H3N	Cancro, problemas respiratórios
Ácido arsénico	$AsO(OH)_3$	Cancro, problemas cardiovasculares, embrionários e reprodutivos
Benzeno	C_6H_6	Cancros, problemas reprodutivos e no desenvolvimento embrionário
Cádmio		Cancro
Monóxido de carbono	CO	Doenças cardiovasculares
Dioxinas e furanos clorados	$C_{12}H_8$-x$ClxO_2$ (dioxinas) $C_{12}H_8$-xClxO (furanos)	Cancro, problemas cardiovasculares, embrionários e reprodutivos
Crómio (VI)[1]	CrO_3	Cancro, problemas respiratórios
m+p+o Cresol	C_7H_8O	Doenças cardiovasculares
Formaldeído	CH_2O	Cancro, problemas respiratórios
Cianina de hidrogénio	HCN	Doenças cardiovasculares
N-nitrosonornicotina (NNN)	$C_9H_{11}N_3O$	Cancro
N-nitrosodimetilanino (NDMA)	$(CH_3)_2NNO$	Cancro
N-nitrosopirrolidino (NP)	$C_4H_8N_2O$	Cancro

2. Amostragem e Metodologias

2.1 Preparação de amostras

As amostras dos materiais em análise, nomeadamente o tabaco de cigarros e tabaco de cigarrilhas, pó de oficina de corte e trabalho de diferentes materiais, pó de garagem de automóvel, tintas industriais e tintas de cabelo, assim como o oxidante (um componente usado para ativar a tinta de cabelo), foram preparados para os diferentes estudos (tabela 2). Relativamente aos materiais obtidos numa oficina de materiais, foram recolhidos várias porções de desperdícios da Oficina de Materiais do Departamento de Física e Astronomia (DFA) da FCUP, resultantes de: (1) uma máquina de corte de ligas de aluminio, (2) uma máquina especializada no corte de ferro, e (3) numa máquina onde todo o tipo de materiais é cortado e limado.

Os materiais, como as tintas industriais e os materiais da oficina de materiais do DFA-FCUP foram escolhidos porque no estudo realizado em tecidos humanos (Marques, 2013; Sant'Ovaia et al., 2015) algumas das profissões principais dos doadores de tecidos estavam relacionados com pinturas de parede e corte de matais, outros materiais, como o tabaco e os seus derivados, as fuligem de combustível, o pó de garagem e as tintas de cabelo foram escolhidos pelo facto de serem materiais comuns no quotidiano.

Tabela 2- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscópio eletrónico de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas.

Amostra	Tipo de amostra	Moagem	Íman	Lupa	MEV	XRF	Estudos magnéticos		
							χ	MRI	K/T
#1	Cigarro	×	×	✓	×	✓	✓	×	×
#2	Cigarro	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#3	Cigarro	×	×	×	✓	✓	✓	×	×
#4	Cigarro	✓	×	×	×	✓	✓	×	✓
#5	Cigarro	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#6	Cigarro	×	×	×	×	✓	✓	✓	×
#7	Cigarrilha	×	×	✓	✓	✓	✓	×	×
#8	Cinza cigarro	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓
#9	Cinza cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×
#10	Cinza cigarrilha	×	×	✓	✓	✓	✓	✓	×
#11	Cinza cigarro	✓	×	×	×	×	×	✓	✓
#12	Cinza cigarro	✓	×	×	×	×	×	×	✓
#13	Filtro cigarro	✓	×	×	×	✓	✓	✓	×
#14	Filtro cigarro	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#15	Filtro cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×
#16	Filtro cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×
#17	Filtro cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×

Tabela 3 (Continuação)- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscopia ótica de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas.

Amostra	Tipo de amostra	Moagem	Íman	Lupa	MEV	XRF	Estudos magnéticos		
							χ	MRI	K/T
#18	Filtro cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×
#19	Filtro cigarro	×	×	×	×	×	✓	×	×
#20	Filtro sem uso	×	×	×	×	×	✓	×	×
#21	Filtro sem uso	×	×	×	×	×	✓	×	×
#22	Pó garagem	×	✓	✓	✓	✓	✓	×	×
#23	Pó garagem	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#24	Pó garagem	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#25	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#26	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#27	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#28	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#29	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#30	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#31	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#32	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#33	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#34	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×

Tabela 4 (Continuação)- Amostras em estudo e técnicas usadas em cada uma das amostras (× – não realizado; ✓ – realizado). MEV: Microscopia ótica de varrimento, XRF: Fluorescência de raio-X; χ: Suscetibilidade magnética; MRI: Magnetização remanescente isotérmica; K/T: Curvas termomagnéticas.

Amostra	Tipo de amostra	Moagem	Íman	Lupa	MEV	XRF	Estudos magnéticos		
							χ	MRI	K/T
#35	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#36	Tinta cabelo	×	×	×	×	×	✓	×	×
#37	Oxidante	×	×	×	×	×	✓	×	×
#38	Tinta parede	×	×	×	×	×	✓	×	×
#39	Tinta parede	×	×	×	×	×	✓	×	×
#40	Tinta parede	×	×	×	×	×	✓	×	×
#41	Tinta parede	×	×	×	×	×	✓	×	×
#42	Fuligem gasolina	×	×	✓	✓	✓	✓	×	×
#43	Fuligem gasolina	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#44	Fuligem gasolina	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#45	Fuligem gasóleo	×	×	✓	✓	✓	✓	×	×
#46	Fuligem gasóleo	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#47	Fuligem gasóleo	×	×	×	×	✓	✓	×	×
#48	Alumínio (oficina)	×	✓	✓	×	✓	✓	×	×
#49	Ferro (oficina)	×	✓	✓	×	✓	✓	×	×
#50	Ferro (oficina)	×	✓	✓	×	✓	✓	×	×
#51	Mistura (oficina)	×	✓	✓	✓	✓	✓	×	×

2.1.1. Moagem das amostras sólidas

A preparação das amostras foi diferente tendo em conta o tipo de amostras em estudo, assim como as técnicas a utilizar em cada amostra.

Algumas amostras foram moídas e noutras apenas se retirou manualmente as partículas mais grosseiras, em que a fração maior foi desprezada. O processo de moagem consistiu em moer as amostras utilizando um pilão e um almofariz de ágata, sendo o material posteriormente separado de modo a obter a fração inferior visando homogeneizar a granulometria da amostra em estudo.

Posteriormente, algumas amostras foram sujeitas à separação da fração magnética, utilizando-se um íman de ferrite (Fig. 2A e 2B). Com esta técnica conseguimos isolar a fração que contém minerais ferromagnéticos.

(A) **(B)**



Figura 2 – (A) Íman de ferrite; (B) Separação magnética.

2.1.2. Preparação de cubos para estudos magnéticos

Foram preparados no total 51 cubos com volume de 8 cm^3 (Fig. 3A e 3B). Para cada amostra foram preparados 2 ou 3 cubos. Estes cubos têm as medidas específicas para caberem no porta-amostras dos equipamentos usados nos estudos magnéticos.

Foi utilizado um protocolo criado para o tratamento dessas amostras. Todas as amostras foram colocadas diretamente nos cubos estéreis com o auxílio de luvas também estéreis, posteriormente os cubos foram fechados e isolados com fita cola incolor. Sempre que necessário, foi utilizado um funil devidamente esterilizado, para que

o mínimo de amostra fosse desperdiçado. Salienta-se que qualquer porção da amostra que saísse do cubo era descartada.

(A) **(B)**



Figura 3 – (*A) Amostras em estudo armazenadas em cubos. (B) Cubo de plástico utilizado para transportar e analisar as amostras.*

2.2. Observações à lupa

Foi utilizada uma lupa binocular (Fig.4) da marca LEICA-DFC295 com uma câmara acoplada. Para obtenção de imagens utilizou-se o software “LAS X”. Este equipamento está nas instalações do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP).



Figura 4 - *Lupa da LEICA-DFC295.*

2.3. Estudos no Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV)

O Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) é utilizado para caracterizar morfologicamente os materiais, recorrendo a um equipamento com elevada resolução espacial, uma vez que, emite feixes de eletrões que interagem com a superfície da amostra, gerando sinais como eletrões secundários e retrodifundidos, que permitem criar imagens detalhadas com aparência tridimensional. Esta técnica possibilita uma análise morfológica precisa e, quando acoplada a um sistema de espetroscopia de dispersão de energia (EDS), também permite a identificação da composição química dos materiais.

Para a utilização do MEV (Fig. 5) deve-se entender as várias etapas nele envolvidas, como a preparação da amostra – colocar a amostra cuidadosamente em porta-amostras específicos – assim como é imperativo garantir a condutividade da mesma – por exemplo usando fita cola de carbono – e por fim, a amostra é colocada no equipamento. De seguida, um feixe de eletrões é focado na superfície da amostra, varrendo-a. A interação dos eletrões com a superfície da amostra faz com que se gerem diferentes sinais, os eletrões secundários, que fornecem informação sobre a topografia da superfície, e eletrões retrodifundidos, que fornecem contraste baseado no número atómico, permitindo distingui regiões com diferentes densidades atómicas, o que pode sugerir variações na composição, mas não permite identificar os elementos presentes. Para a informação sobre a composição química, é necessário acoplar ao equipamento a técnica de EDS, que deteta os raios-X emitidos pelos elementos da amostra quando excitados pelo feixe de eletrões e permite identificar quais elementos estão presentes e estimar uma de forma semi-quantitativa esses mesmos elementos.

A análise no MEV pode ser efetuada em alto ou baixo vácuo, consoante o tipo de amostra analisada. O modo de baixo vácuo é útil para amostras não condutoras que não possam ser metalizadas, enquanto o alto vácuo é preferido para amostras condutoras ou revestidas (e.g., carbono, ideal para análises químicas com EDS, uma vez que tem pouca interferência nos espetros), pois garante melhor a qualidade da imagem ao minimizar a dispersão do feixe de eletrões por colisão com moléculas gasosas.

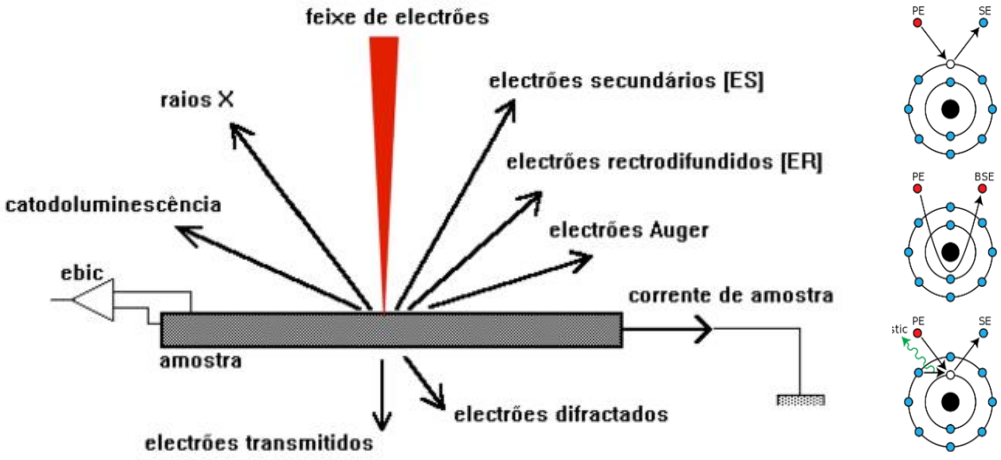


Figura 5 - Ilustração do funcionamento do MEV. (adaptado de Müller, 2000)

Esta técnica tem aplicações na análise de materiais, sendo utilizada no estudo das microestruturas que compõem os materiais. Essas microestruturas são características e individuais para cada material, possibilitando a caracterização morfológica. O equipamento usado é da marca e modelo FEI Quanta 400 FEG ESEM (Fig. 6) e pertence ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).



Figura 6 - Microscópio eletrónico de varrimento do CEMUP.

2.4. Estudos de Fluorescência de Raio-X (XRF)

A Fluorescência de Raio-X (XRF) é uma técnica analítica não destrutiva, rápida e precisa, usada para identificar e quantificar elementos químicos em concentrações que variam de ppb (parte por bilião) quando o equipamento tem alta precisão, ppm (parte por milhão), e em percentagem (Streli et al., 1999). A sensibilidade do equipamento raramente atinge o nível do ppb – está normalmente limitada à ordem das dezenas a centenas de ppm, dependendo do tipo da amostra e do elemento registado. É uma técnica eficiente para analisar e identificar elementos traço e quantificar a abundância de elementos químicos específicos.

Para obter resultados de XRF a amostra pode, quando necessário, ser moída de modo a homogeneizar o material. Posteriormente, inicia-se uma indução de raios-X de alta energia, que excitam os átomos da amostra emitindo raios-X secundários, emissores de fluorescência. Cada elemento químico emite raios X fluorescentes com energias características de cada elemento. Assim que são emitidos, estes são detetados e transformados em espetro de modo a identificar e quantificar as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra (Potts et al., 1987). Os dados obtidos são processados para gerar um perfil químico da amostra.

Esta técnica, bastante versátil e de fácil utilização, tem algumas limitações, uma vez que para os elementos mais leves o XRF não tem sensibilidade de deteção suficiente. Para este estudo, o equipamento utilizado é da marca Oxford (Fig. 7) do ICT e está no DGAOT-FCUP.



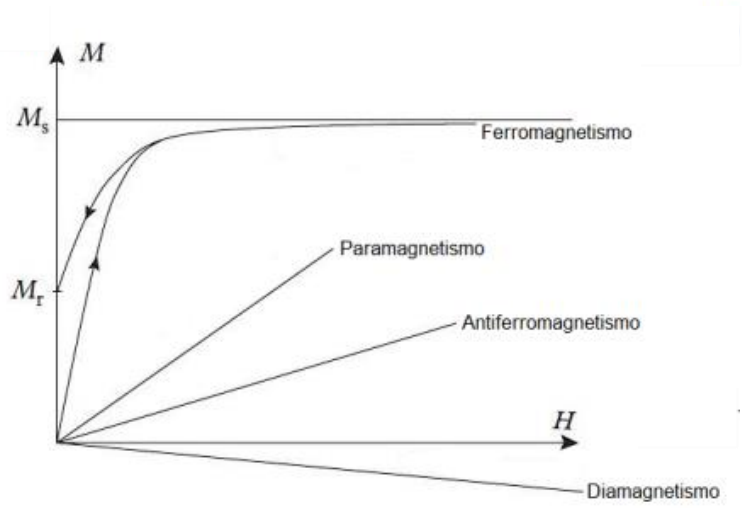
Figura 7 - Equipamento para analise da fluorescência de Raio-X.

2.5. Estudos Magnéticos

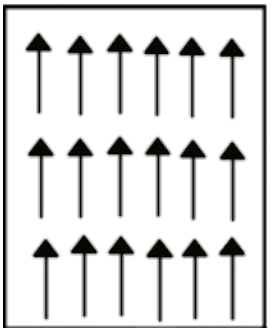
Os estudos magnéticos são importantes para caracterizar o comportamento magnético dos materiais e estão, por isso, dependentes da presença de minerais magnéticos podendo conter óxidos de ferro (e.g., magnetite e hematite), sulfuretos de ferro (e.g., pirite e pirrotite) e oxihidróxidos de ferro (e.g., goethite).

Tendo em consideração que os materiais são formados por partículas com diferentes comportamentos magnéticos (Nédélec & Bouchez, 2015), e que a intensidade da magnetização é resultado da soma das suscetibilidades magnéticas de todas as partículas presentes no material, o comportamento magnético dos materiais pode ser entendido como uma combinação das contribuições de cada partícula individual (Fig. 8A, 8B E 8C).

(A)



(B)



(C)

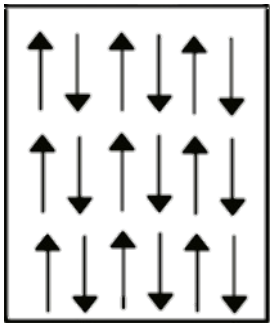


Figura 8 - Comportamento magnético de materiais, onde M representa a magnetização, H o campo induzido, Ms a magnetização de saturação, Mr a magnetização remanescente (Lowrie, 2007; Nédélec & Bouchez, 2015). (A) Esquema do comportamento magnético dos materiais. (B) Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento ferromagnético. (C) Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento antiferromagnético.

Os materiais podem ser classificados em diferentes categorias, tendo em conta o seu comportamento em:

- Diamagnéticos: São aqueles que possuem comportamento magnético natural fraco. Quando esses materiais são expostos a um campo magnético externo, eles desenvolvem uma magnetização oposta à direção do campo aplicado.

Essa magnetização antiparalela ao campo magnético indutor reduz-se a zero quando o campo é removido. É, por isso, um material com suscetibilidade magnética negativa, o que significa que se opõe ao campo magnético aplicado. Este valor é muito baixo, em torno de -10^{-6} (SI), o que indica que a reação magnética é muito fraca.

- Paramagnéticos: Têm alguma quantidade de ferro, mas não o suficiente para se comportar como ferromagnéticos. Quando expostos a um campo magnético, esses materiais desenvolvem uma magnetização na mesma direção do campo aplicado, mas fraca e temporária.

Essa magnetização induzida desaparece rapidamente quando o campo magnético é removido, ao contrário dos ferromagnéticos que podem reter a magnetização. A suscetibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é positiva, mas muito baixa comparada com a dos ferromagnéticos, podendo variar entre 10^{-5} e 10^{-3} (SI).

- Ferromagnéticos: Aqueles que contêm maior quantidade de ferro na sua constituição. Quando expostos a um campo magnético, esses materiais desenvolvem uma magnetização intensa na mesma direção do campo aplicado e podem reter essa magnetização mesmo após a remoção do campo magnético (Fig. 8B).

Isto ocorre porque os momentos magnéticos dos átomos dentro desses minerais alinham-se espontaneamente formando domínios magnéticos. A suscetibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos é muito alta e positiva, o que significa que eles são fortemente atraídos por campos magnéticos e mantêm uma magnetização significativa.

- Antiferromagnéticos: São aqueles cujos momentos magnéticos dos átomos estão alinhados em direções opostas, o que faz com que estes momentos magnéticos se anulem. Quando expostos a um campo magnético, esses materiais não mostram uma magnetização significativa, porque os momentos magnéticos opostos se neutralizam, no entanto, têm estrutura interna ordenada, com pares de átomos que se orientam sob direções contrárias (Fig. 8C).

A suscetibilidade magnética dos materiais antiferromagnéticos é, geralmente, muito baixa e pode ser positiva ou negativa, sendo a temperatura e outras condições externas fatores determinantes para os valores.

A curva de histerese (Fig. 9) é uma representação gráfica do comportamento magnético dos minerais ferromagnéticos em relação ao campo magnético aplicado. Quando um material ferromagnético está inicialmente desmagnetizado e um campo magnético é aplicado de forma gradual, a magnetização do material aumenta até atingir um ponto de saturação, onde a magnetização não aumenta mesmo que o campo magnético aumente. Quando se retira o campo magnético aplicado, a magnetização do material não volta ao ponto inicial, o que forma uma curva, conhecida como histerese (Lowrie, 2007).

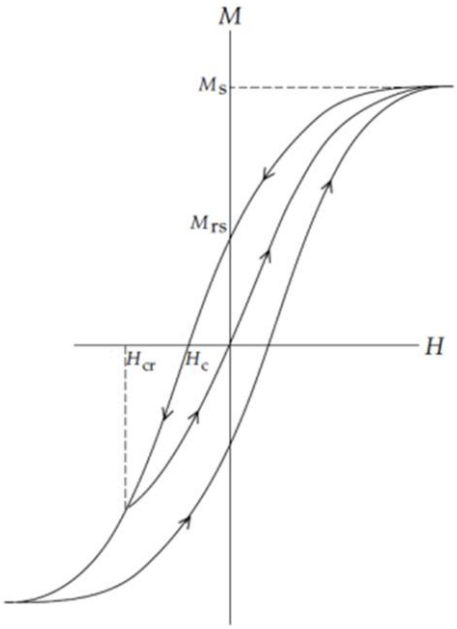


Figura 9 – Curvas de magnetização e histerese; M representa a magnetização, H o campo induzido, Ms a magnetização de saturação, Mr a magnetização remanescente, Mrs, a magnetização remanescente isotérmica, Hc a coercividade e Hcr a coercividade (Lowrie, 2007; Nédélec & Bouchez, 2015).

Posto isto, a curva de histerese permite entender as propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos, assim como determinar a coercividade e a magnetização remanescente isotérmica de saturação (Butler, 1998).

A coercividade é o valor necessário para que o campo magnético (no sentido oposto à magnetização) anule a remanescente isotérmica de saturação de um material ferromagnético, este valor depende do material da amostra. Isto quer dizer que, quanto maior for a coercividade, maior será a magnetização do material (Butler, 1998).

A M_s é o valor máximo que a magnetização de um material ferromagnético atinge quando submetido a um campo magnético intenso (H) e varia dependendo do material ferromagnético estudado.

À medida que a temperatura absoluta do material aumenta, a M_s diminui, isto acontece porque o aumento da temperatura causa maior agitação atómica, o que leva a uma desorganização dos domínios magnéticos e à redução da capacidade do material de manter-se magnetizado. Quando a temperatura de Curie é atingida, a M_s anula-se completamente, sendo esta única para cada material ferromagnético.

2.5.1 Análise da Suscetibilidade Magnética (χ)

Quando um material é exposto a um campo magnético (H), adquire uma magnetização induzida (M) que é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado (H) (Eq.1). A proporcionalidade entre estes dois fatores é definida pela suscetibilidade magnética (χ). O que significa que, a suscetibilidade magnética indica o quanto um material pode ser magnetizado em resposta a um campo magnético aplicado e esta relação exprime-se através da equação (Tarling & Hrouda, 1993):

Equação 1- Magnetização induzida diretamente proporcional ao campo magnético.

$$M = \chi \cdot H$$

Por essa razão, a suscetibilidade magnética (χ) traduz a capacidade do material se magnetizar quando sob a ação de um campo magnético. Quanto maior a suscetibilidade, mais facilmente estes materiais podem ser magnetizados quando expostos ao campo magnético (H).

As análises da χ foram realizadas no DGAOT, no equipamento do ICT, balança de suscetibilidade KLY-4S Kappabridge da Agico e com recurso ao software SUMEAN (Fig. 10A, 10B e 10C).

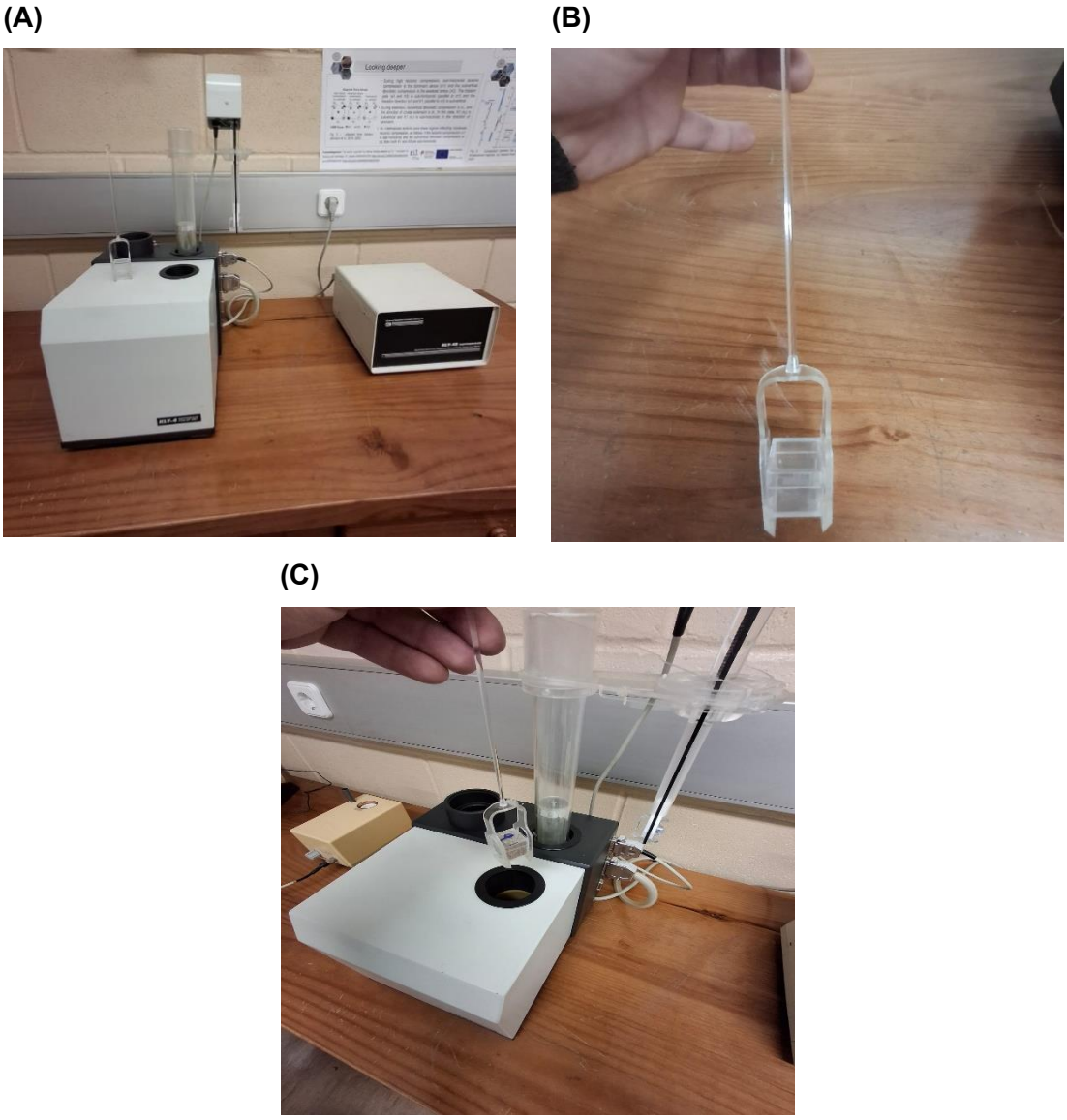


Figura 10 - Equipamento para medição da suscetibilidade magnética. (A) balança de suscetibilidade magnética; (B) porta amostras; (C) Porta amostras com amostra pronta para realizar a medição.

2.5.2. Análise da Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI)

A Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI), é usada para identificar as componentes ferromagnéticas presentes numa amostra e consiste em aplicar um campo magnético forte (H) na amostra à temperatura ambiente (Robertson & France, 1994). Quanto mais intenso for o campo magnético aplicado, maior será a magnetização remanescente resultante.

Ao remover o campo magnético, a magnetização residual diminui ao longo do tempo, embora a amostra permaneça permanentemente magnetizada (Jelinek, 1981; Sant'Ovaia et al., 2014).

A curva de aquisição de MRI (Fig. 11) pode ser modelada através de uma função Log-Gauss cumulativa (LGC). É possível identificar as componentes ferromagnéticas presentes na amostra e determinar a sua concentração relativa através da decomposição da curva de MRI em várias curvas LGC, sendo elas função da M_s, da coercividade média e do índice de dispersão (Robertson & France, 1994). Além disso são importantes para fazer uma estimativa das características de coercividade dos materiais ferromagnéticos (Butler, 2004).

O MRI refere-se à magnetização que a amostra adquire quando exposta a um campo magnético (H) direto e à temperatura ambiente.

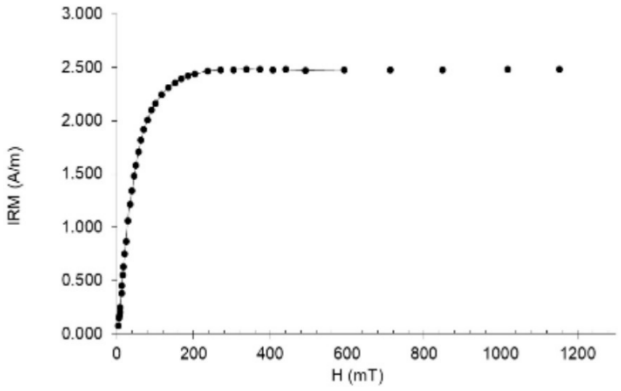


Figura 11 – Exemplo de curva de magnetização remanescente isotérmica (IRM) (Cruz, 2020).

Além da modelação tradicional da curva de aquisição de MRI, existem metodologias complementares que permitem uma análise mais detalhada da composição ferromagnética das amostras.

Duas das mais utilizadas são o método de Kruiver (Kruiver et al, 2001) e o método Max UnMix (Maxbauer et al, 2016). O método de Kruiver baseia-se na decomposição da curva de aquisição de MRI em componentes individuais associadas a diferentes minerais magnéticos, utilizando uma abordagem estatística para identificar os picos de coercividade característicos de cada fase mineralógica (Fig. 12). Esta técnica é particularmente útil para diferenciar minerais com propriedades magnéticas semelhantes.

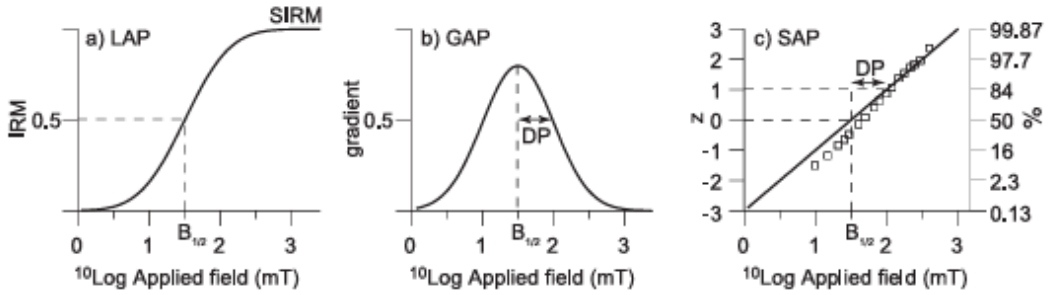


Figura 12 – Ilustração da curva de aquisição de MRI; a) exemplo de curva adquirida **LAP**, chamada de gráfico de aquisiçao linear; b) **GAP** é o gradiente de aquisição,; c) a curva de aquisição da MRI numa escala de probabilidade (à direita) e a correspondente escala de Z (à esquerda), o **SAP** é o gráfico de aquisição padronizada. **DP** é o parametro de dispersão e representa um desvio padronizado (Kruiver et al, 2001).

Por outro lado, o método Max UnMix (Maxbauer et al., 2016) recorre a algoritmos estatísticos para decompor e separar as curvas de MRI em distribuições de coercividade ideais, ajustando os parâmetros de forma a maximizar a verosimilhança dos dados observados (Fig. 13). Este método destaca-se por oferecer uma interpretação mais concisa, no que diz respeito a contextos de elevada sobreposição entre os componentes magnéticos.

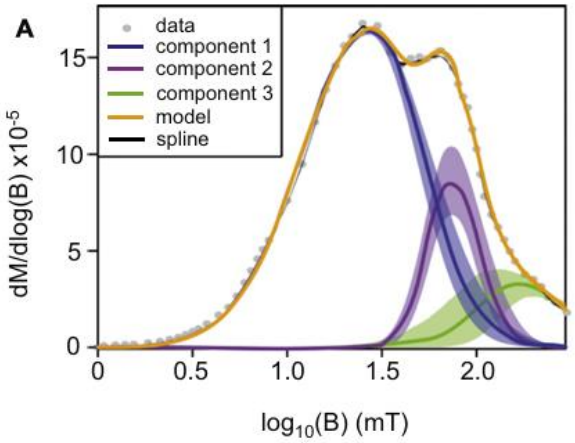


Figura 13 – Exemplo de uma curva obtida pelo método Max UnMix (Maxbauer et al., 2016).

Ambas as metodologias permitem obter informações detalhadas sobre a coercividade, a distribuição dos minerais magnéticos e a sua abundância relativa nas amostras analisadas.

2.5.3. Análise de Curvas Termomagnéticas

Os estudos termomagnéticos (K/T) permitem identificar os materiais ferromagnéticos baseados na temperatura de Curie de cada um. Estes materiais são analisados em estudos com um campo magnético baixo, registando-se os valores da suscetibilidade magnética da amostra consoante varia a temperatura. A temperatura de Curie identifica-se quando existe o maior decréscimo na suscetibilidade magnética da amostra durante todo o ciclo de aquecimento (Butler, 2004) (Fig. 14). Esta queda corresponde à temperatura na qual a partícula magnética perde a magnetização espontânea. No entanto, se a suscetibilidade magnética do material analisado for semelhante ao que se compreende como sendo o comportamento paramagnético, decresce linearmente com o acréscimo da temperatura (Dunlop & Özdemir. 1997).

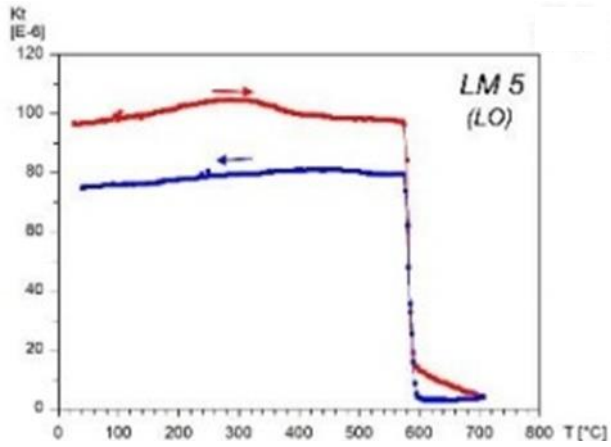


Figura 14 - Exemplo de curva termomagnética (Cruz, 2020).

3. Resultados

3.1. Observações à lupa

- Tabaco do cigarro

O tabaco utilizado para o fabrico do cigarro tem dimensões superior a 1 mm e as suas folhas têm aspeto alongado e estreito (Fig. 15A, 15B e 15C). A amostra apresenta dois tons de castanho, uma mais claro e outro mais escuro.

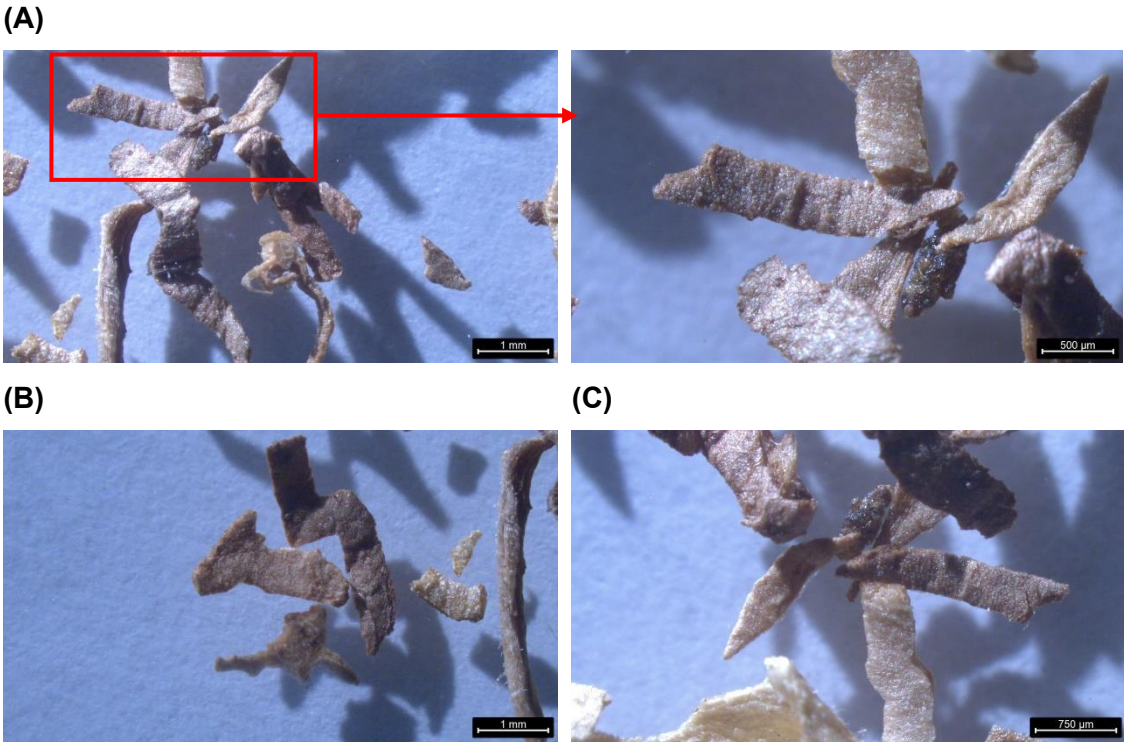


Figura 15 - Observações à lupa de tabaco proveniente do cigarro.

- Tabaco da cigarrilha

Com o auxílio da lupa, foi possível observar que o material tem morfologia quase retangular, com dimensão superior a 1 mm. Além disso, foi possível identificar que estas partículas são largas e pouco extensas. A amostra apresenta, pelo menos, dois tons de castanho (Fig. 16A, 16B e 16C).

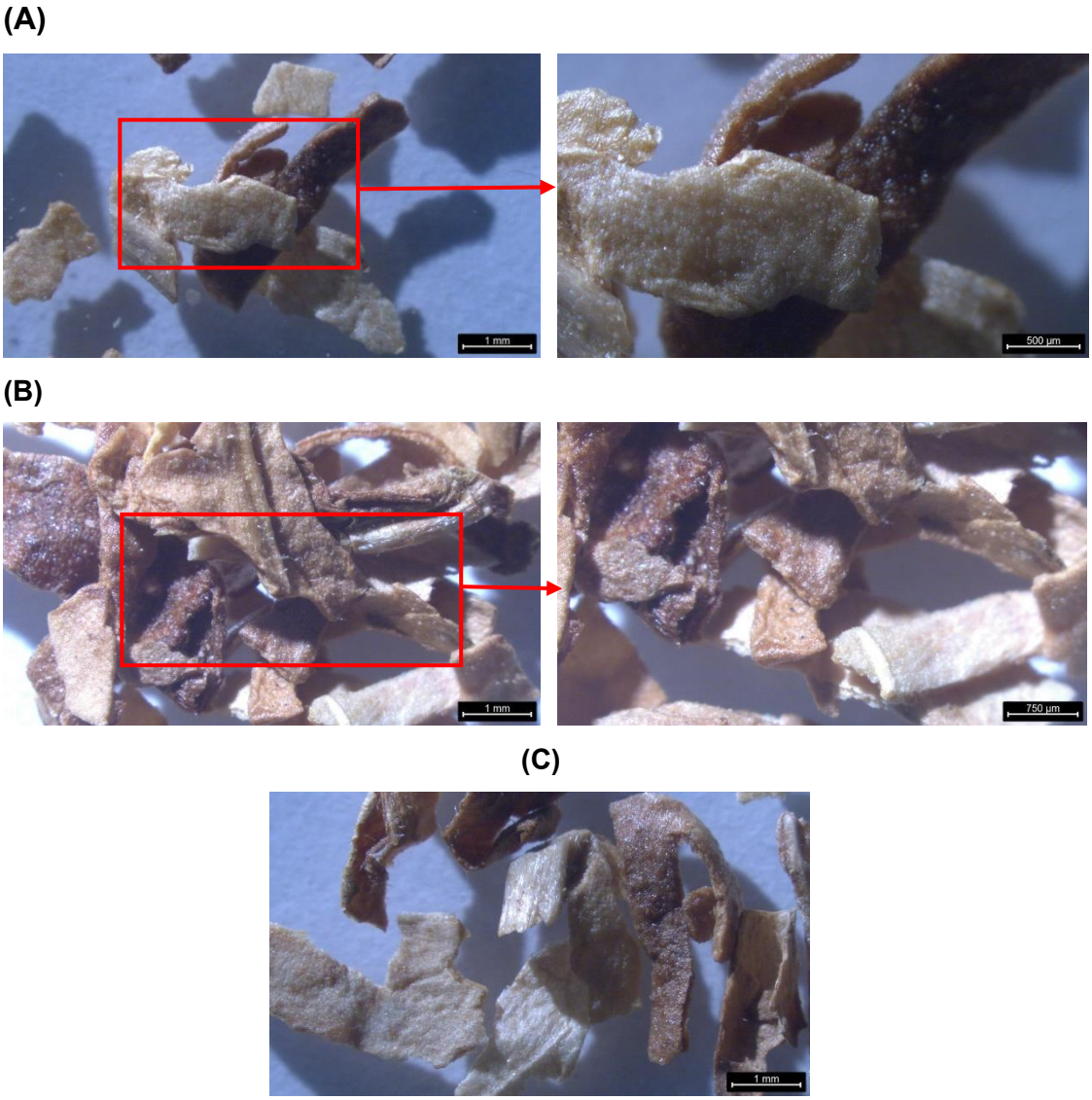


Figura 16 – Observações à lupa binocular do tabaco, proveniente da cigarrilha.

- Cinzas de cigarro

Foi possível observar a presença de um material amorfo, de aspeto homogéneo e com características típicas de carbonização. As partículas que o constituem apresentam dimensões variáveis, não sendo possível distingui-las individualmente. Devido à sua natureza agregada - ausência de individualização das partículas - (Fig. 17A, 17B e 17C) a análise ótica foi realizada de forma generalizada.

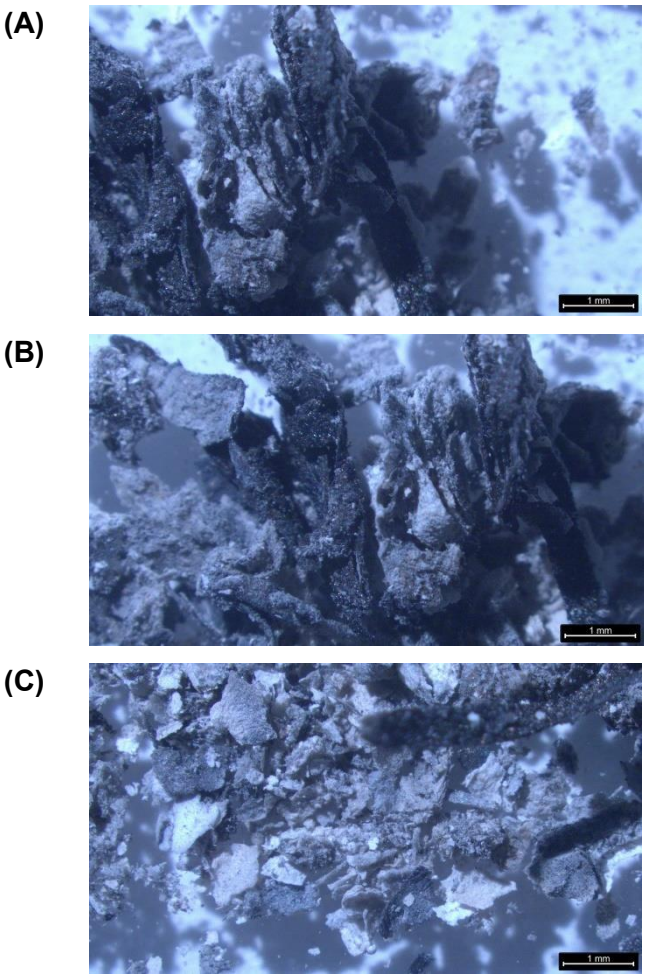


Figura 17 –Observações de cinza de tabaco.

- Pó de garagem

Nas amostras de pó de garagem analisadas, foi possível identificar uma diversidade de sedimentos com variações significativas nas suas dimensões, refletindo diferentes origens e graus de transporte. A maioria dos grãos apresenta formas subarredondadas a arredondadas, indicando um alto grau de rolamento. De salientar que estas partículas foram transportadas dos seus locais de origem para a garagem (e. g. pneus, calçado…). Predominam as tonalidades claras, como bege e cinza, sendo menos frequentes as partículas com coloração mais escura. Estas observações estão documentadas e evidenciadas nas imagens abaixo (Fig. 18A, 18B e 18C), que ilustram a distribuição e as características morfológicas dos grãos presentes nas amostras.

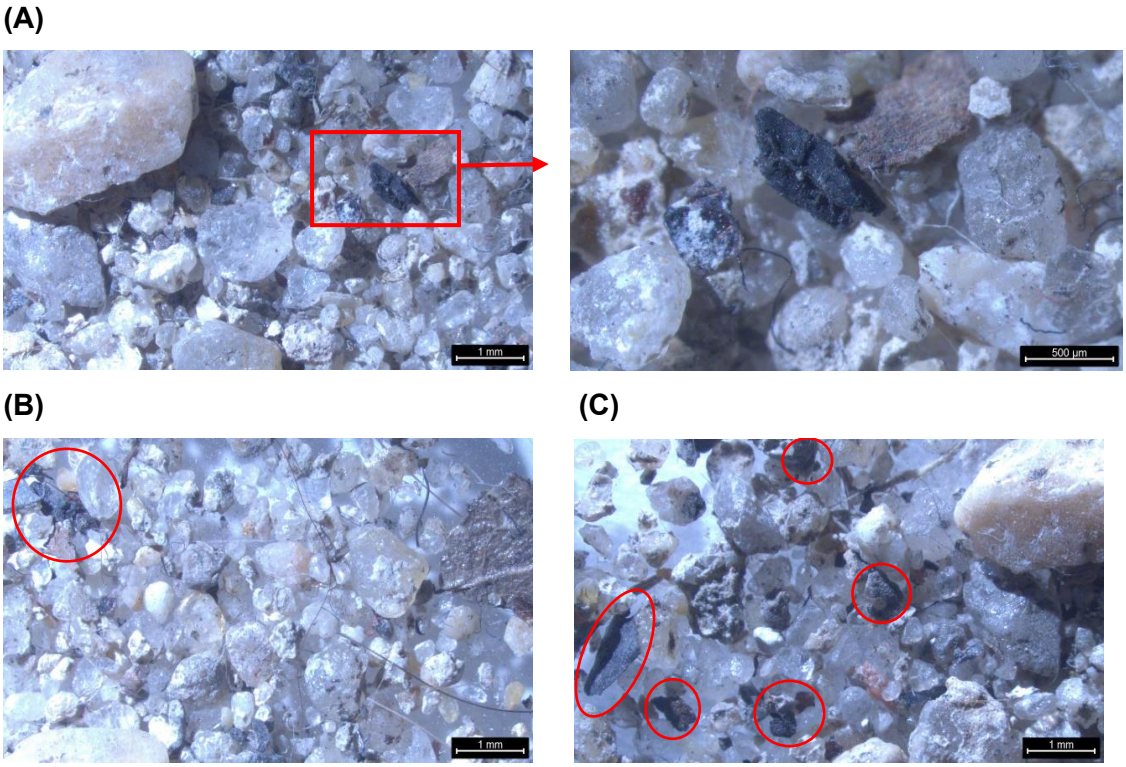


Figura 18 – Observações de pó de garagem à lupa.

- Fuligem de gasolina

Nesta amostra não foi possível identificar partículas individualizadas (Fig. 19A e 19B), sendo possível identificar o algodão um pouco sujo com fuligem de gasolina.

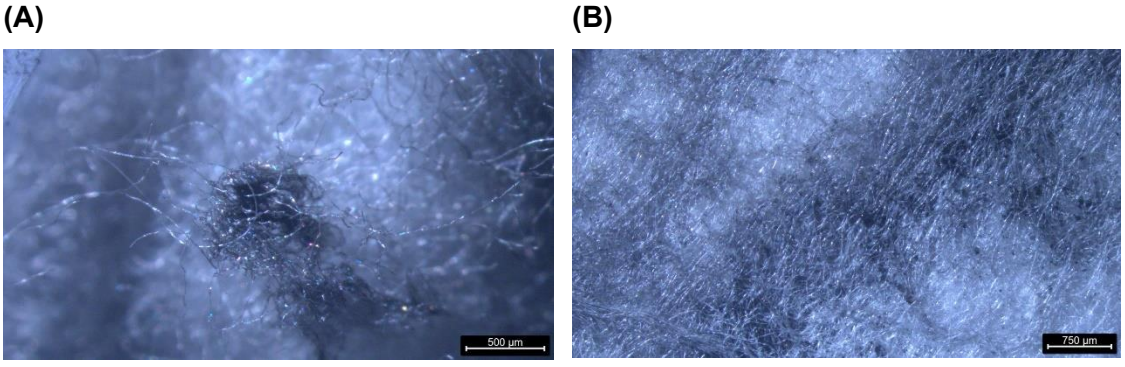


Figura 19 – Observação de fuligem de gasolina à lupa.

- Fuligem de gasóleo

Nesta amostra, não foi possível identificar qualquer estrutura além do algodão utilizado na recolha a fuligem do escape de um carro movido a gasóleo (Fig. 20A, 20B e 20C). No entanto, é possível perceber que neste caso, e apesar de ambos os veículos serem do mesmo ano (2017), o tipo de combustível influencia a sujidade do algodão, sendo que um dos combustíveis deixa o algodão significativamente mais sujo do que o outro.

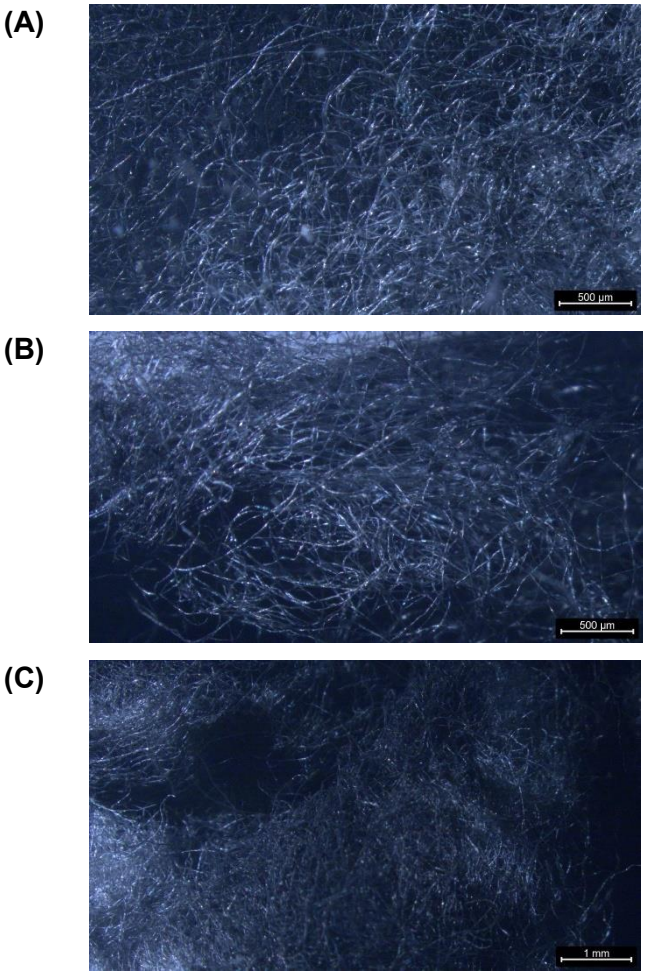


Figura 20 – Observações de fuligem de gasóleo à lupa

- Alumínio (oficina de materiais do DFA-FCUP)

Esta amostra foi recolhida na Oficina de Materiais do Departamento de Física e Astronomia (DFA) da FCUP. Nesta amostra, o alumínio foi retirado de uma máquina cuja função é o corte especificamente deste material. As partículas são individualizadas

e com dimensões superiores a 1 mm. É possível observar a direção do corte nos fragmentos de alumínio (Fig. 21).

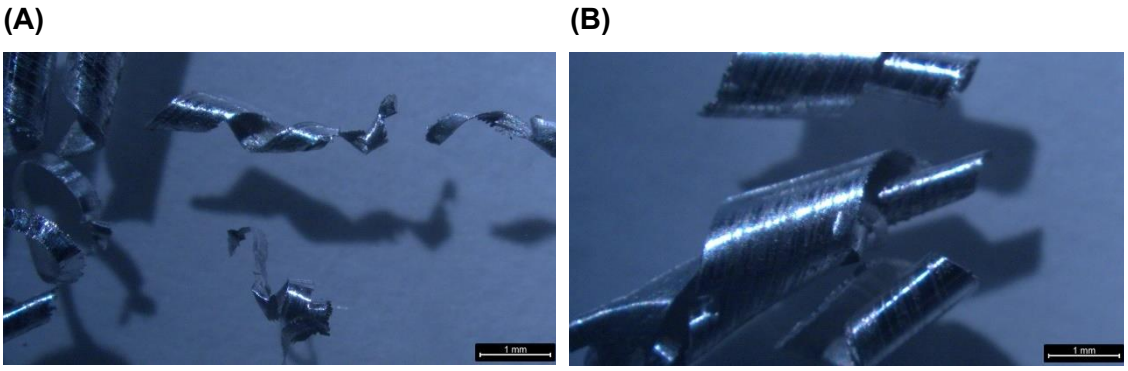
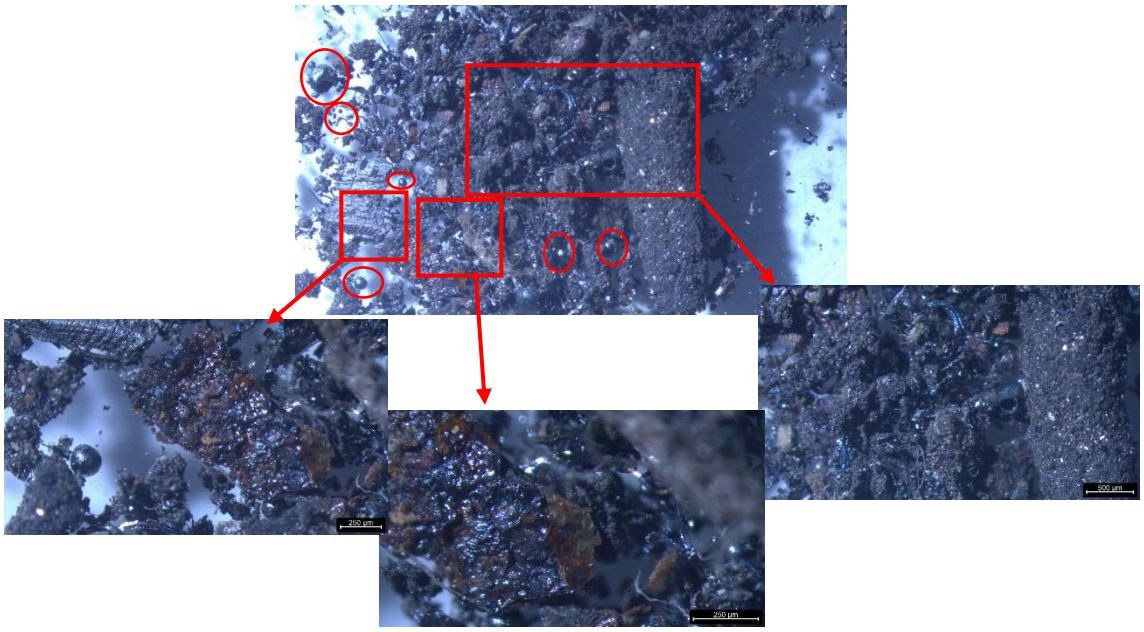


Figura 21 - (A) Observações à lupa da amostra de alumínio recolhida na oficina de física da FCUP; (B) Alumínio com evidente direçao de corte.

- Ferro (oficina de materiais do DFA-FCUP)

Esta amostra foi recolhida na Oficina de Materiais do DFA-FCUP. Nesta amostra, é possível observar uma diversidade de partículas com dimensões bastante distintas entre si, evidenciando uma composição heterogénea. Algumas destas partículas apresentam sinais claros de oxidação (Fig. 22). Conforme assinalado na figura 22 através de círculos, identificam-se algumas partículas com morfologia arredondada. No entanto, o material apresenta predominantemente formas angulosas possivelmente devido ao corte.



- Figura 22 – Observações à lupa da amostra de ferro, recolhido na oficina de materiais da DFA da FCUP. Com um circulo vermelho estão assinaladas algumas partículas de ferro com forma esferica. É possivel observar ainda exemplos de oxidação do ferro em algumas imagens recolhidas.

Esta amostra foi também recolhida na Oficina de Materiais do DFA-FCUP. Nesta amostra, observa-se uma grande diversidade de partículas com formas, cores e dimensões distintas. Trata-se de uma mistura heterogénea, o que se justifica pela provável origem da amostra — um ponto de acumulação de resíduos provenientes do corte e manuseamento de diferentes materiais da oficina. Entre os fragmentos identificados, destacam-se partículas de diferentes composições, revelando a diversidade de materiais manipulados no local (Fig. 23).

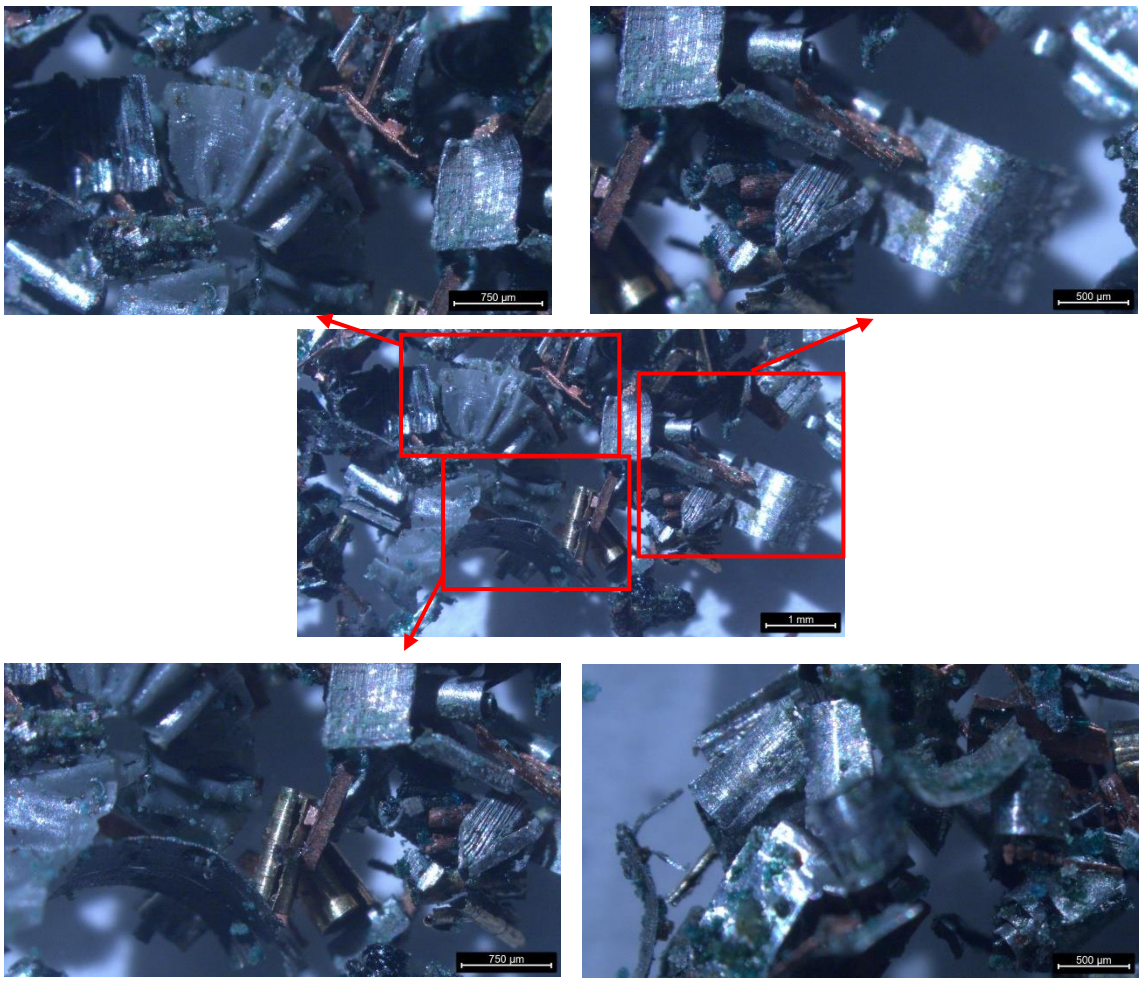


Figura 23 – Observações à lupa da amostra de mistura de materiais recolhida na oficina de materiais.

3.2. Observações microscópicas (MEV/EDS)

A análise ao MEV foi realizada com o intuito de verificar a presença de minerais de ferro e/ou outros compostos prejudiciais à saúde. Assim, para além da observação e interpretação da imagem, realizaram-se alguns espetros de modo a identificar a composição semiquantitativa dos materiais em análise.

- Tabaco do cigarro

Nesta análise, verificou-se a presença essencialmente de cálcio, potássio, alumínio, sílica, entre outros elementos. Salienta-se que o cálcio e o potássio estão sob a forma de carbonatos e cloretos, respetivamente.

Além disso, e como curiosidades, é possível visualizar zonas por onde o corte do tabaco foi realizado (Fig. 24A e 24B), nas quais se observa o sistema vascular da planta, ou seja, o xilema e o floema. Observam-se também os tricomas (Fig. 24C) da planta - pequenas estruturas parecidas com pelos - na folha do tabaco, com função protetora contra insetos, redução da perda de água e auxílio na captura e armazenamento de nutrientes. É possível verificar ainda a presença de estomas (Fig. 24D) - aberturas nas folhas e caules de algumas plantas, responsáveis pelas trocas gasosas por evapotranspiração.

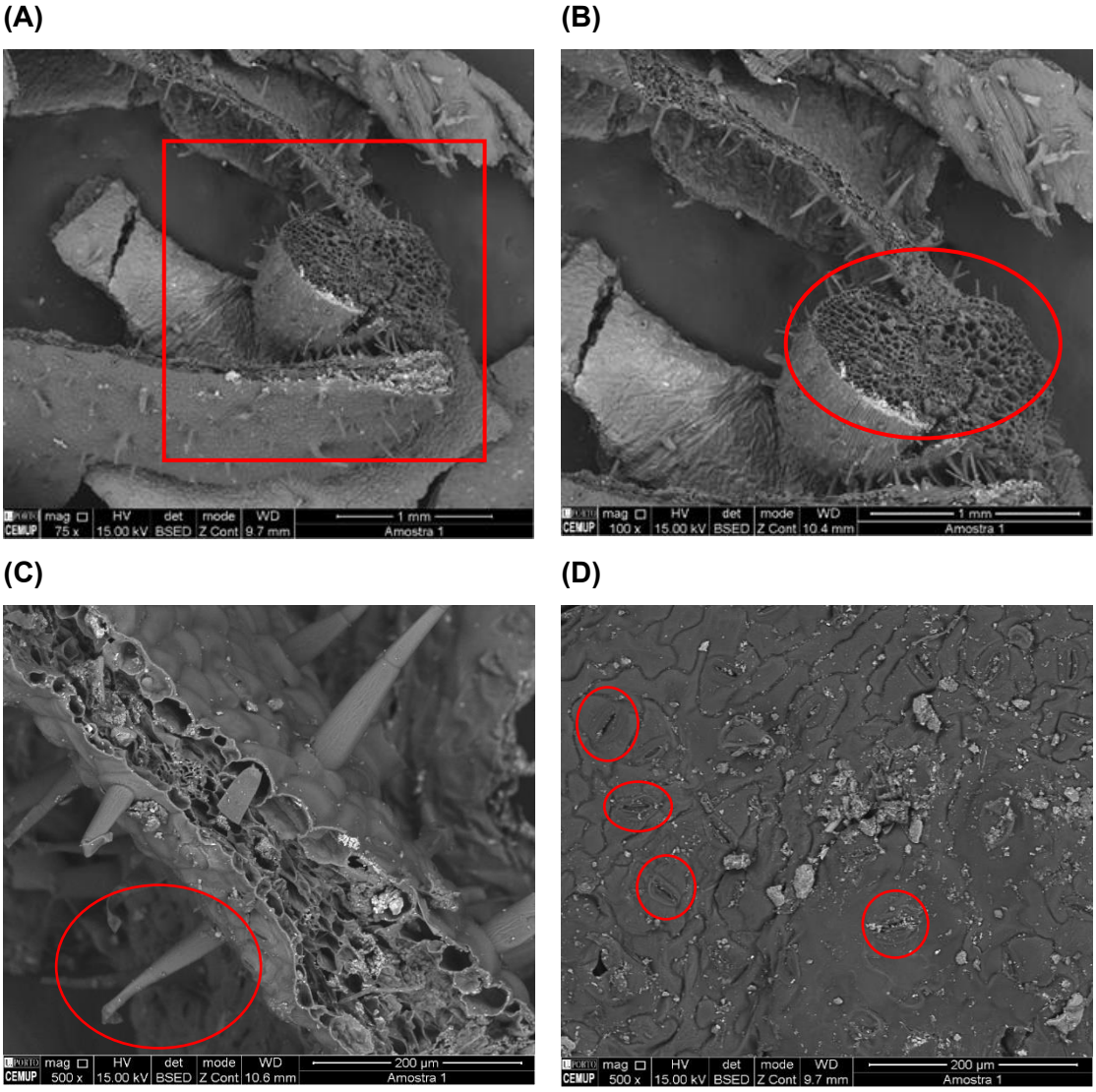


Figura 24 – Observaçoes a MEV do tabaco. (A) Zona de corte; (B) Aspeto do sistema vascular da planta - xilema e fluema; (C) Aspeto de tricomas nas plantas; (D) Estomas do tabaco.

A figura 25A evidencia a localização e respetivos espetros realizados. Em Z1 (Fig. 25B), os elementos em maior concentração são o silício e o oxigénio, no entanto, observam-se também mais dois picos um do carbono e outro do alumínio. Estes elementos podem ser naturais à planta, considerando que o tabaco absorve os nutrientes do solo através do sistema radicular.

Em Z2 (Fig. 25C), regista-se novamente a presença de silício, oxigénio, alumínio e carbono, possivelmente por serem analisados em zonas próximas. Estes dados sugerem a presença de um aluminossilicato resultado da alteração do mineral registado em Z1.

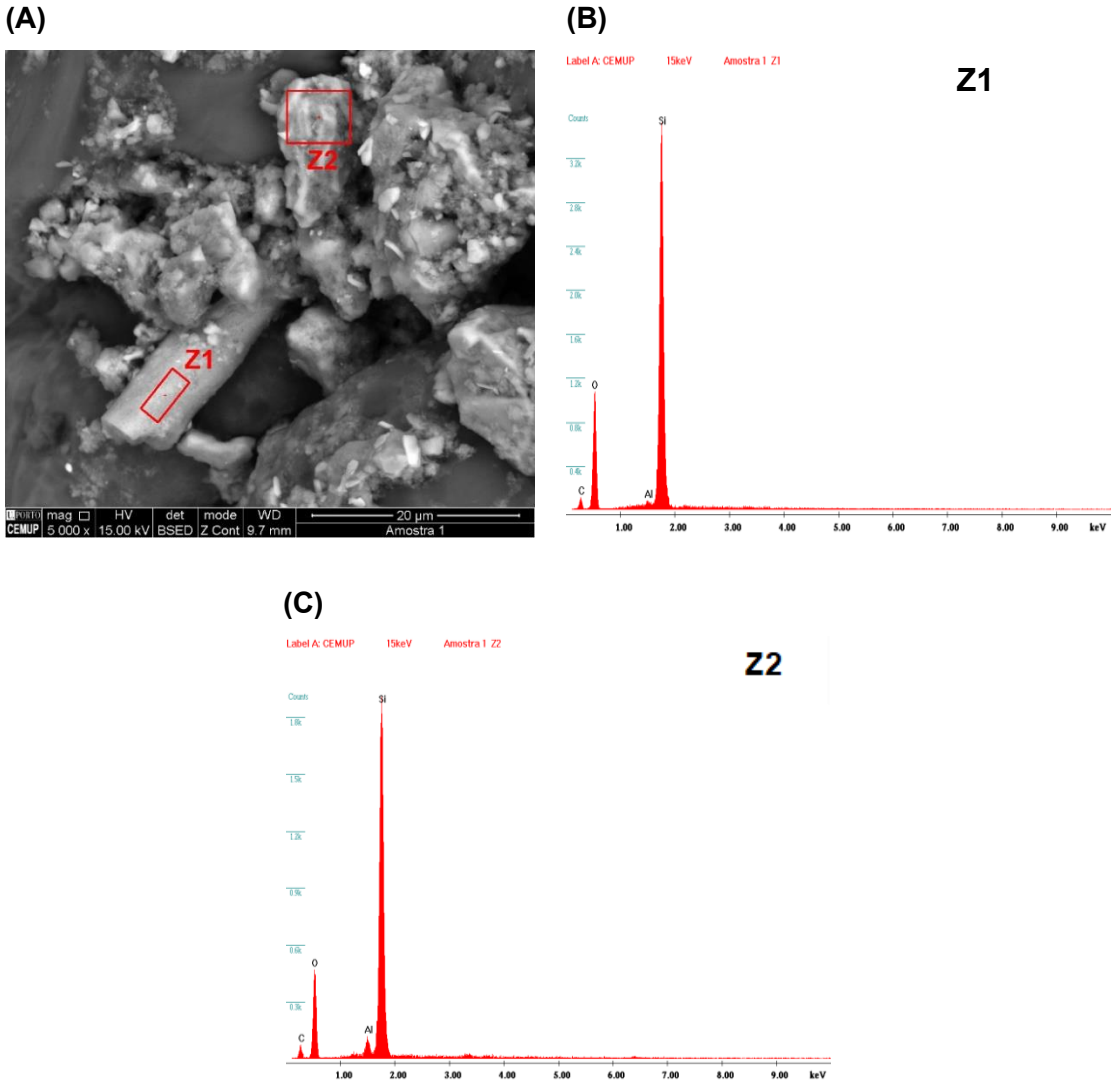


Figura 25- (A) Local da amostra escolhido para registar os espetros EDS; (B) Espetro de Z1; (C) Espetro de Z2.

Enquanto se analisa a amostra efetuaram-se duas medições de espetro, Z3 e Z4 (Fig. 26A).

Em Z3 (Fig. 26B), o pico mais alto corresponde ao cálcio, indicando a abundância deste elemento. Para além disso, registam-se valores significativos de carbono e oxigénio da amostra. O manganês também se encontra presente nesta zona.

Em Z4 (Fig. 26C), os picos são semelhantes a Z3, no entanto, não é detetado manganês, enquanto o cloro está presente. Os picos de fosforo e magnésio são superiores aos do local anterior, ao passo que o carbono e o oxigénio apresenta intensidades menores.

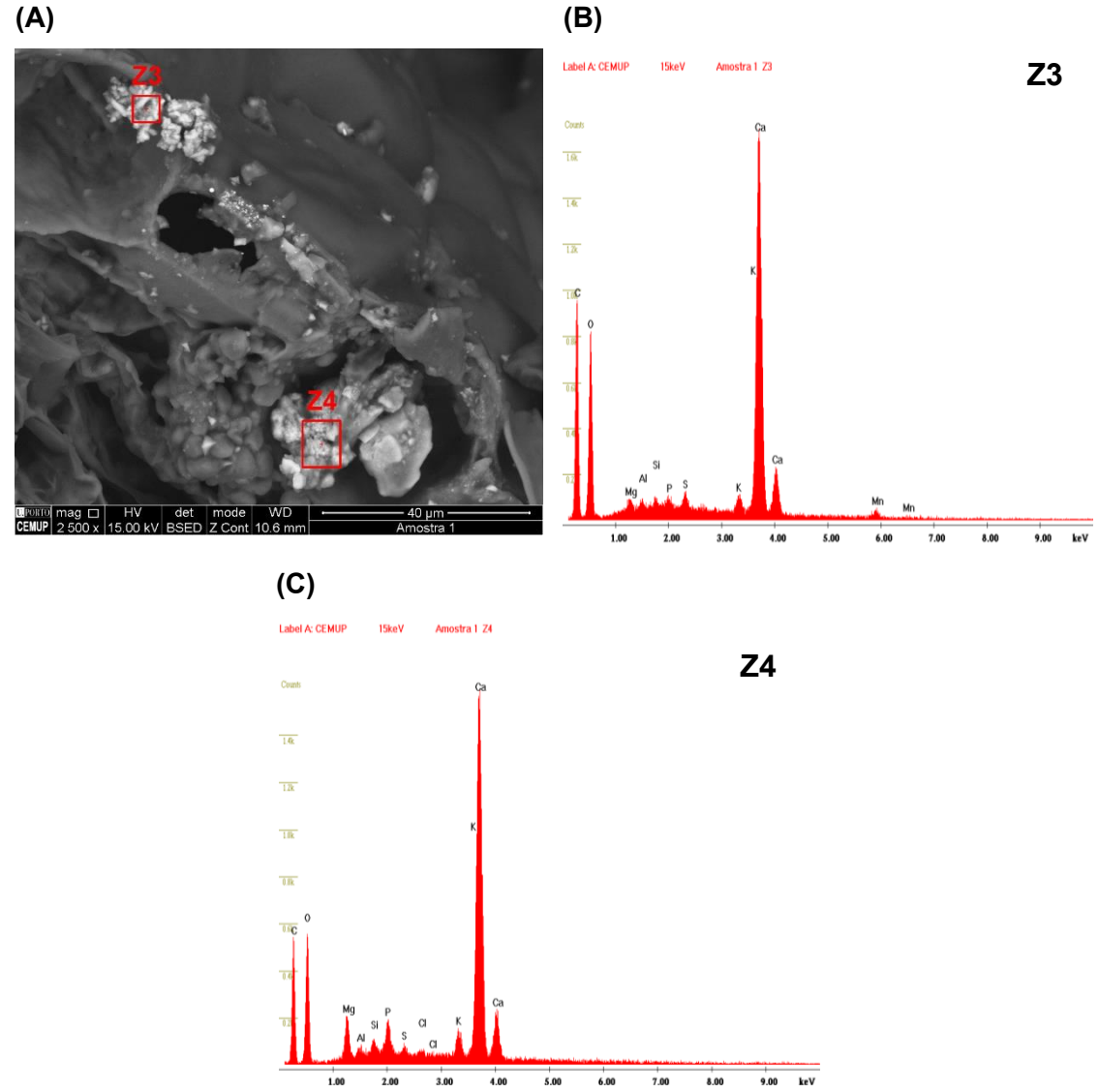


Figura 26 – (A) Local escolhido para efetuar o registo de Z3 e Z4; (B) Espetro de Z3; (C) Espetro de Z4.

Foi analisado um local que podia conter óxidos de ferro, devido às formas mais arredondadas, como visível em Z5 (Fig. 27A).

Em Z5 (Fig. 27B), foi registado um ponto com concentração de ferro, possivelmente sob a forma de óxidos de ferro, com dimensão inferior a 1 µm. Para além disso, regista-se carbono, oxigénio, magnésio, alumínio, sílica, fosforo, enxofre, cloro, potássio e cálcio.

Em Z6 (Fig. 27C), observa-se uma massa morfologicamente mais cristalina, sugerindo origem natural, com dimensão inferior a 1 µm. Mais uma vez, verifica-se a presença de ferro, embora em menor quantidade que em Z5, também possivelmente

sob a forma de óxidos de ferro, carbono, oxigénio, magnésio, alumínio, sílica, fosforo, cloro, potássio e cálcio, embora estas últimas sejam em quantidades inferiores.

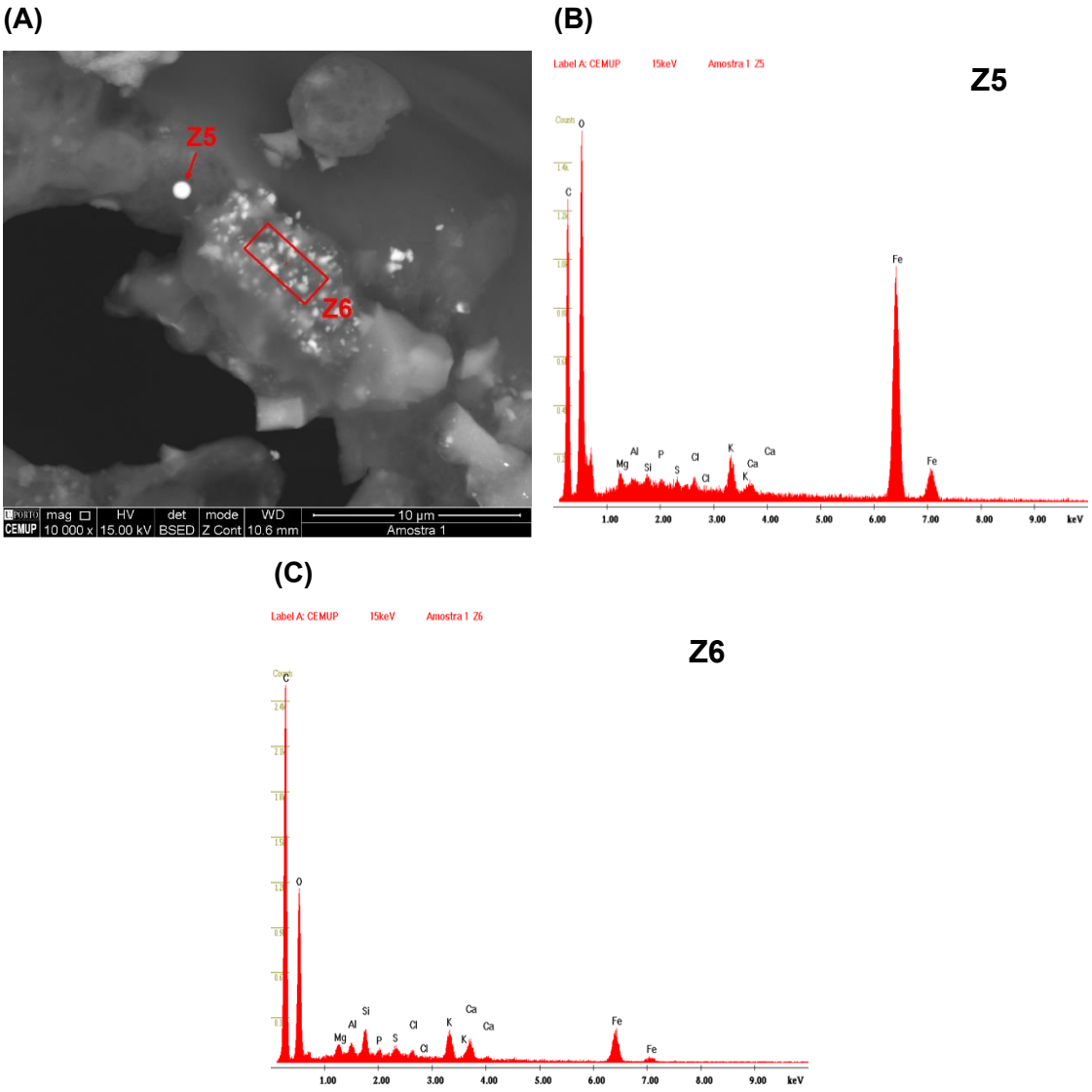


Figura 27- (A) Local de recolha dos espetros de Z5 e Z6; (B) Espetro de Z5; (C) Espetro de Z7.

Numa zona de corte (Fig. 28A), foram realizadas duas análises pontuais de modo a compreender a composição dessa zona, dado que aparentemente tinha uma composição distinta do resto da amostra.

Em Z7 (Fig. 28B), os quatro maiores picos correspondem, por ordem decrescente, a cálcio, oxigénio, carbono e potássio. O magnésio, fosforo, cálcio, cloro e sílica são outros elementos identificados no espetro desta amostra.

Em Z8 (Fig. 28C), os dois maiores picos indicam a presença de cloreto de potássio. Outros elementos indicados incluem cálcio, oxigénio, carbono, magnésio, alumínio, sílica, fosforo e enxofre.

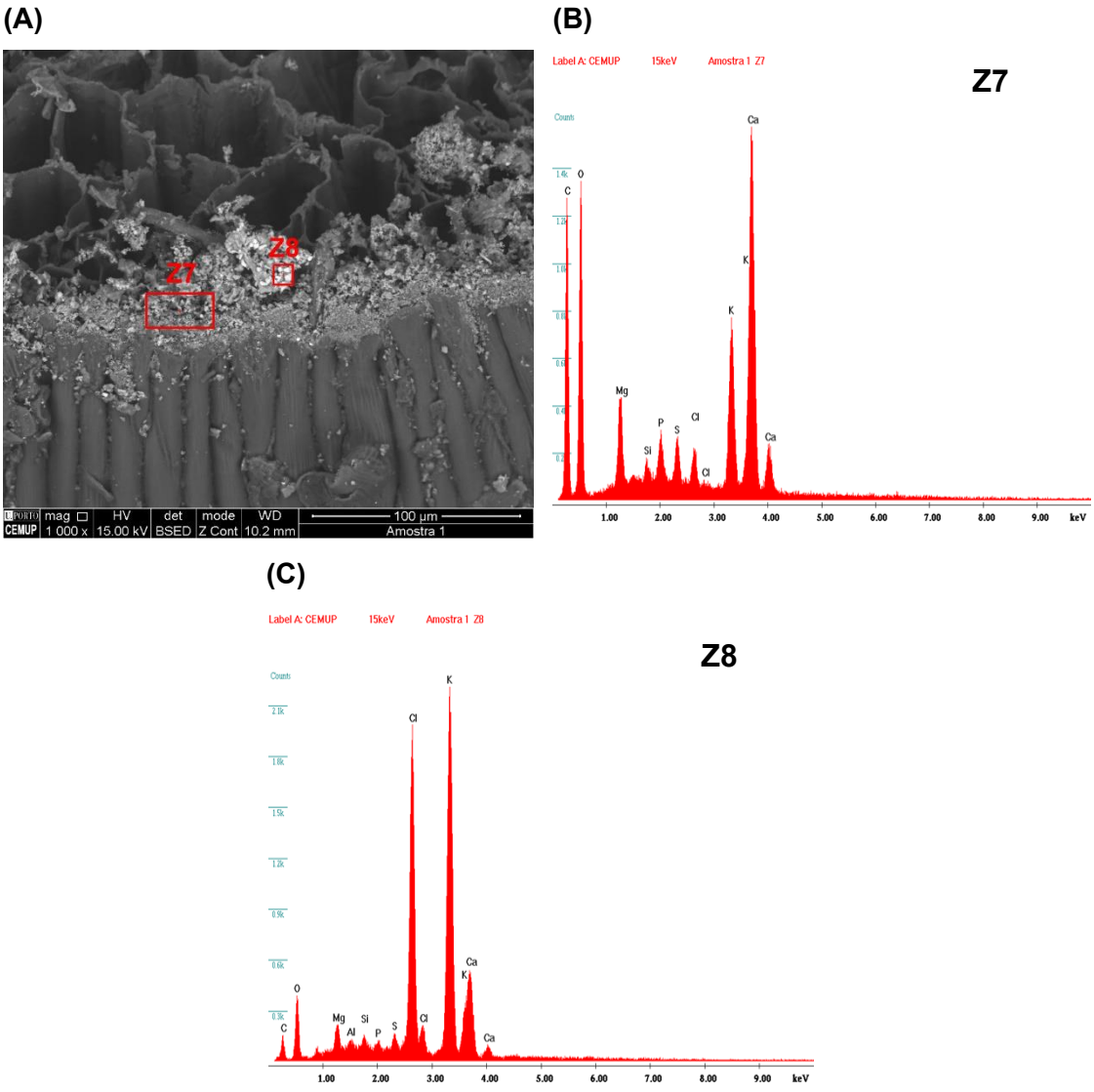


Figura 28 – (A) Local de recolha dos espetros Z7 e Z8; (B) Espetro de Z7; (C) Espetro de Z8.

- Tabaco da cigarrilha

Nesta amostra, que apresenta grande semelhança com o tabaco de cigarro, assim como ilustrado na figura 29A, e dada a composição semelhante, o interesse foi procurar algum parâmetro diferenciador. Para isso, procedeu-se à ampliação de uma zona da amostra (Fig. 29B), com o objetivo de compreender melhor a morfologia da

amostra. Assim como no tabaco, foi possível observar os estomas da planta que se encontram bem preservados (Fig. 29C).

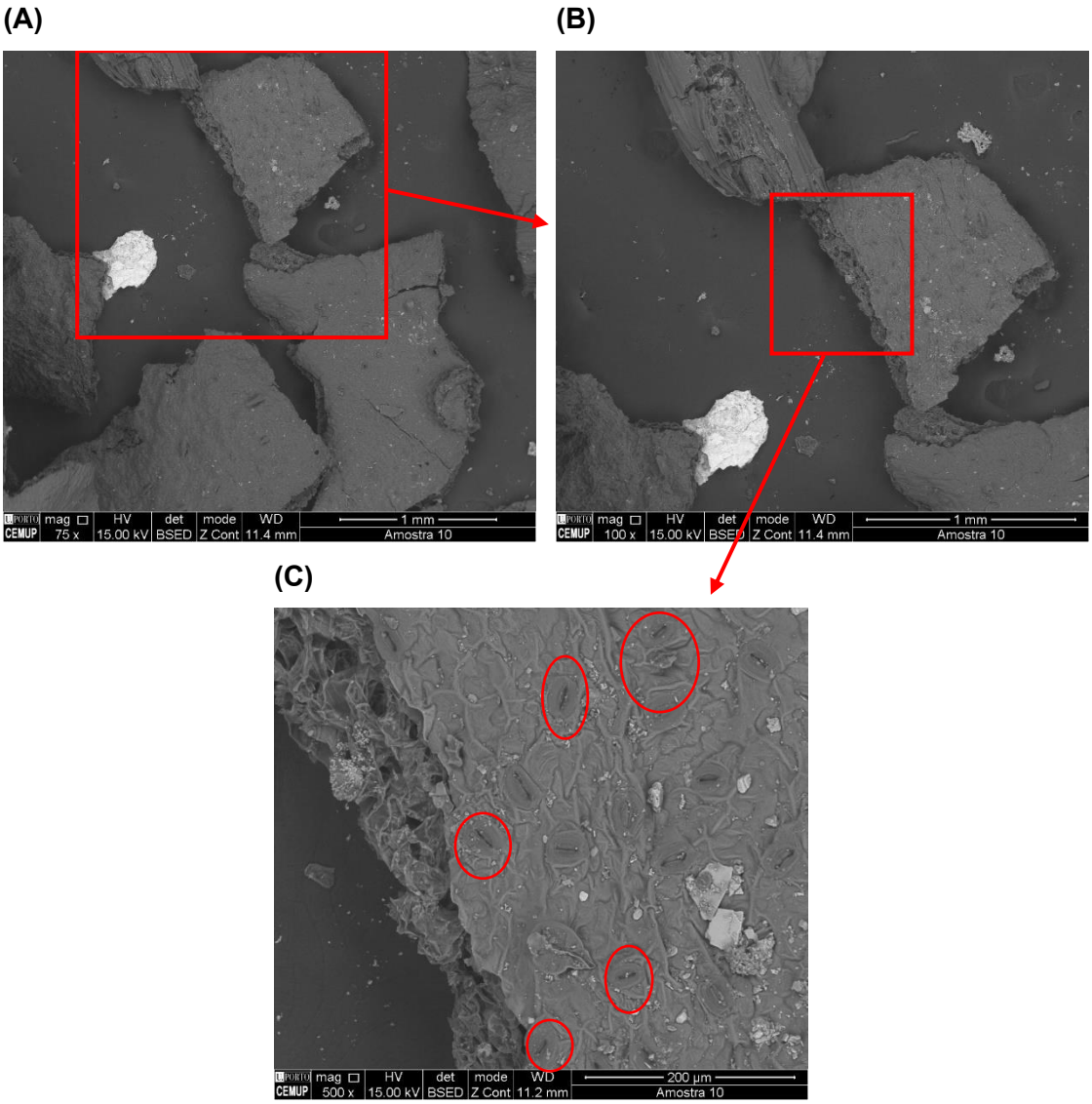


Figura 29 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Aproximaçao a uma zona de corte; (C) Zona de corte onde se verifica o fluema, o xilema e alguns estomas.

Foi efetuada uma análise ótica, visando identificar aspetos diferenciadores na composição, de modo a melhor caracterizar a amostra. Na figura 30A, observa-se uma zona que contem carbonato de cálcio, conforme confirmado pelo espetro (Fig. 30B), apresentando uma concentração distinta da encontrada tanto no restante da amostra quanto na amostra de tabaco de cigarro previamente analisada.

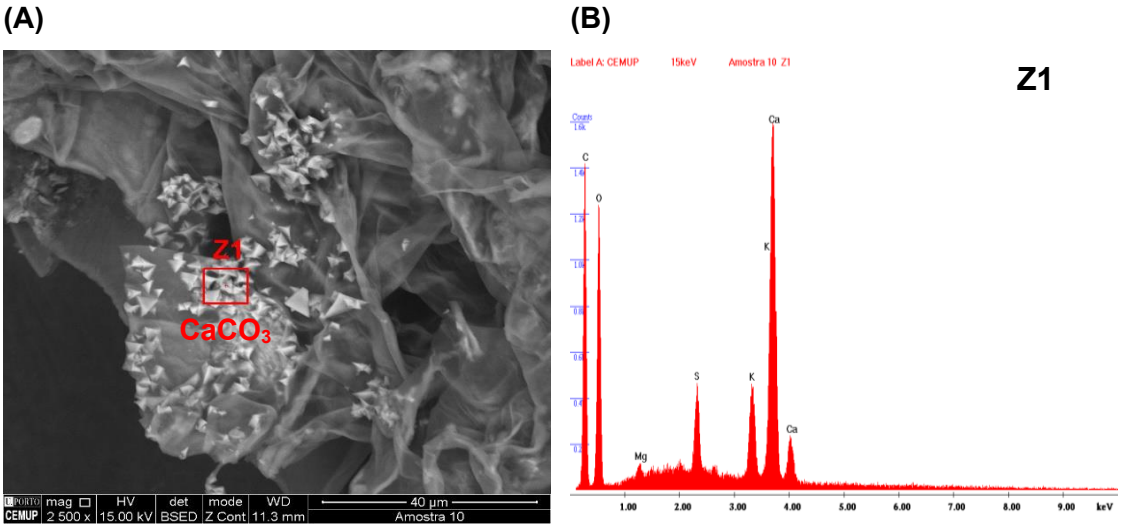


Figura 30 – (A) Local escolhido para recolher o espetro Z1; (B) – Espetro de Z1.

Foi também identificada uma partícula significativamente mais clara do que as restantes (Fig. 31A), considerando as características distintas em relação às outras partículas encontradas, foi elaborado o espetro da zona (Fig. 31B), confirmando tratar-se de partícula composta maioritariamente por ferro, zinco e oxigénio, com dimensões superiores a 200 µm.

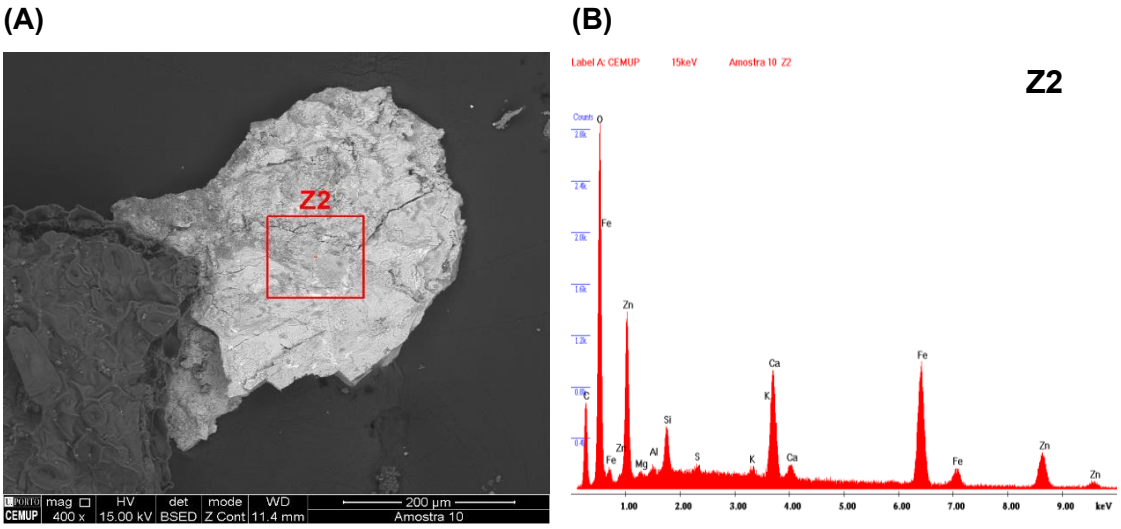


Figura 31 – (A) Partícula escolhida para recolher o espetro Ze; (B) Espetro Z2.

- Cinzas de cigarro

Foi obtido um espetro geral da amostra (Fig. 32A e 32B), no qual se registaram vários espetros representativos do potássio, cálcio, oxigénio, cloro, magnésio, carbono, enxofre, fosforo, sílica e alumínio. Sendo o potássio o elemento mais presente.

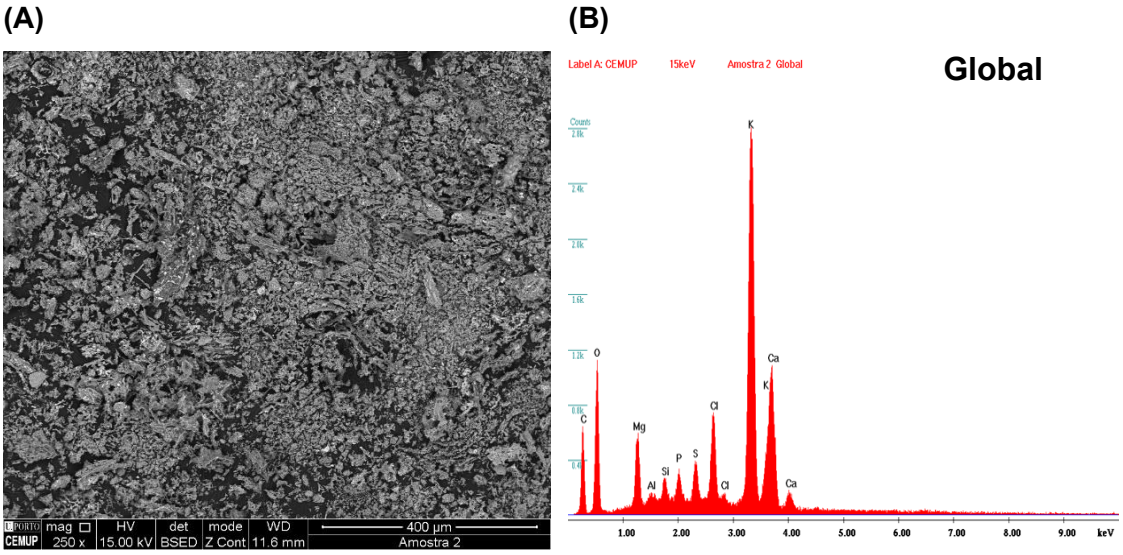


Figura 32 – (A) Aspeto geral da amostra de cinzas; (B) Espetro geral da amostra.

Ao varrer a amostra (Fig. 33A e 33B), foi realizada a análise espetral Z1 (Fig. 33C), na qual se verificou que o composto predominante é o cloreto de potássio. No entanto, foi também detetado carbono, oxigénio, magnésio, alumínio, sílica, fosforo e cálcio.

Em Z2 (Fig. 33D), registaram-se picos relacionados a elementos como ferro - sob a forma de óxidos de ferro - carbono, magnésio, sílica, alumínio, fosforo, sílica, cloro, cálcio e titânio. Dada a presença de partículas distintas e facilmente individualizáveis por observação ótica – dentre as quais se destacam partículas de cloreto de potássio (Fig. 31A) – foram realizadas duas análises adicionais, Z2a e Z2b (Fig. 34B, 34C e 35D), tendo em vista efetuar uma comparação elementar.

Em Z3 (Fig. 33E), foi confirmada a presença de cloreto de potássio, acompanhado de outros elementos, tais como: carbono, oxigénio, magnésio, sílica, fosforo, enxofre e cálcio.

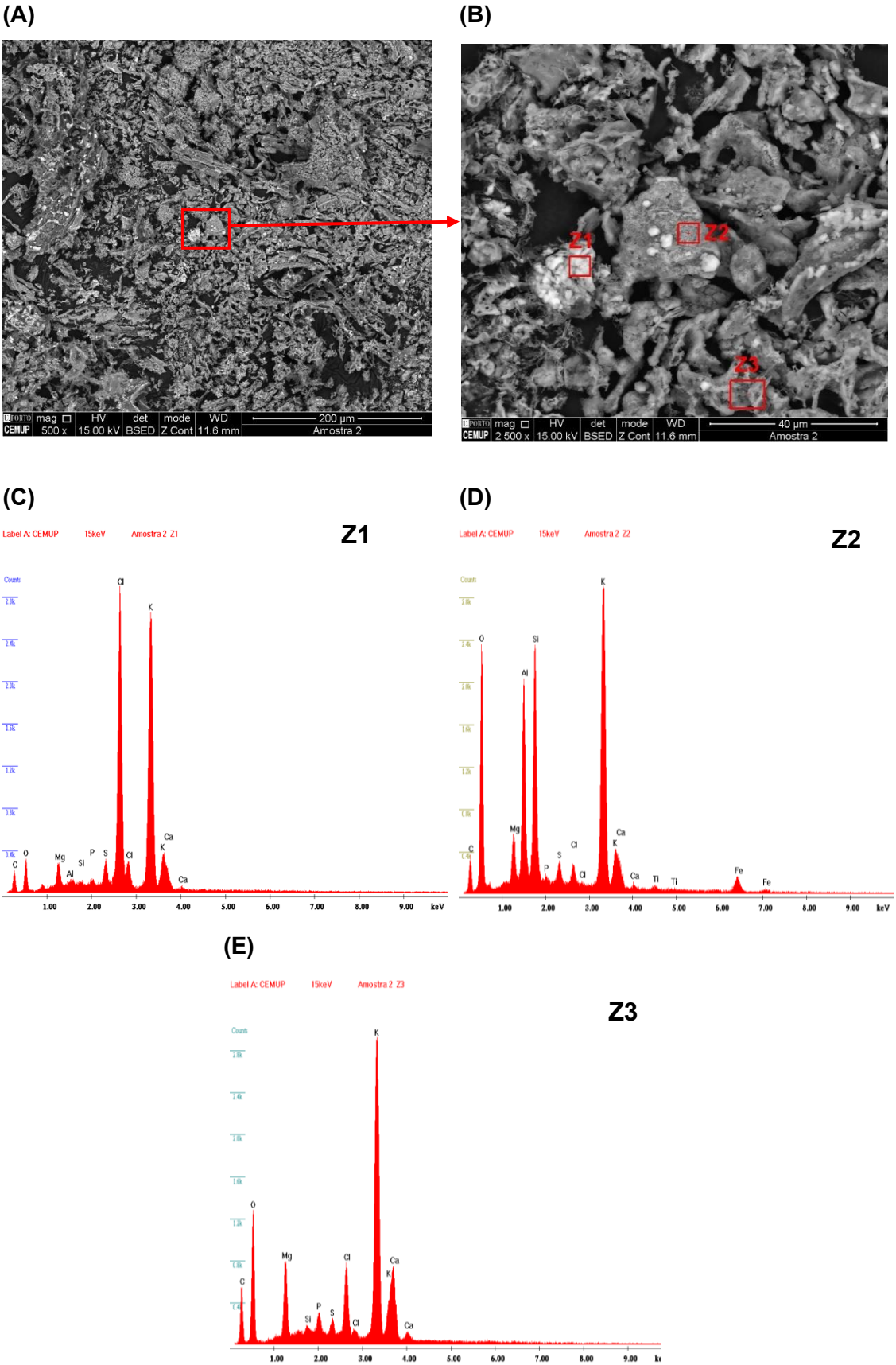


Figura 33 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Local de recolha dos espetros Z1, Z2 e Z3; (C) Espetro de Z1 ; (D) Espetro de Z2; (E) Espetro de Z3.

Em Z2a (Fig. 34C), verificou-se uma concentração superior de ferro em relação a Z2b (Fig. 34D), assim como da maioria dos outros elementos, a exceção do alumínio e da sílica. Estes resultados indicam que Z2a corresponde, muito provavelmente, a uma partícula constituída por óxidos de ferro, com tamanho inferior a 1 µm.

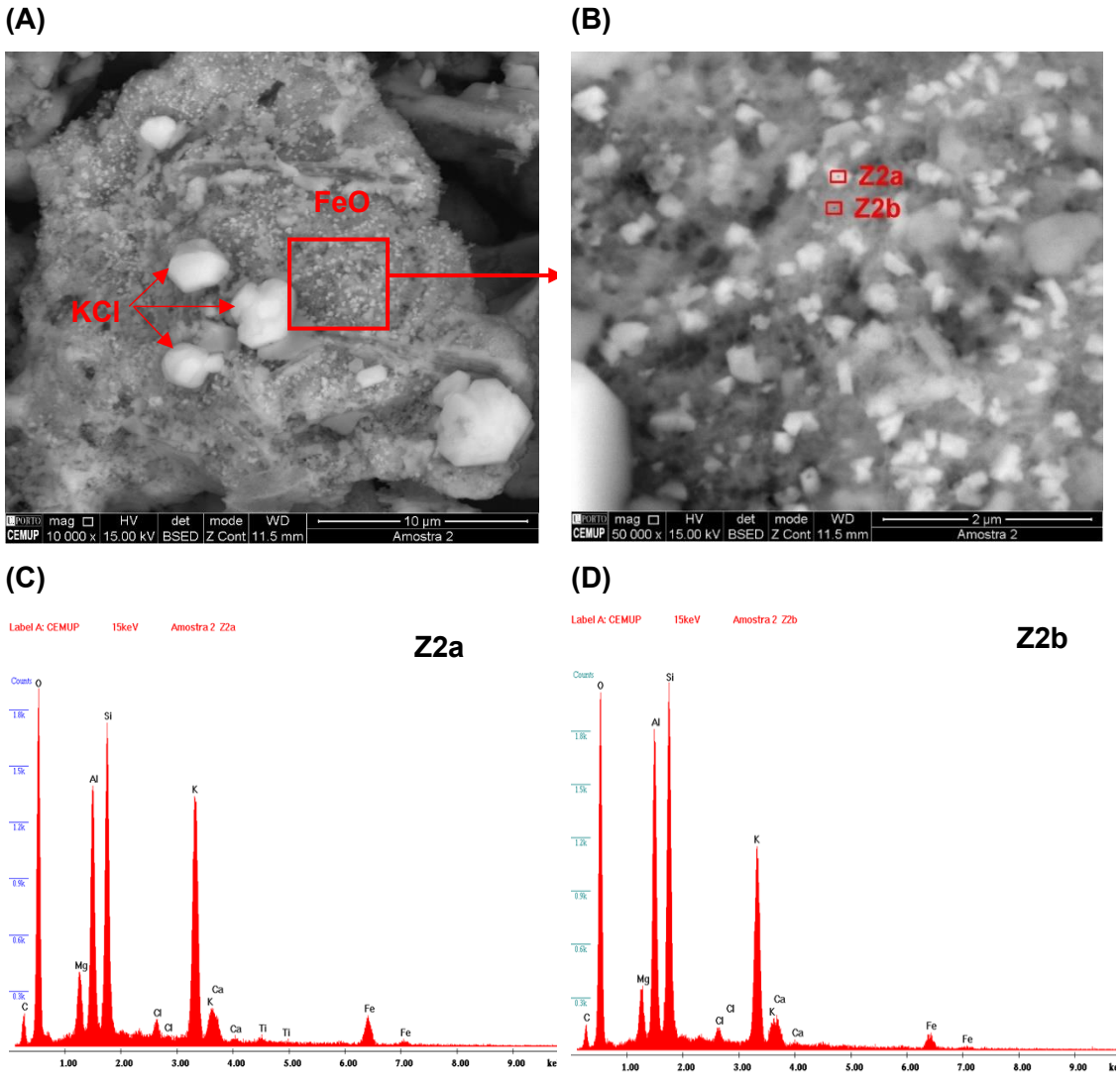


Figura 34 – (A) Local onde se virificou cloreto de potássio e a presença de oxidos de ferro ; (B) Local escolhido apra registar os expectros Z2a e Z2b; (C) Espetro de Z2a; (D) Espetro de Z2b.

Por último, Z4 e Z5 foram registados (Fig. 35A) e, mais uma vez, aparentava conter óxidos de ferro.

Em Z4 (Fig. 35B), foi registada uma grande concentração de cálcio.

Em Z5 (Fig. 35C), observou-se uma concentração de óxidos de ferro, sob a forma de partículas muito pequenas, inferiores a 1 µm. Para além destes, foram detetados carbono, magnésio, alumínio, sílica, enxofre, cloro, potássio e cálcio.

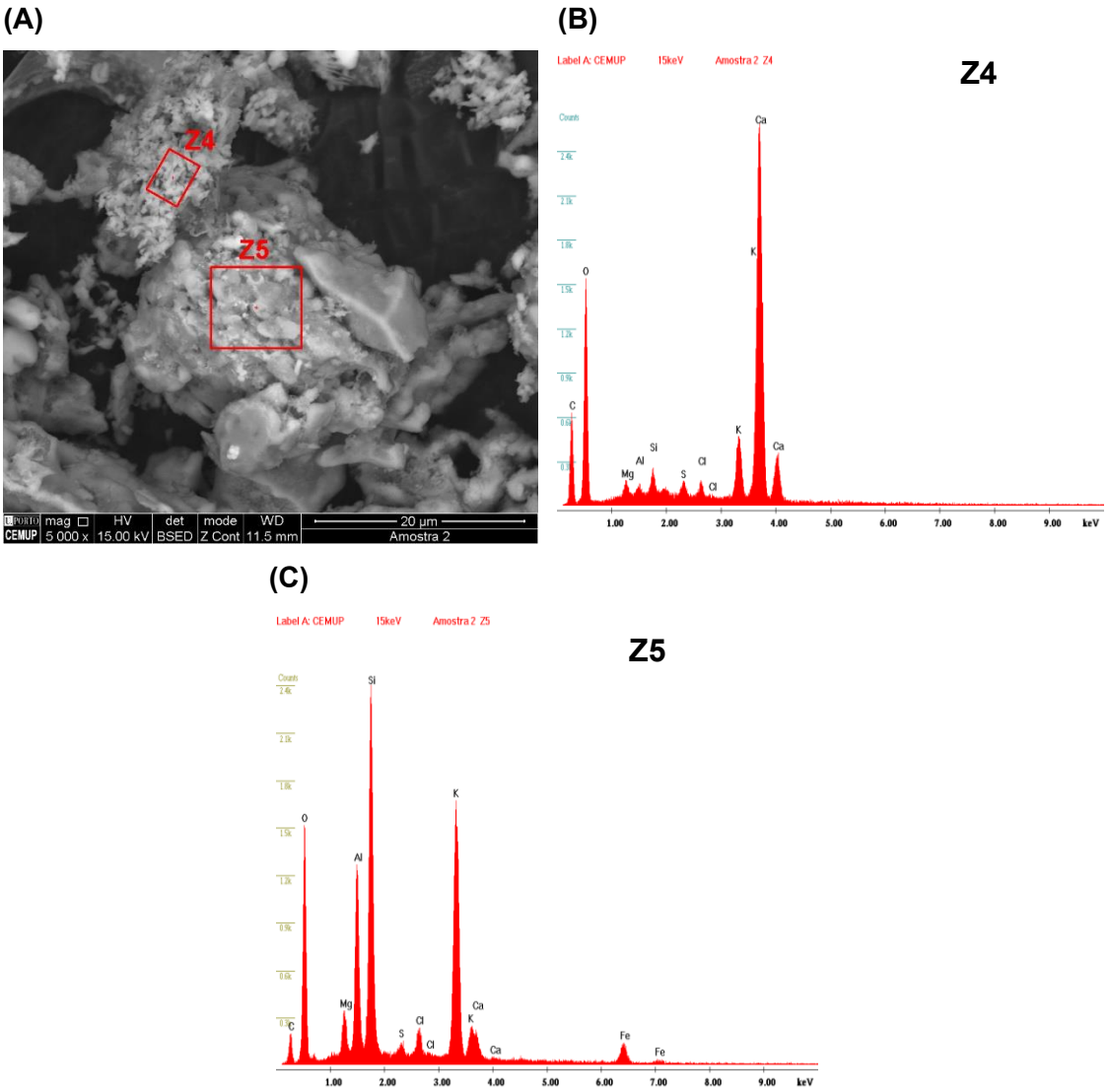


Figura 35 – (A) Local onde é feita a recolha dos espetros de Z4 e Z5; (B) Espetro Z4; (C) Espetro Z5.

- Cinzas de cigarrilha

Foi obtida uma imagem geral (Fig. 36A), bem como um espetro global (Fig. 36B), com o objetivo de compreender a composição da amostra.

No espetro global, foram identificados: potássio, cálcio, oxigénio, carbono, magnésio, cloro, enxofre, fosforo, sílica e alumino.

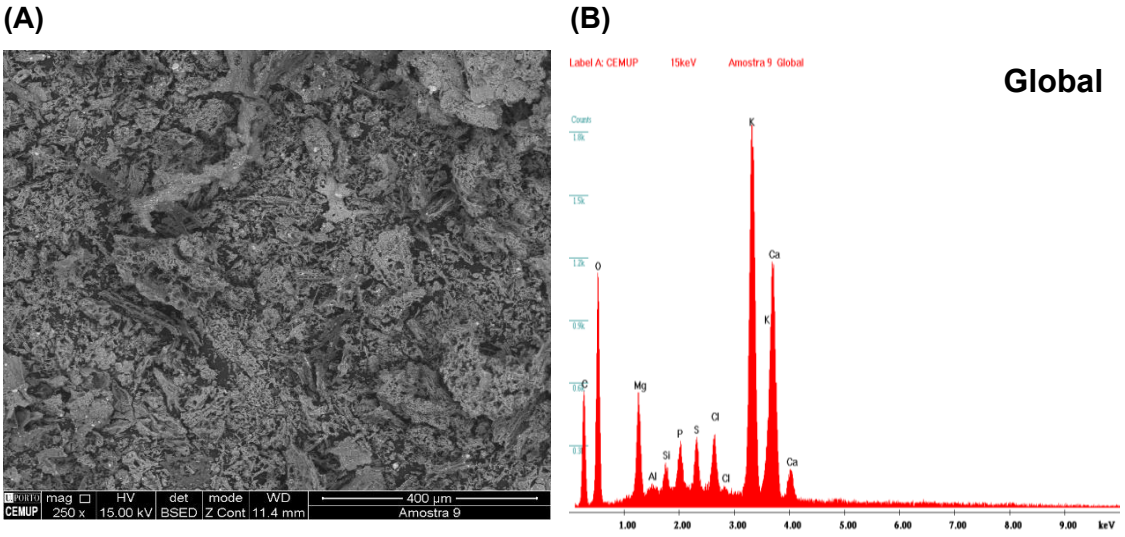


Figura 36 – (A) Aspeto global da amostra; (B) Espetro global.

Ao varrer a imagem foi efetuada uma análise numa partícula (Fig. 37A). Em Z1 (Fig. 37B), embora com intensidade baixa, foi registado um pico que corresponde ao ferro, com tamanho inferior a 1 µm. Os restantes apresentam intensidade superior, sendo, por ordem decrescente, destacado o de potássio, oxigénio, cloro, cálcio, sílica, carbono, alumínio, magnésio, enxofre, potássio e sódio.

Ao aumentar a ampliação das partículas, foi identificada uma partícula cuja composição é heterogénea, o que motivou a realização de mais duas picagens (Fig. 37C). Em Z2 (Fig. 37D), a análise correspondeu a uma partícula de sulfato de potássio, uma vez que, o espetro revelou os elementos enxofre e potássio. Os restantes picos registados podem ser provenientes de partículas adjacentes. Em Z3 (Fig. 37E), realizada numa partícula especifica destaca o cloro e potássio, o que indica que é uma partícula de cloreto de potássio.

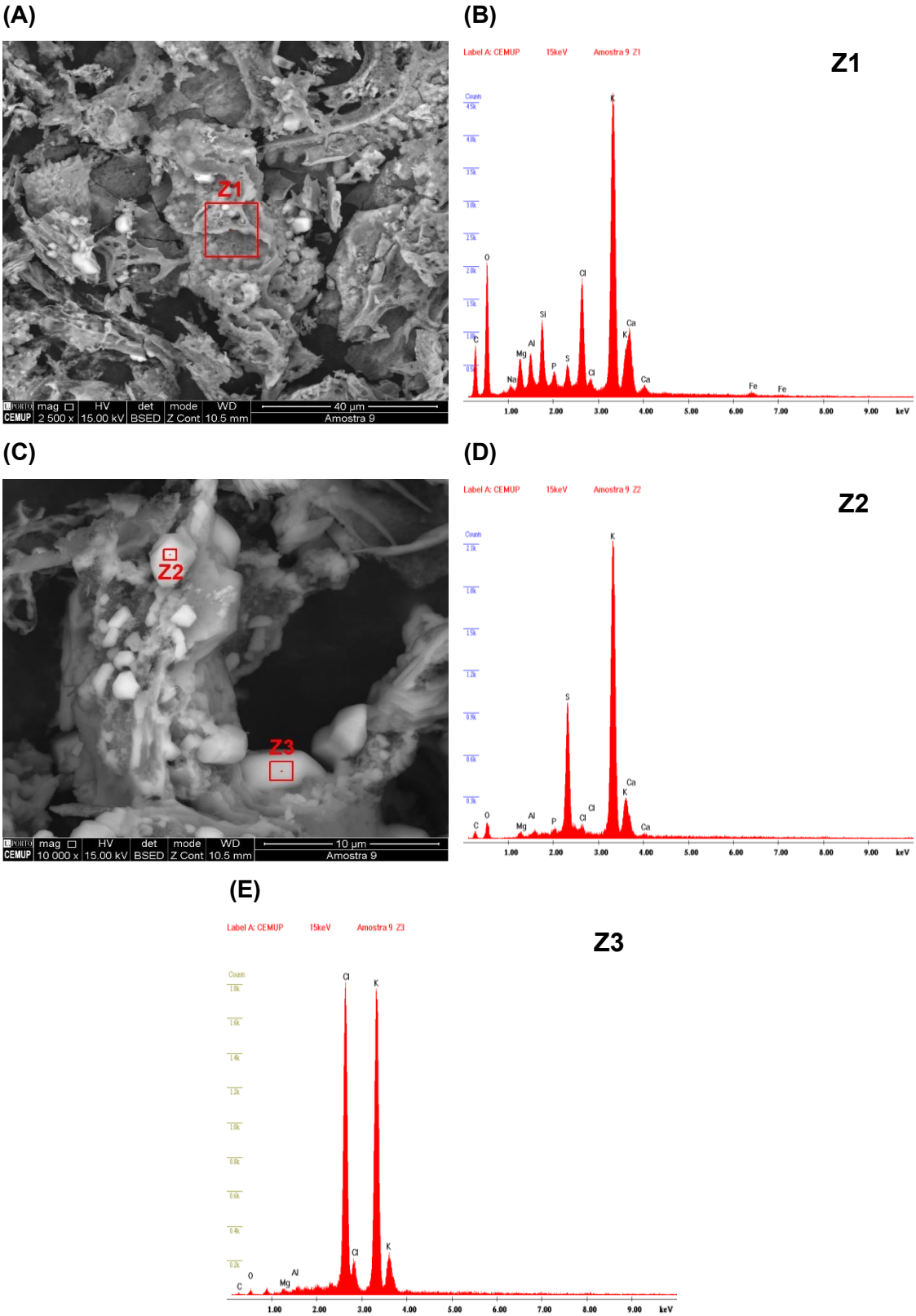


Figura 37 – (A) Local de recolha do espetro Z1; (B) Espetro de Z1; (C) Local de recolha de Z2 e Z3; (D) Espetro de Z2; (E) Espetro de Z3.

- Pó de garagem

Nesta amostra observam-se partículas de dimensões (Fig. 38A) e formas distintas (Fig. 38B e 38C), sendo esta uma fração mais pequena da observada à lupa binocular. Morfologicamente conseguimos identificar partículas milimétricas e angulosas.

Em Z1 (Fig. 38D), registado numa partícula analisada oticamente, observam-se partículas de pequenas dimensões que, devido ao espetro retirado, é seguro assumir que são óxidos de ferro, com tamanho de1 µm.

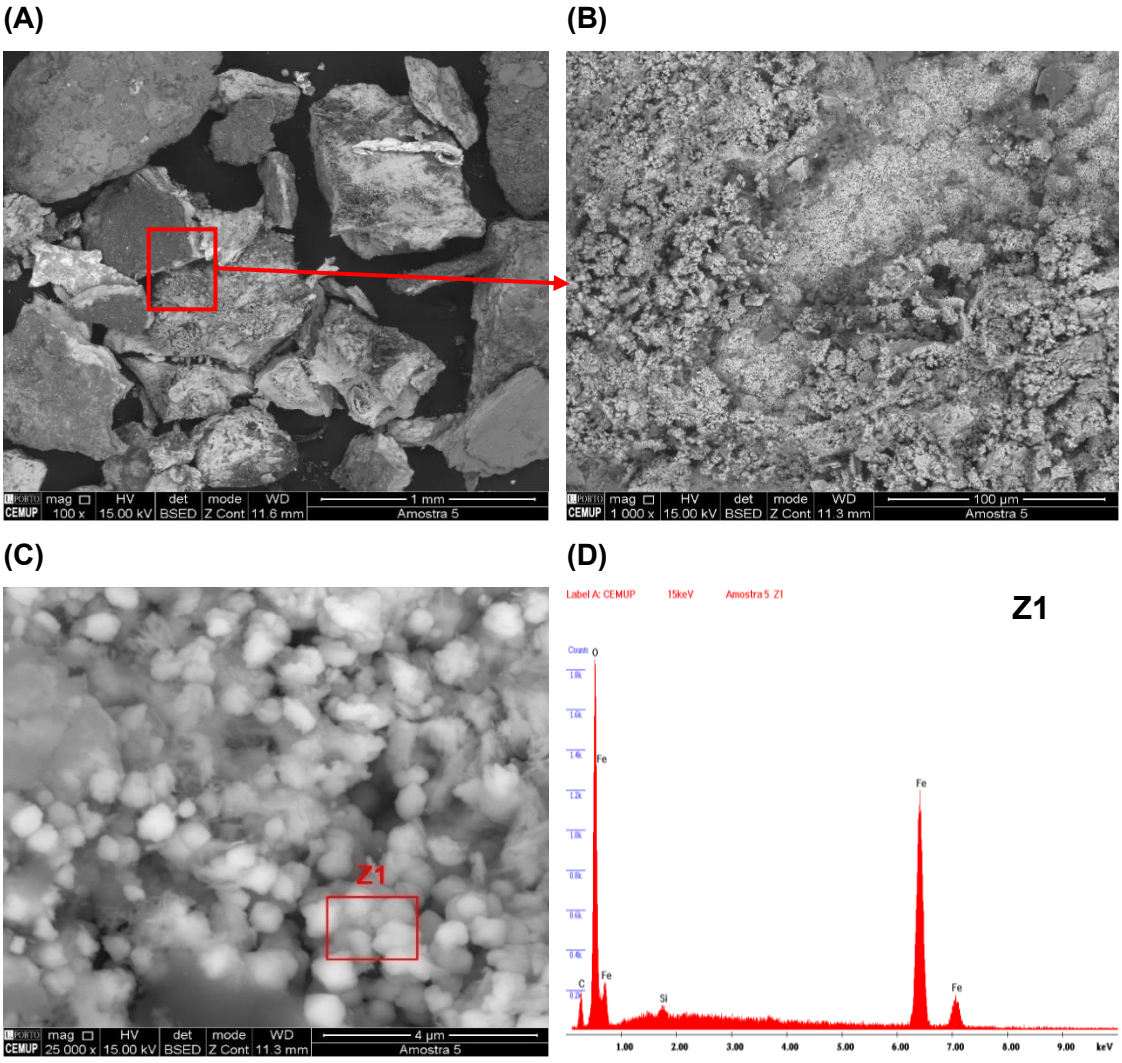


Figura 38 – (A) Imagem geral da amostra; (B) Particula analisada; (C) Local onde se realizou a analise pontual do espetro Z1; (D) Espetro de Z1.

- Fuligem de gasolina

Neste material, não foi possível encontrar praticamente nenhum material que não fosse o algodão, material usado para capturar a fuligem do escape. No entanto, numa partícula observada (Fig. 39A) verificou-se através do espetro (Fig. 39B) que possivelmente é uma partícula de óxidos de ferro, com cerca de 3 µm de dimensão, tendo em conta que o resto dos elementos registados no espetro podem ser derivados do algodão.

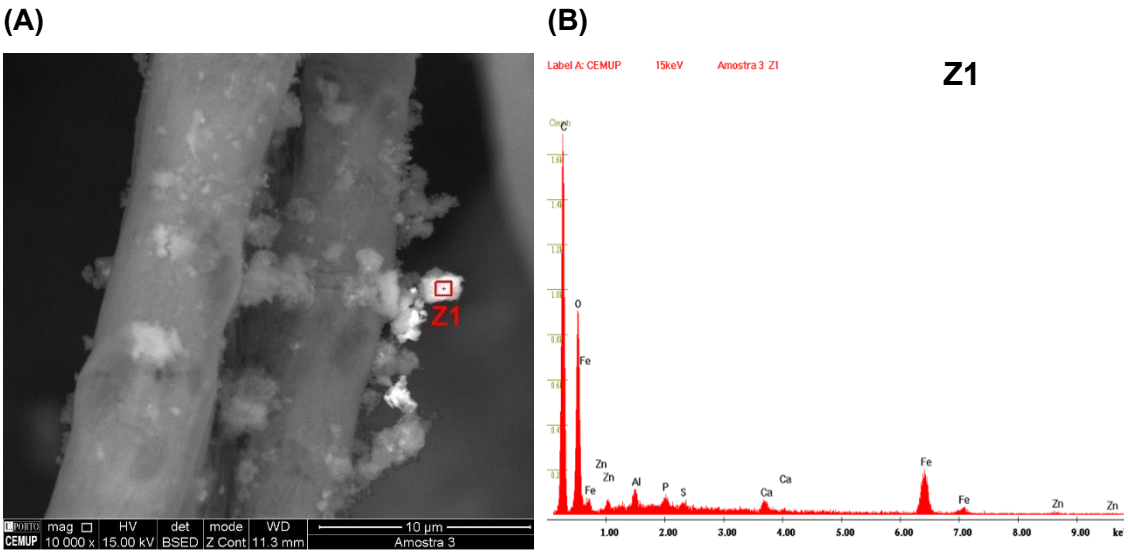


Figura 39 – (A) Local de recolha do espetro Z1; (B) Espetro Z1.

- Fuligem de gasóleo

Foi obtida uma imagem geral da amostra para observar a morfologia global da amostra, seguindo-se um aumento de escala (Fig. 40A e 40B) para identificar um ponto específico de análise.

Em Z1 (Fig. 40C), foi encontrada uma partícula com dimensão de cerca de 3 µm, que é possivel afirmar ser oxido de ferro pela composição espetral.

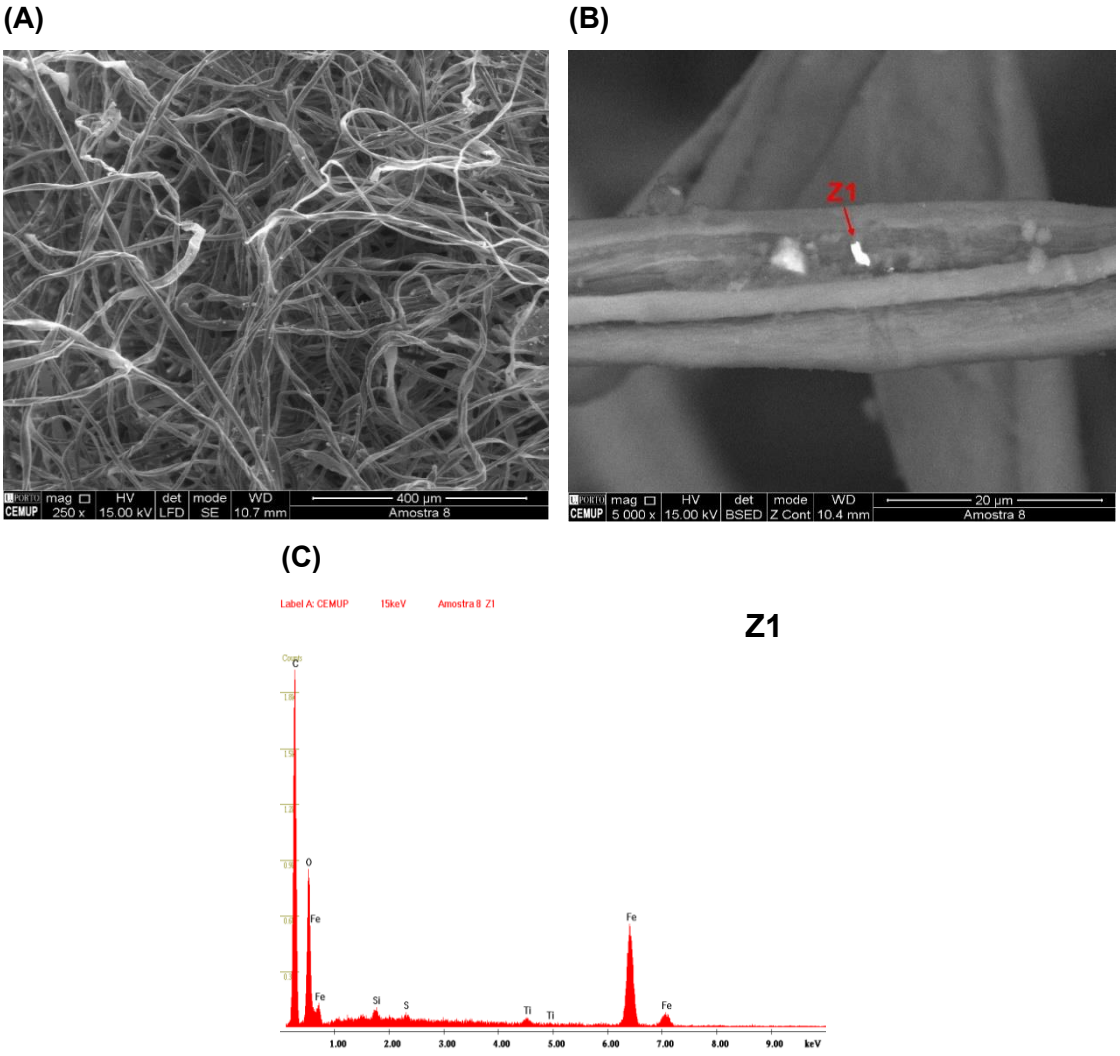


Figura 40 – (A) Aspeto da amostra geral; (B) Particula escolhida para realizar o espetro; (C) Espetro de Z1.

- Mistura de materiais (oficina de materiais do DFA-FCUP)

Nesta amostra, foi identificada uma diversa gama de partículas com distintas dimensões e morfologias. Na figura seguinte (Fig. 41), é possível identificar latão - liga metálica com chumbo- com cerca de 1 mm de dimensão.

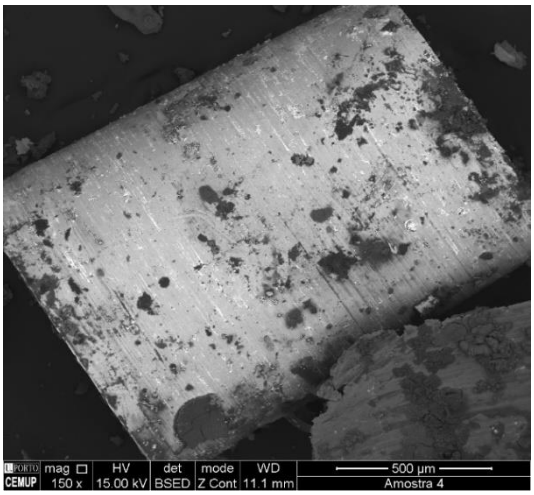


Figura 41 – Aspeto da liga metálica com chumbo.

Além disso, é possível observar uma liga de cobre, ferro e níquel bastante dobrada, com cerca de 40 µm (Fig. 42).

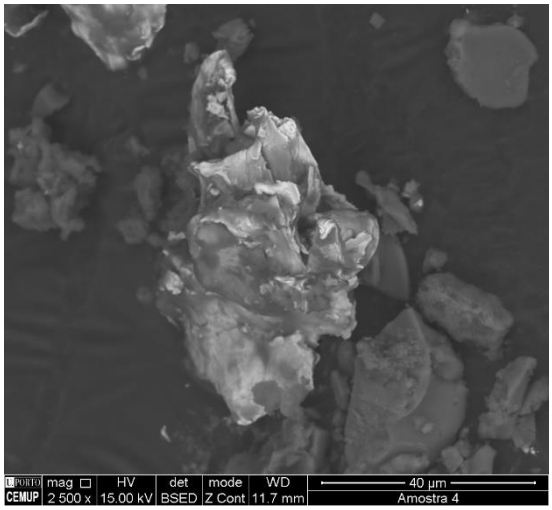


Figura 42 – Aspeto de liga de cobre, ferro e níquel dobrada.

Tendo em conta a heterogeneidade da amostra, foi identificado um ponto de contacto entre duas partículas distintas (Fig. 43A), e foram realizadas análises em ambas as partículas, com cerca de 1 mm de dimensão.

Em Z1 (Fig. 43B), tendo em vista caracterizar a partícula encontrada, a analise revelou que esta é maioritariamente composta por alumínio.

Em Z2 (Fig. 43C), verificou-se tratar-se de liga metálica composta por ferro e níquel, com presença de carbono, crómio, alumínio e sílica.

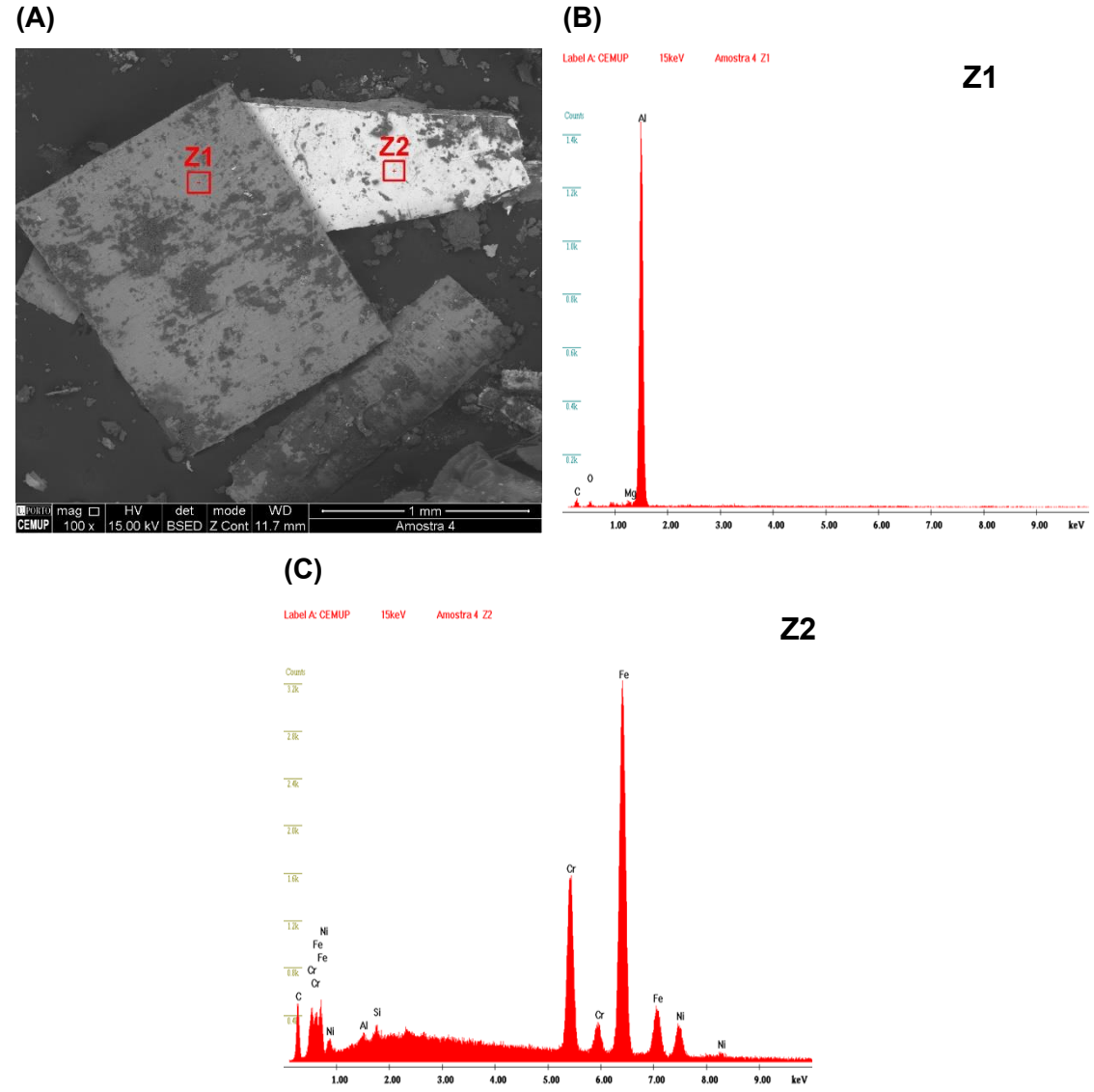


Figura 43 – (A) Local de recolha dos espetros Z1 e Z2; (B) Espetro de Z1; (C) Espetro de Z2.

Posteriormente, foram realizadas duas análises (Fig. 44A) em diferentes pontos.

Em Z3 (Fig. 44B), identificaram-se partículas com concentrações de cobre e zinco, bem como a presença residual de chumbo.

Em Z4 (Fig. 44C), neste espetro o elemento predominante é o chumbo, enquanto o zinco e o cobre encontram-se em teores significativamente inferiores.

Em ambos os espetros são identificáveis teores pouco expressivos de carbono e oxigénio, sendo que o carbono pode advir da camada de cobertura aplicada nas amostras.

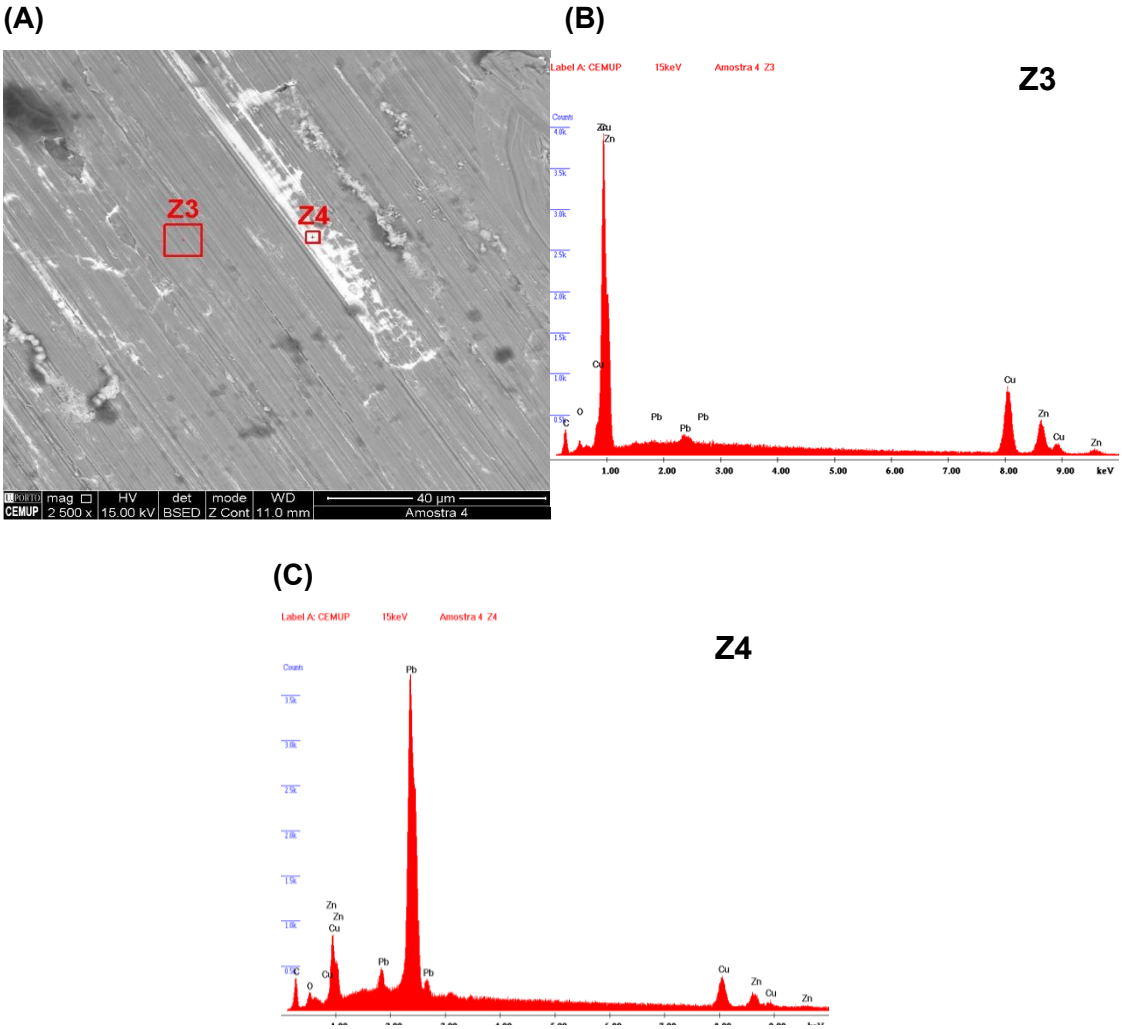


Figura 44 – (A) Local de recolha dos espetros Z3 e Z4; (B) Espetro de Z3; (C) Espetro de Z4.

3.3. Resultados de análises químicas

3.3.1. Fluorescência de raio-x (XRF)

- Tabaco (cigarros e cigarrilhas)

Foram detetados 11 elementos químicos na amostra #1 cigarro, cujos teores encontram-se registados na tabela 3. O valor mais elevado registado corresponde ao potássio com valor médio de 6.6571% (66571 ppm), enquanto o valor mais baixo é do zircónio com 0.00155% (15.5 ppm). O teor em ferro varia entre um máximo de 0.1674% e um mínimo de 0.1534%, apresentando uma média 0.1642% (1642 ppm). A distribuição dos elementos, numa escala logarítmica, revela uma distribuição não uniforme, com picos evidentes nos elementos mais abundantes - potássio, cálcio e ferro – conforme ilustrada na figura 45.

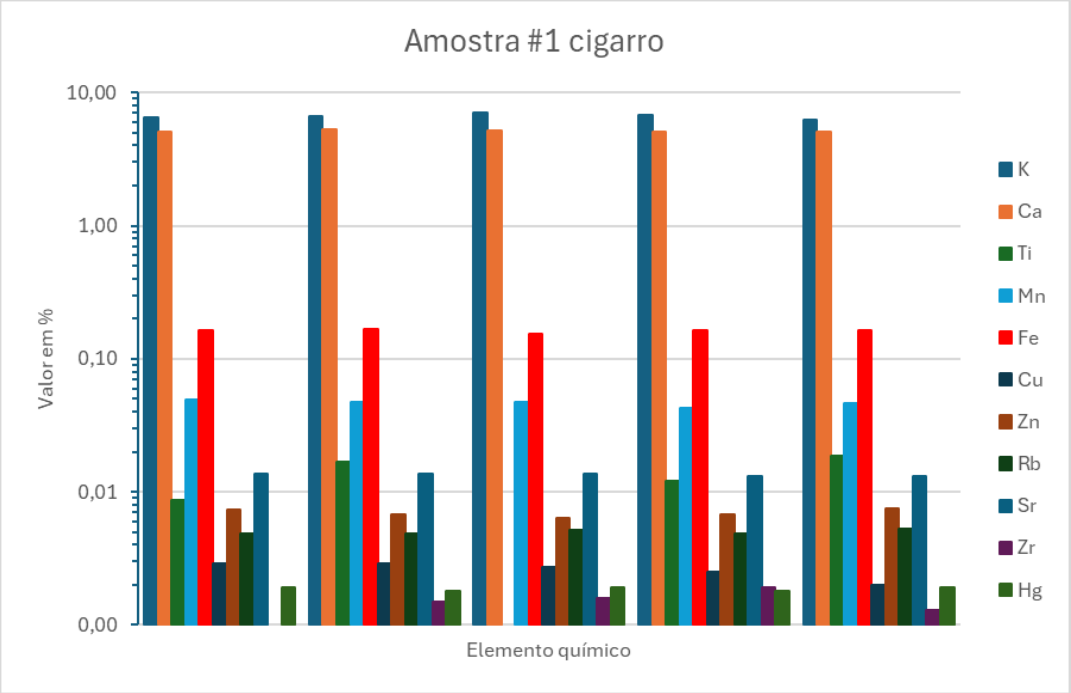


Figura 45 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #1 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 5- Resultados de XRF da amostra #1 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) o valor máximo obtido (a vermelho) e o valor mínimo (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	6.2423	7.1111	0.293119	6.6571	66571
Ca	5.0954	5.2894	0.076085	5.1105	51105
Ti	0.0086	0.0186	0.003912	0.0144	144
Mn	0.0431	0.0491	0.002034	0.0474	474
Fe	0.1534	0.1674	0.004753	0.1642	1642
Cu	0.0020	0.0029	0.000335	0.0027	27
Zn	0.0063	0.75	0.000422	0.0068	68
Rb	0.0049	0.0053	0.000174	0.0049	49
Sr	0.132	0.0137	0.000232	0.0136	136
Zr	0.0013	0.0019	0.000217	0.0155	15.5
Hg	0.0018	0.0019	0.000049	0.00190	19

O número total de elementos detetados na amostra #2 cigarro é de 10, apresentando uma distribuição variada, conforme ilustrado no gráfico da amostra #2 cigarro (Fig. 46). O cálcio é o elemento com maior valor detetado, correspondendo ao valor médio de 5.4621% (54621 ppm), enquanto o cobre apresenta a menor concentração, de 0.0015% (15 ppm). O ferro apresenta uma concentração media de 0.1518% (1518 ppm), com um valor máximo de 0.1663% e um valor mínimo 0.1397, sendo este último cerca de 100x superior à concentração ao cobre (tabela 4).

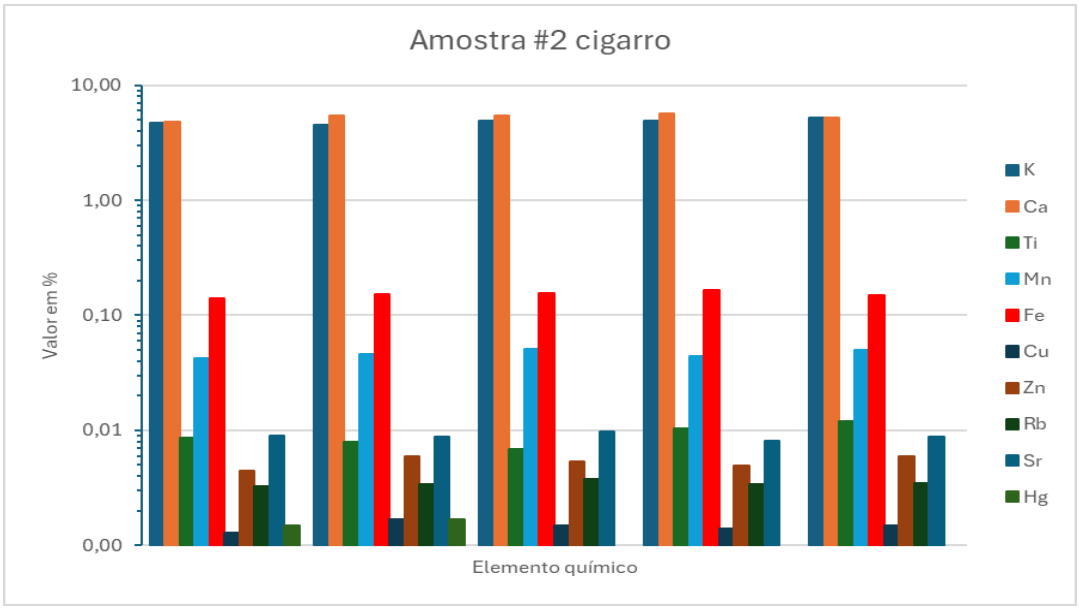


Figura 46 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #2 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 6- Resultados de XRF da amostra #2 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	4.4876	5.2165	0.235035	4.8848	48847
Ca	4.7801	5.7448	0.325848	5.4621	54621
Ti	0.0069	0.0119	0.001778	0.0086	86
Mn	0.0427	0.0508	0.003087	0.0457	457
Fe	0.1397	0.1663	0.008629	0.1518	1518
Cu	0.0013	0.0017	0.000133	0.0015	15
Zn	0.0045	0.0060	0.000595	0.0054	54
Rb	0.0033	0.0038	0.000172	0.0034	34
Sr	0.0081	0.0098	0.000542	0.0089	89
Hg	0.0015	0.0017	0.0001	0.0016	16

Para representar os valores de XRF da amostra #3 cigarro, utilizou-se um gráfico com escala logarítmica (Fig. 47). A análise do gráfico revela que o potássio é o elemento presente em maior quantidade, com um valor médio de 5.8489% (58489 ppm), enquanto o zircónio apresenta menor quantidade detetada, com valor de 0.0014% (14 ppm). Relativamente ao ferro, a concentração média é de 0.1752% (1752 ppm), com um valor máximo de 0.1863% e um mínimo 0.1522%, conforme demonstrado na tabela 5.

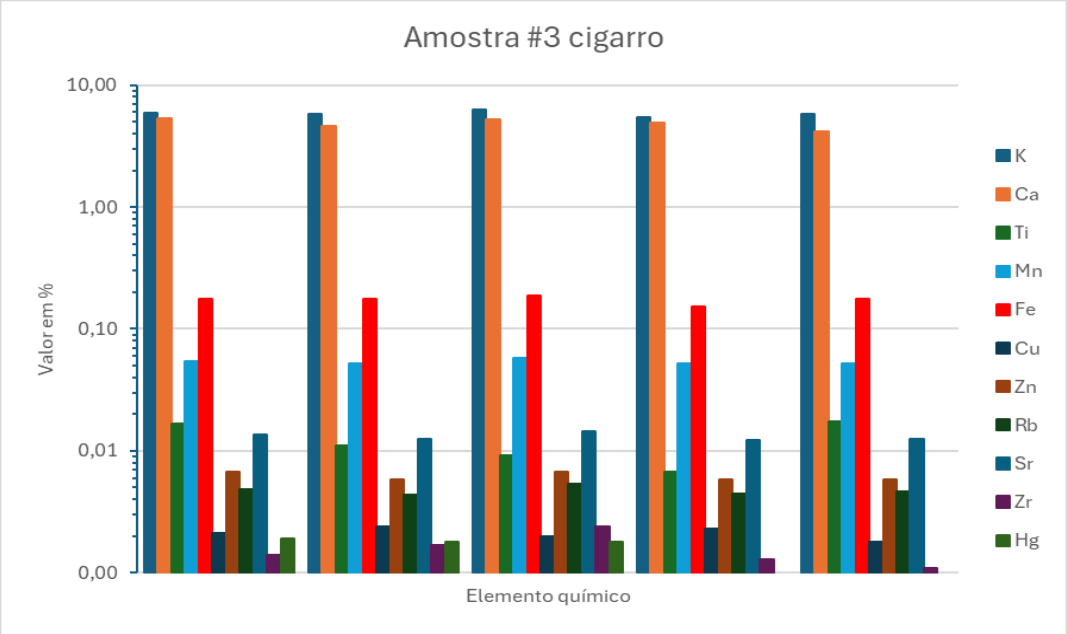


Figura 47 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #3 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 7- Resultados de XRF da amostra #3 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	5.4345	6.2677	0.264229	5.8489	58489
Ca	4.1679	5.2954	0.420133	4.8761	48761
Ti	0.0067	0.0173	0.004165	0.0111	111
Mn	0.0519	0.0576	0.002162	0.0524	524
Fe	0.1522	0.1863	0.011358	0.1752	1752
Cu	0.0018	0.0024	0.000214	0.0021	21
Zn	0.0058	0.0068	0.000466	0.0058	58
Rb	0.0044	0.0054	0.000356	0.0046	46
Sr	0.0123	0.0144	0.000828	0.0126	126
Zr	0.0011	0.0024	0.000453	0.00140	14
Hg	0.0018	0.0019	0.0000	0.0018	18

O gráfico de XRF da amostra #4 cigarro (Fig. 48), evidencia a presença de 10 elementos. O potássio é o elemento com maior concentração detetada, com valor médio de 4.7693% (47693 ppm), enquanto o zircónio apresenta a menor concentração, com 0.00109% (10.9 ppm). No que diz respeito ao ferro, os valores oscilam entre o mínimo de 0.0762% e o máximo 0.0952%, com uma média de 0.0906% (906 ppm), assim como apresentado na tabela 6.

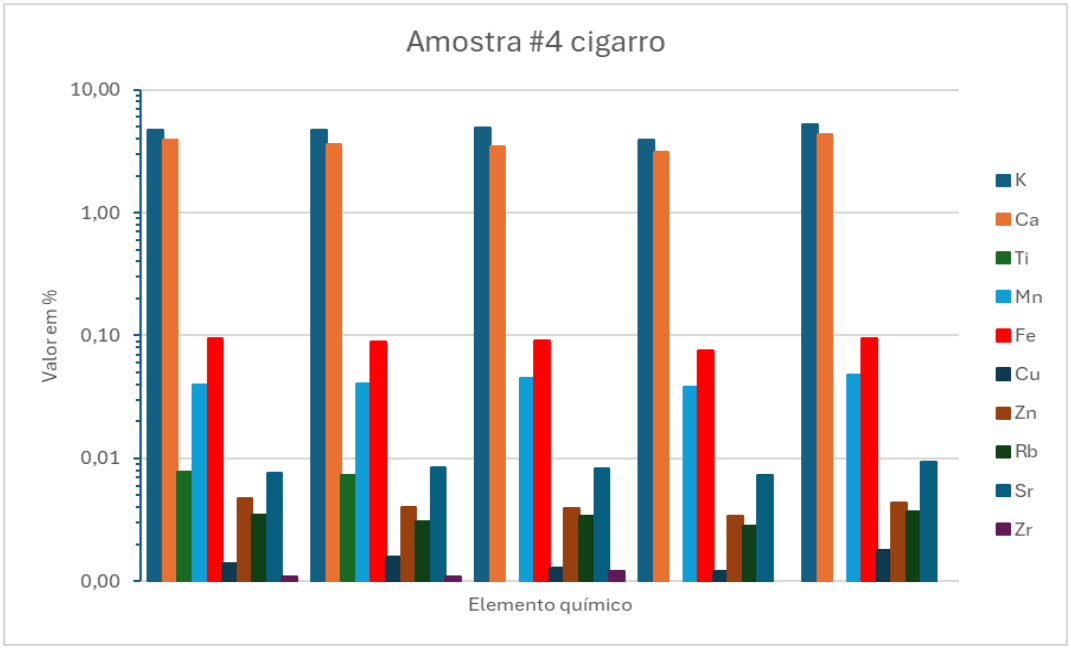


Figura 48 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #4 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 8- Resultados de XRF da amostra #4 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	3.8946	5.2543	0.450097	4.7693	47693
Ca	3.1504	4.3778	0.420913	3.6154	36154
Ti	0.0067	0.0078	0.000450	0.0073	73
Mn	0.0381	0.0480	0.003520	0.0410	410
Fe	0.0762	0.0952	0.006890	0.0906	906
Cu	0.0012	0.0018	0.000215	0.0014	14
Zn	0.0034	0.0047	0.000445	0.0040	40
Rb	0.0028	0.0037	0.000316	0.0034	34
Sr	0.0073	0.0034	0.000713	0.0082	82
Zr	0.0011	0.0012	0.000047	0.00109	10.9

O gráfico de XRF da amostra #5 cigarro (Fig. 49), representado com escala logarítmica, evidencia a presença de 11 elementos. A tabela 7 agrupa os teores em % desses 11 elementos. O potássio apresenta o valor máximo detetado, com valor médio de 6.5016% (65016 ppm), enquanto o zircónio apresenta a menor contribuição elementar, com um valor mínimo, de 0.0019% (19 ppm). O teor em ferro tem média de 0.1184% (1184 ppm), com valor máximo de 0.1251% e valor mínimo de 0.1170%.

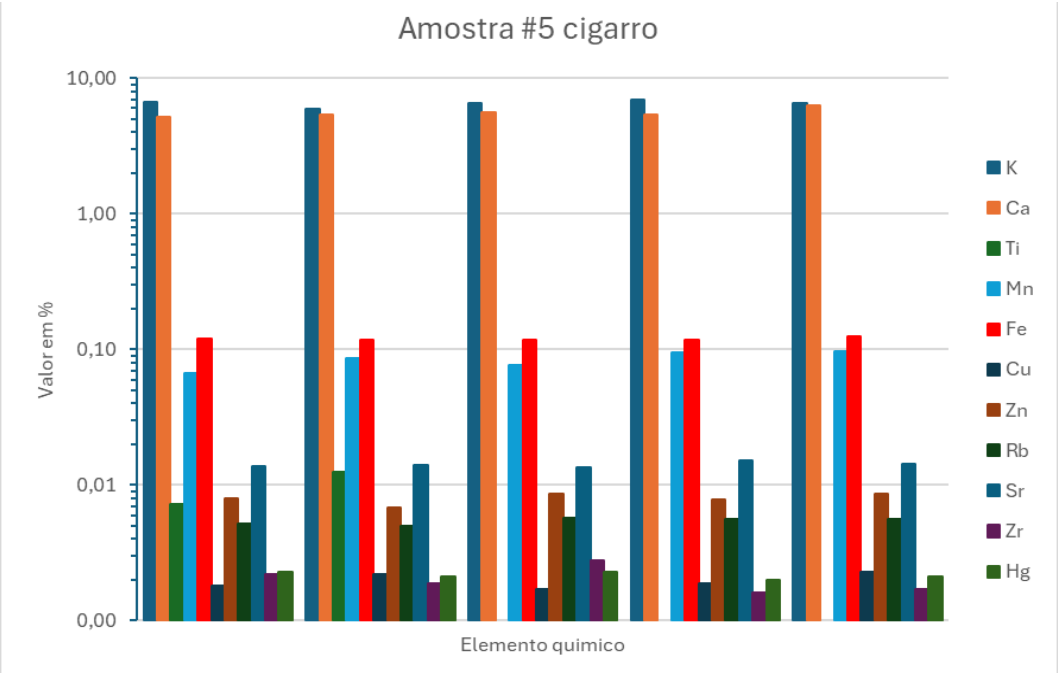


Figura 49 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #5 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 9- Resultados de XRF da amostra #5 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	5.9931	6.9044	0.302178	6.5016	65016
Ca	5.1505	6.2417	0.377675	5.3602	53602
Ti	0.0073	0.0125	0.002600	0.0099	99
Mn	0.0666	00.0973	0.011436	0.0856	856
Fe	0.1170	0.1251	0.002929	0.1184	1184
Cu	0.0017	0.0023	0.000232	0.0019	19
Zn	0.0068	0.0086	0.000658	0.0080	80
Rb	0.0050	0.0057	0.000271	0.0056	56
Sr	0.0134	0.0152	0.000595	0.0140	140
Zr	0.0016	0.0028	0.000432	0.0019	19
Hg	0.0020	0.0023	0.0001	0.0021	21

O gráfico da amostra #6 cigarro (Fig. 50), com escala logarítmica, revela a presença de 12 elementos químicos. De acordo com os dados apresentados na tabela 8, o potássio é o elemento com maior contribuição, sendo 5.9179% (59179 ppm) o valor médio, e o zircónio com menor, com 0.0017% (17 ppm). O ferro varia de no máximo 0.1094% para o mínimo de 0.1031%, cujo valor médio é de 0.1069% (1069 ppm).

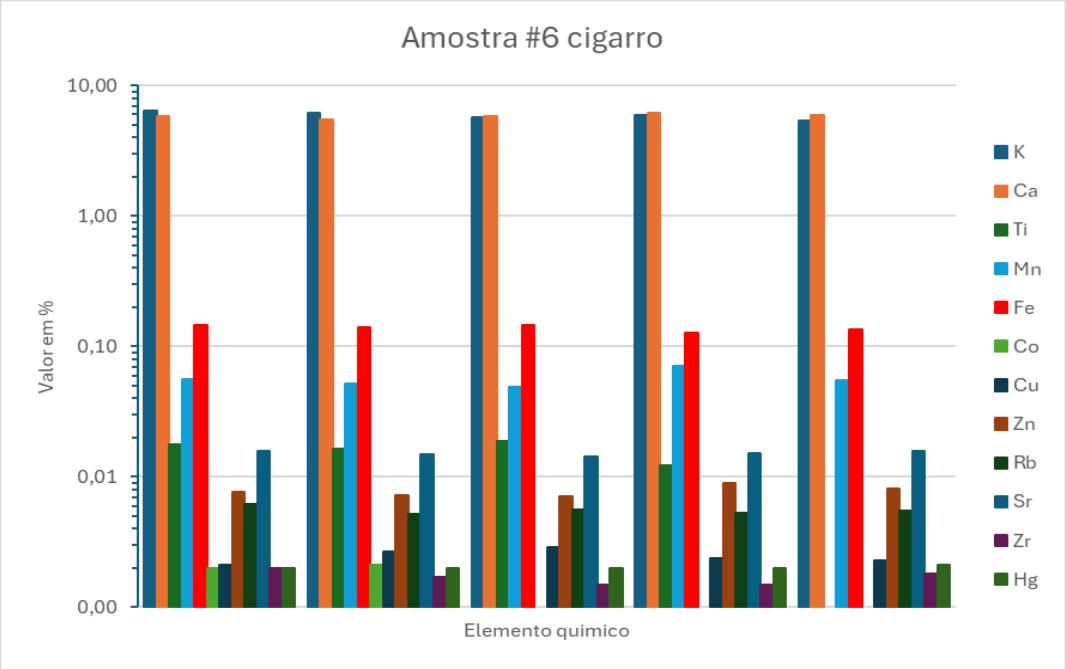


Figura 50 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #6 de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 10- Resultados de XRF da amostra #6 de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	5.4070	6.4384	0.355590	5.9179	59179
Ca	5.5240	6.1543	0.207375	5.8029	58029
Ti	0.0123	0.0190	0.002526	0.0171	171
Mn	0.0489	0.0711	0.007664	0.0549	549
Fe	0.1285	0.1464	0.006679	0.1403	1403
Co	0.0020	0.0021	0.00005	0.0021	21
Cu	0.0021	0.0029	0.000286	0.0024	24
Zn	0.0071	0.0089	0.000645	0.0076	76
Rb	0.0052	0.0062	0.000350	0.0055	55
Sr	0.0143	0.0159	0.000574	0.0151	151
Zr	0.0015	0.0020	0.000190	0.0017	17
Hg	0.0020	0.0021	0.0000	0.0020	20

O gráfico da amostra #7 cigarrilha (Fig. 51) comprova a presença de 9 elementos detetáveis pelo equipamento. A tabela 9 demonstra que o elemento mais abundante é o potássio com o valor médio registado de 5.6992% (56992 ppm) e o cobre é o elemento menos presente, com valor mínimo de 0.0011%. O ferro varia entre 0.1094% e 0.1031%, a média deste elemento é de 0.1069% (1069 ppm).

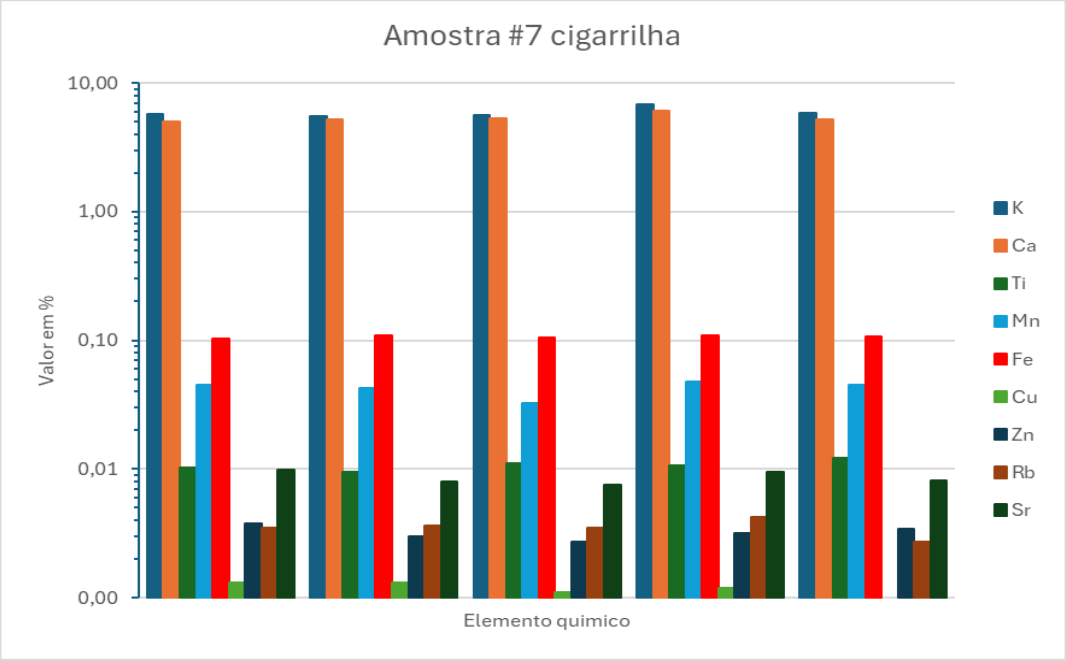


Figura 51 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #7 de cigarrilha. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 11- Resultados de XRF da amostra #7 de cigarrilha. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm..

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	5.4898	6.8366	0.480788	5.6992	56992
Ca	5.0195	6.0382	0.355447	5.1974	51974
Ti	0.0094	0.0121	0.000894	0.0106	106
Mn	0.0325	0.0475	0.005198	0.0447	447
Fe	0.1031	0.1094	0.002389	0.1069	1069
Cu	0.0011	0.0013	0.0001	0.0013	13
Zn	0.0027	0.0038	0.0004	0.0032	32
Rb	0.0027	0.0042	0.0005	0.0035	35
Sr	0.0075	0.0099	0.0009	0.0082	82

- Cinzas (cigarro e cigarrilha)

O gráfico XRF da amostra #8 cinzas de cigarro (Fig. 52), à escala logarítmica, demonstra a presença de pelo menos 11 elementos químicos. Os picos pronunciados correspondem ao cálcio e ao potássio, indicando que estes são os principais constituintes da amostra. O potássio apresenta o maior valor registado, com média de 16.9237% (169237 ppm), enquanto o zircónio surge como o elemento menos influente, com 0.0014% (14 ppm). O teor médio de ferro é de 0.2129% (2129 ppm), com valor máximo e mínimo registado de 0.2442% e 0.1907, respetivamente. Os valores obtidos para esta amostra são consultáveis na tabela 10.

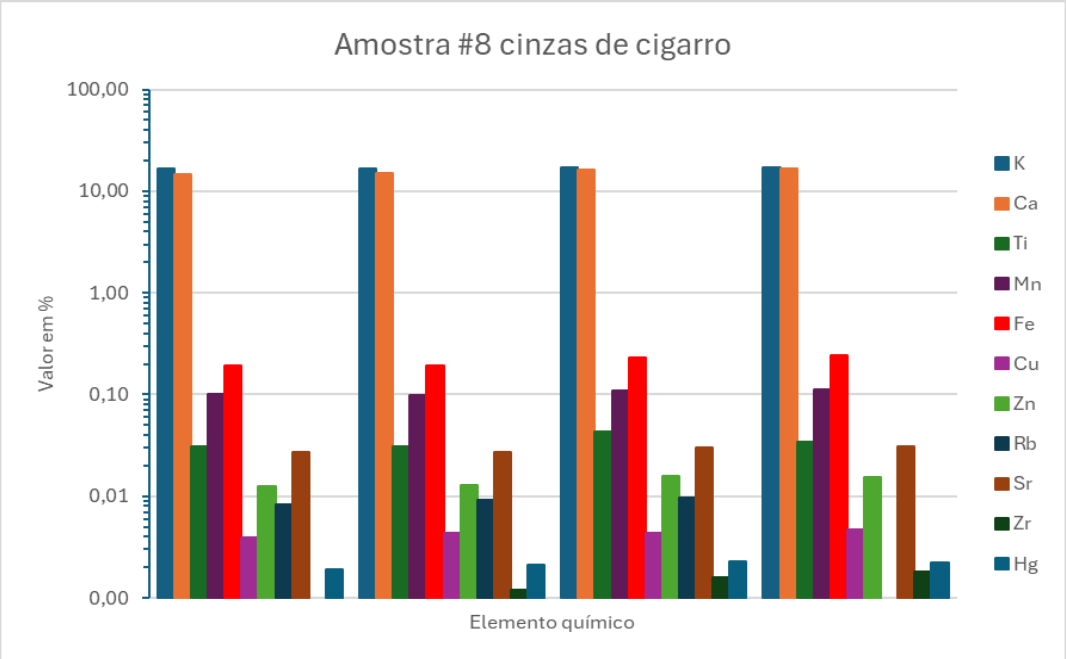


Figura 52 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #8 de cinzas de cigarro. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 12-Resultados de XRF da amostra #8 de cinzas de cigarro. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	16.5970	17.1630	0.239151	16.9237	169237
Ca	14.8261	16.6200	0.756038	15.6170	156170
Ti	0.0307	0.0428	0.004872	0.0326	326
Mn	0.0983	0.1121	0.005455	0.1053	1053
Fe	0.1907	0.2442	0.024136	0.2129	2129
Cu	0.0039	0.0047	0.0003	0.0043	43
Zn	0.0125	0.0159	0.0015	0.0141	141
Rb	0.0083	0.0096	0.0006	0.0093	93
Sr	0.0270	0.0305	0.0016	0.0289	289
Zr	0.0010	0.0018	0.0003	0.0014	14
Hg	0.0019	0.0023	0.0001	0.0022	22

O gráfico da amostra #10 cinzas de cigarrilha (Fig. 53) aponta a presença de 11 elementos. De acordo com os dados da tabela 11, o elemento mais abundante é o potássio, com média de 12.1745% (121745 ppm), e o elemento menos abundante é o rubídio, com 0.0088% (88 ppm). No que diz respeito ao ferro, este tem uma média de 0.2772% (2772 ppm), o valor máximo de 0.3370% e o mínimo de 0.2415%.

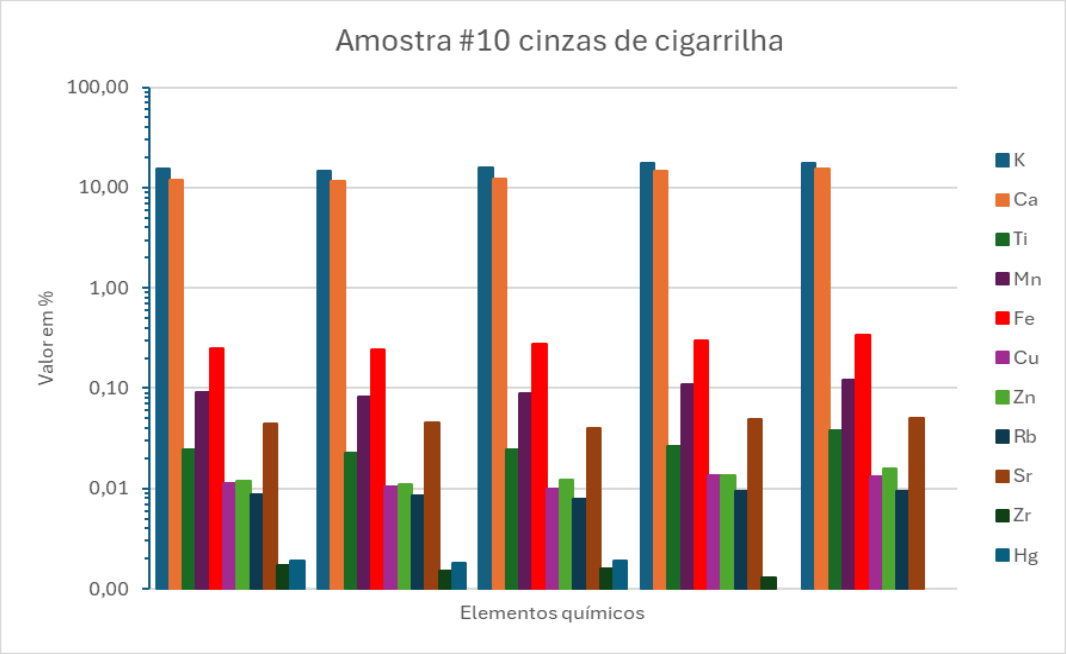


Figura 53 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #10 de cinzas de cigarrilha. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 13- Resultados de XRF da amostra #10 de cinzas de cigarrilha. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	14.8340	17.5576	1.086350	12.1745	121745
Ca	11.5441	15.6445	1.633764	12.1745	121745
Ti	0.0229	0.0381	0.005500	0.0247	247
Mn	0.0832	0.1216	0.014604	0.0910	910
Fe	0.2415	0.3370	0.035338	0.2772	2772
Cu	0.0099	0.0135	0.0014	0.0114	114
Zn	0.0109	0.0160	0.0017	0.0123	123
Rb	0.0079	0.0095	0.0006	0.0088	88
Sr	0.0404	0.0500	0.0035	0.0456	456
Zr	0.0018	0.0019	0.0000	0.0019	19

- Filtros de cigarro

O gráfico da amostra #13 filtro de cigarro usado, com escala logarítmica, demonstra a presença de 3 elementos (Fig. 54). O potássio e o cálcio são elementos mais abundantes e o zinco o menos abundante. Segundo os valores expostos na tabela 12, o valor mais elevado corresponde ao cálcio, com valor médio de 0.1780% (1780 ppm), enquanto o valor mínimo registado é correspondente ao zinco, 0.0013% (13 ppm).

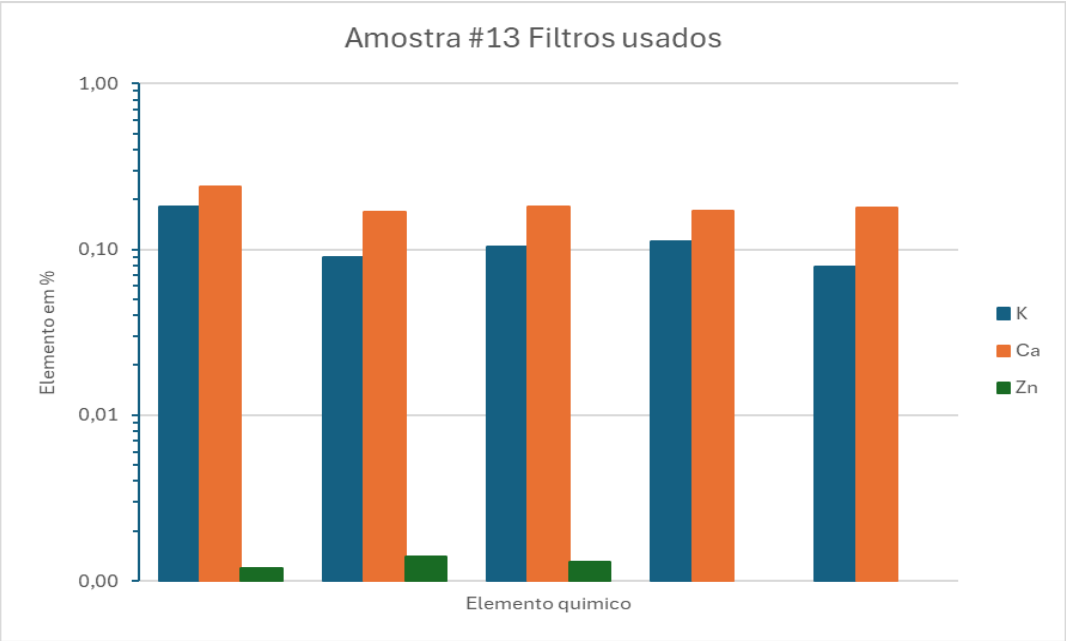


Figura 54 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #13 de filtros usados. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico.

Tabela 14- Resultados de XRF da amostra #13 de filtros usados. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0785	0.1799	0.035524	0.1041	1041
Ca	0.1679	0.2379	0.025894	0.1780	1780
Zn	0.0012	0.0014	0.000082	0.0013	13

O gráfico da análise de XRF da amostra #14 filtros de cigarro usados (Fig. 55), indica a presença de 3 elementos detetáveis pelo equipamento. Tal como na anterior amostra, e conforme verificável na tabela 13, os valores mais elevados correspondem ao potássio e ao cálcio, sendo este último o elemento com maior concentração, 0.1764% (1764 ppm) valor médio. O zinco apresenta a menor concentração registada, 0.0013% (13 ppm).

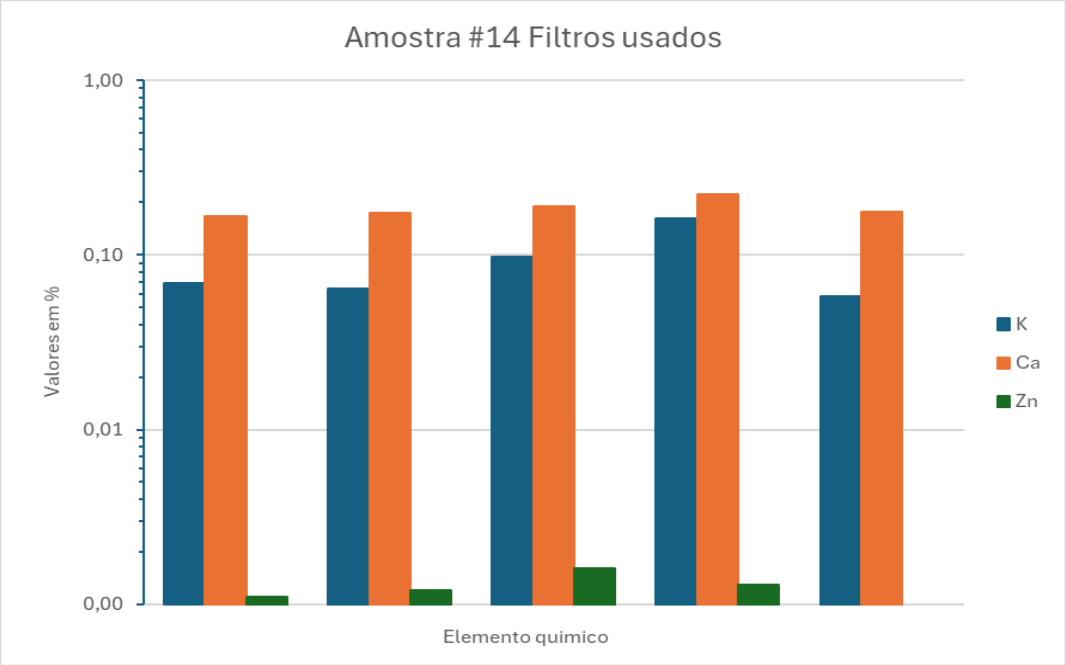


Figura 55 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #14 de filtros usados. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico.

Tabela 15- Resultados de XRF da amostra #14 de filtros usados. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0584	0.1610	0.037962	0.0686	686
Ca	0.1668	0.2225	0.019805	0.1764	1764
Zn	0.0011	0.0016	0.000187	0.0013	13

Em nenhuma das amostras de filtro usado, foi detetado qualquer teor em ferro.

- Pó de garagem

O gráfico de XRF (Fig. 56) da amostra #22 Pó de garagem revela a presença de 11 elementos, dos quais 3 destacam-se na escala logarítmica, sendo estes o cálcio, o potássio e o ferro. De acordo com os valores registados na tabela 14, o cálcio é o elemento com maior concentração, de 7.1863% (71863 ppm) valor médio, enquanto o cobre apresenta o menor valor registado, de 0.0015% (15 ppm). O teor em ferro desta amostra varia entre 1.1824% e 0.8970%, valor máximo e mínimo, respetivamente, sendo o valor médio de 1.0868% (10868 ppm).

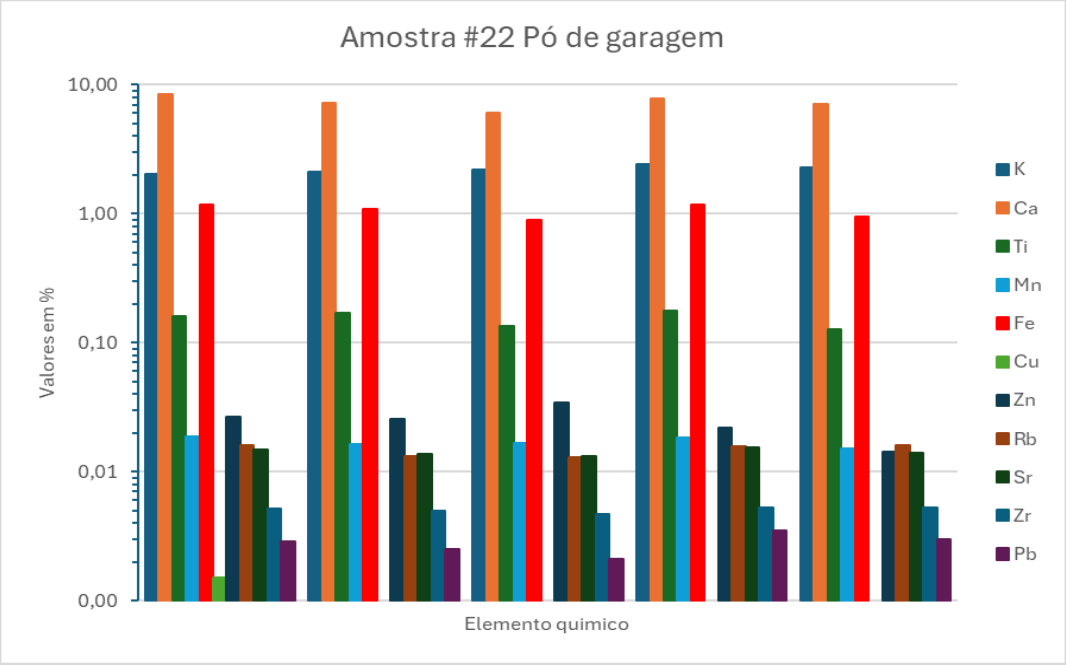


Figura 56 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #22 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 16- Resultados de XRF da amostra #22 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	2.0218	2.4115	0.132065	2.2109	22109
Ca	6.0395	8.4053	0.787912	7.1863	71863
Ti	0.1261	0.1775	0.020279	0.1589	1589
Mn	0.0152	0.0189	0.001360	0.0167	167
Fe	0.8970	1.1824	0.115747	1.0868	10868
Cu	0.0015	0.0015	0.0000	0.0015	15
Zn	0.0143	0.0340	0.0064	0.0255	255
Rb	0.0129	0.0161	0.0014	0.0157	157
Sr	0.0131	0.0153	0.0008	0.0140	140
Zr	0.0047	0.0053	0.0002	0.0052	52
Pb	0.0021	0.0035	0.0005	0.0029	29

O gráfico XRF da amostra #23 de pó de garagem (Fig 57), à escala logarítmica, evidencia a presença de 11 elementos, os três mais abundantes, assim como a anterior, são o cálcio, o potássio e o ferro, sendo que o contributo do cálcio é superior ao registado anteriormente, na amostra #22 de pó de garagem. De acordo com os dados obtidos na tabela 15, o cálcio apresenta o maior valor registado, valor médio de 11.9093% (119093 ppm), enquanto o cobre é o elemento com menor concentração, de 0.0022% (22 ppm). Quanto ao ferro, o valor médio é 0.8796% (8796 ppm), com valores a oscilar entre 0.9225% e 0.8490%, correspondendo, respetivamente, aos valores máximo e mínimo.

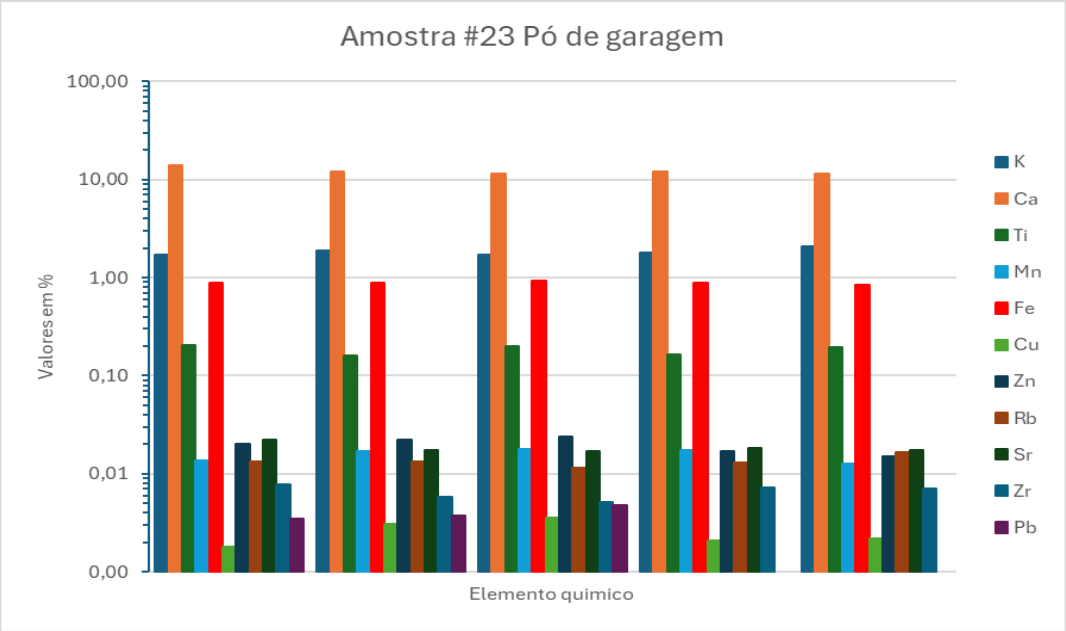


Figura 57 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #23 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 17- Resultados de XRF da amostra #23 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	1.6965	2.0790	0.142915	1.7768	17768
Ca	11.3585	14.0779	0.984461	11.9093	119093
Ti	0.1616	0.2051	0.018333	0.1930	1930
Mn	0.0127	0.0177	0.002030	0.0169	169
Fe	0.8490	0.9225	0.023447	0.8796	8796
Cu	0.0018	0.0036	0.0007	0.0022	22
Zn	0.0151	0.0238	0.0032	0.0200	200
Rb	0.0115	0.0166	0.0017	0.0132	132
Sr	0.0170	0.0223	0.0020	0.0174	174
Zr	0.0052	0.0078	0.0010	0.0070	70
Pb	0.0035	0.0048	0.0006	0.0037	37

Análises de XRF, da amostra #24 pó de garagem, permitem a realização do gráfico da figura 58, no qual é possível identificar a presença de 12 elementos. Tal como nas duas amostras anteriores deste material, os três elementos com maior concentração são o cálcio, o potássio e o ferro, respetivamente. Segundo os valores tabelados (tabela 16), o cálcio apresenta o valor máximo registado de 7.8070% (78070 ppm), enquanto o cobre surge como o elemento em menor quantidade, com um valor mínimo de 0.0017% (17 ppm). Relativamente ao teor em ferro, este apresenta uma média de 0.9918% (9918 ppm), com valores que oscilam entre 0.8322%, como valor mínimo, para 1.4885%, no que diz respeito ao valor máximo.

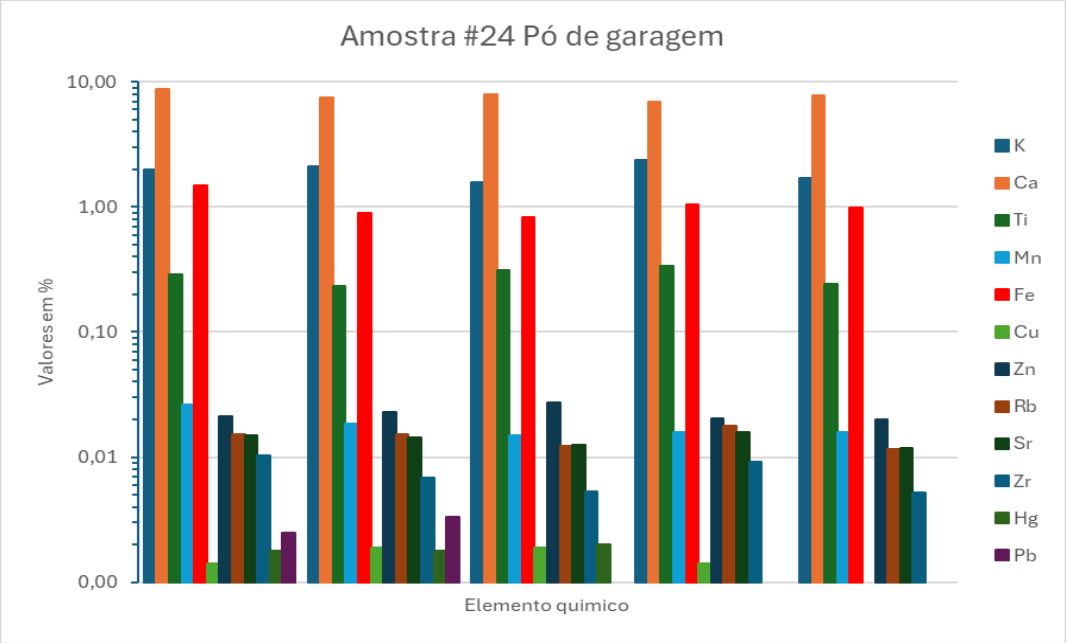


Figura 58 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #24 de pó de garagem. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 18- Resultados de XRF da amostra #24 de pó de garagem. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	1.5699	2.3710	0.287666	1.9977	19977
Ca	6.9694	8.8518	0.613742	7.8070	78070
Ti	0.2334	0.3411	0.040925	0.2897	2897
Mn	0.0149	0.0262	0.004160	0.0159	159
Fe	0.8322	1.4885	0.229962	0.9918	9918
Cu	0.0014	0.0019	0.0003	0.0017	17
Zn	0.0202	0.0273	0.0026	0.0211	211
Rb	0.0115	0.0177	0.0023	0.0153	153
Sr	0.0119	0.0159	0.0015	0.0144	144
Zr	0.0052	0.0103	0.0020	0.0068	68
Hg	0.0019	0.0020	0.0001	0.0018	18
Pb	0.0025	0.0033	0.0004	0.0029	29

- Oxidante (para pintura de cabelo)

Na amostra #37, como observável no gráfico (Fig. 69), foram identificados apenas cinco elementos, cujos teores estão detalhados na tabela 27.

O potássio é o elemento mais presente seguido pelo cálcio, não tendo sido detetada a presença de ferro. O teor mais elevado nesta amostra corresponde ao potássio, com valor médio de 6.4851% (64851 ppm), e o teor mais baixo diz respeito ao zinco e é de 0.0010% (10 ppm).

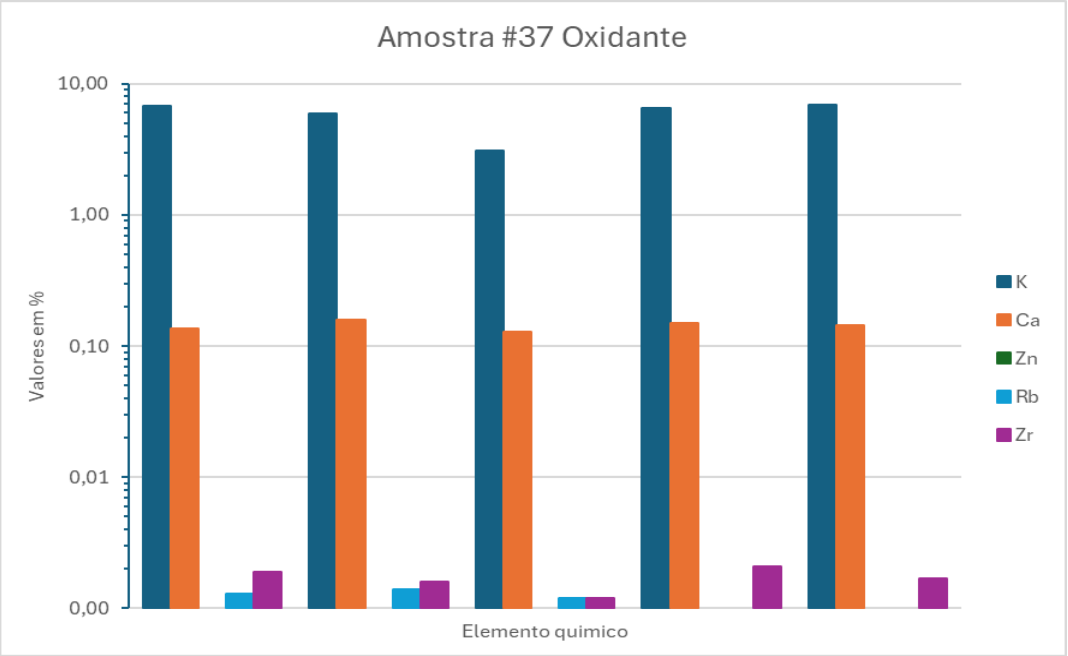


Figura 59 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #37 de oxidante. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico.

Tabela 19- Resultados de XRF da amostra #37 de oxidante, que é um componente essencial para ativar a coloração das tintas para pintar o cabelo. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	3.1158	6.8526	1.4021	6.4851	64851
Ca	0.1281	0.1592	0.0108	0.1443	1443
Zn	0.0010	0.0010	0.0000	0.0010	10
Rb	0.0012	0.0014	0.0001	0.0013	13
Zr	0.0012	0.0021	0.0003	0.0017	17

- Fuligem de gasolina

A análise de XRF da amostra #42 Fuligem de gasolina resultou na obtenção de um gráfico no qual se demonstra a presença de seis elementos químicos (Fig. 59). Neste caso, os três elementos com maior concentração são o cálcio, o zinco e o potássio, embora estes dois últimos apresentem teores inferiores ao cálcio. Os dados registados na tabela 17 indicam que o valor máximo registado corresponde ao cálcio e tem valor médio de 0.2230% (2230 ppm), por outro lado o valor do elemento menos abundante, zircónio, é de 0.0016% (16 ppm). Importa referir que o ferro não foi detetado nesta amostra.

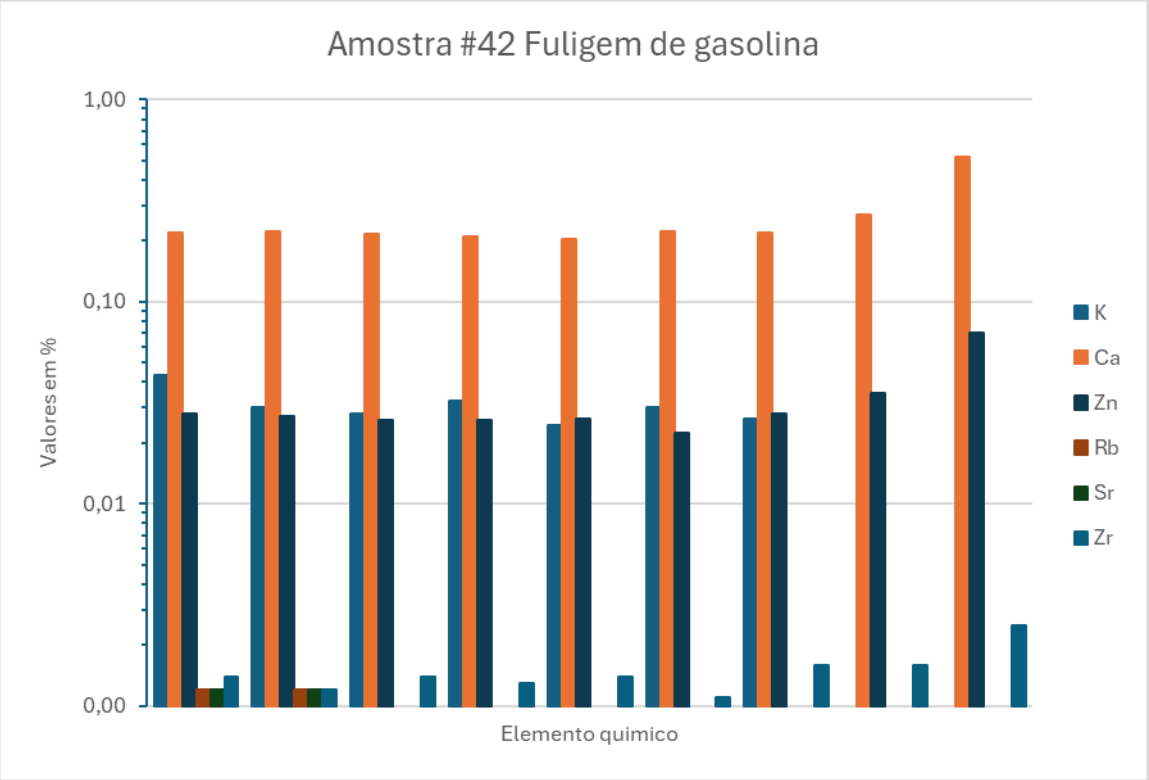


Figura 60 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #42 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico.

Tabela 20- Resultados de XRF da amostra #42 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0243	0.0301	0.002406	0.0263	263
Ca	0.2036	0.5174	0.117514	0.2230	2230
Zn	0.0223	0.0701	0.0174	0.0280	280
Rb	0.0012	0.0012	0.0000	0.0012	12
Sr	0.0012	0.0012	0.0000	0.0012	12
Zr	0.001	0.0025	0.0005	0.0016	16

As análises pelo XRF identificaram a presença de seis elementos químicos na amostra #43 fuligem de gasolina, assim como é possível verificar no gráfico (Fig. 60). Denota-se a predominância de dois elementos em todas as amostras de fuligem de gasolina: cálcio e zinco, por ordem decrescente. Segundo os valores obtidos e compilados na tabela 18, o cálcio é o elemento mais abundante, tendo este o valor médio de 0.3129% (3129 ppm), por outro lado, o elemento menos abundante é o estrôncio, com valor médio registado de 0.0012% (12 ppm). Sem presença de ferro detetado pelo equipamento.

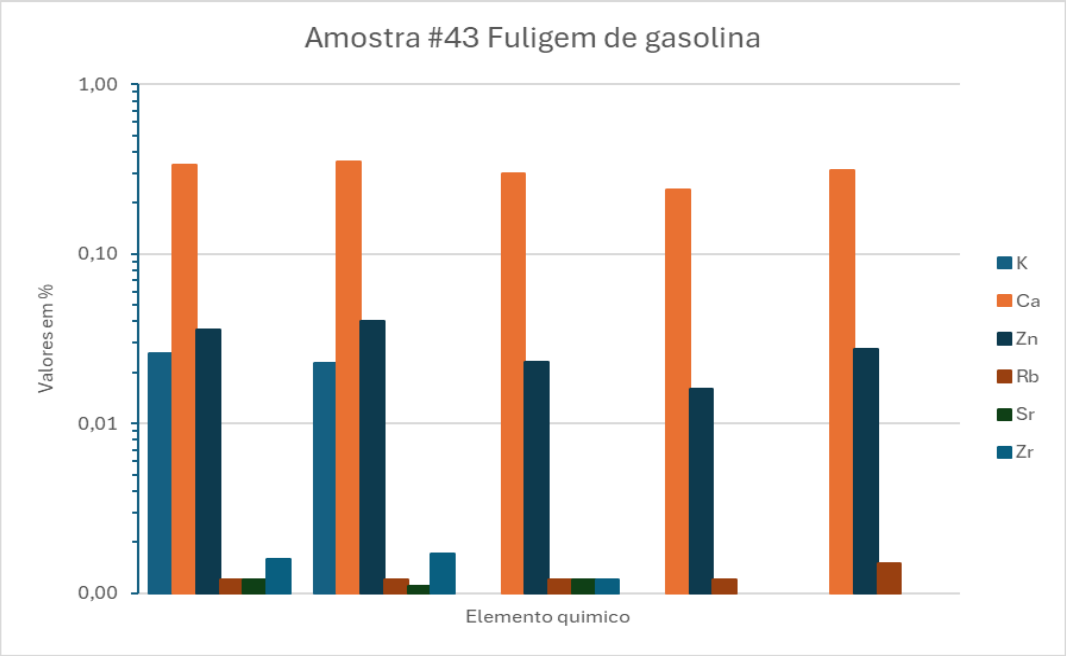


Figura 61 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #43 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico.

Tabela 21- Resultados de XRF da amostra #43 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos registados (a vermelho) e mínimos (a verde) em percentagem. σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0227	0.0261	0.001700	0.0244	244
Ca	0.2408	0.3485	0.037786	0.3129	3129
Zn	0.0159	0.0401	0.0087	0.0276	276
Rb	0.0012	0.0015	0.0001	0.0012	12
Sr	0.0011	0.0012	0.0000	0.0012	12
Zr	0.0012	0.0017	0.0002	0.0016	16

O gráfico da amostra #44 fuligem de gasolina (Fig. 61) demonstra a presença de oito elementos, sendo que o cálcio, o potássio e o ferro são os três elementos mais pronunciados. Segundo os valores registados na tabela 19, o cálcio é o elemento com maior concentração, tendo o valor médio de 0.1896% (1896 ppm) e o zircónio é o menos concentrado, com o valor médio de 0.0013% (13 ppm). O teor médio do ferro é de cerca de 0.0757% (757 ppm), cujos valores oscilam entre o máximo de 0.922% e o mínimo de 0.0659%.

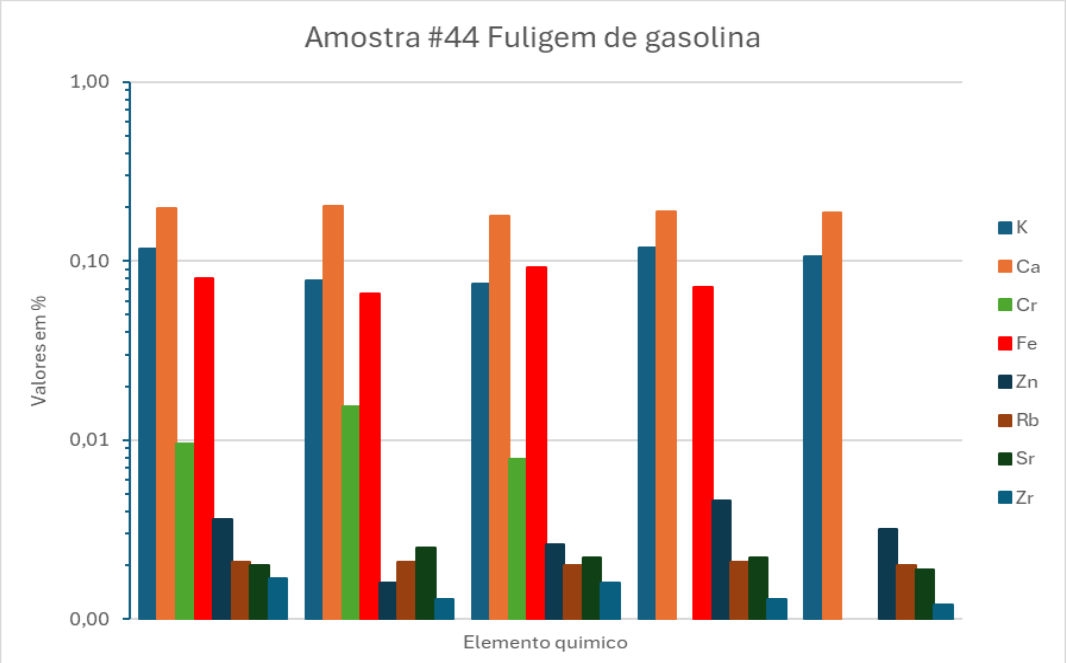


Figura 62 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #44 de fuligem de gasolina. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 22- Resultados de XRF da amostra #44 de fuligem de gasolina. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0746	0.1182	0.019010	0.1066	1066
Ca	0.1786	0.2024	0.008061	0.1896	1896
Cr	0.0079	0.0155	0.002894	0.0096	96
Fe	0.0659	0.0922	0.0098	0.0757	757
Zn	0.0016	0.0046	0.0010	0.0032	32
Rb	0.0020	0.0021	0.0000	0.0021	21
Sr	0.0019	0.0025	0.0002	0.0022	22
Zr	0.0012	0.0017	0.0002	0.0013	13

- Fuligem de gasóleo

O gráfico do XRF (Fig. 62) evidencia a presença de sete elementos químicos na amostra #45 fuligem de gasóleo, sendo os dois maiores valore o cálcio e o ferro. Os valores registados na tabela 20 indicam que o cálcio, de forma geral, é o elemento mais abundante com valor medio de 0.1807% (1807 ppm). No entanto, o valor mais elevado dos valores máximos é correspondente ao ferro, sendo 0.2067%, e o elemento mais baixo é do estrôncio, sendo 0.0012% (12 ppm) o valor médio registado. O teor mínimo de ferro é de 0.0930%, sendo, portanto, 93x mais elevado que o teor mínimo do estrôncio. O valor médio de ferro desta amostra é de 0.1226% (1226 ppm).

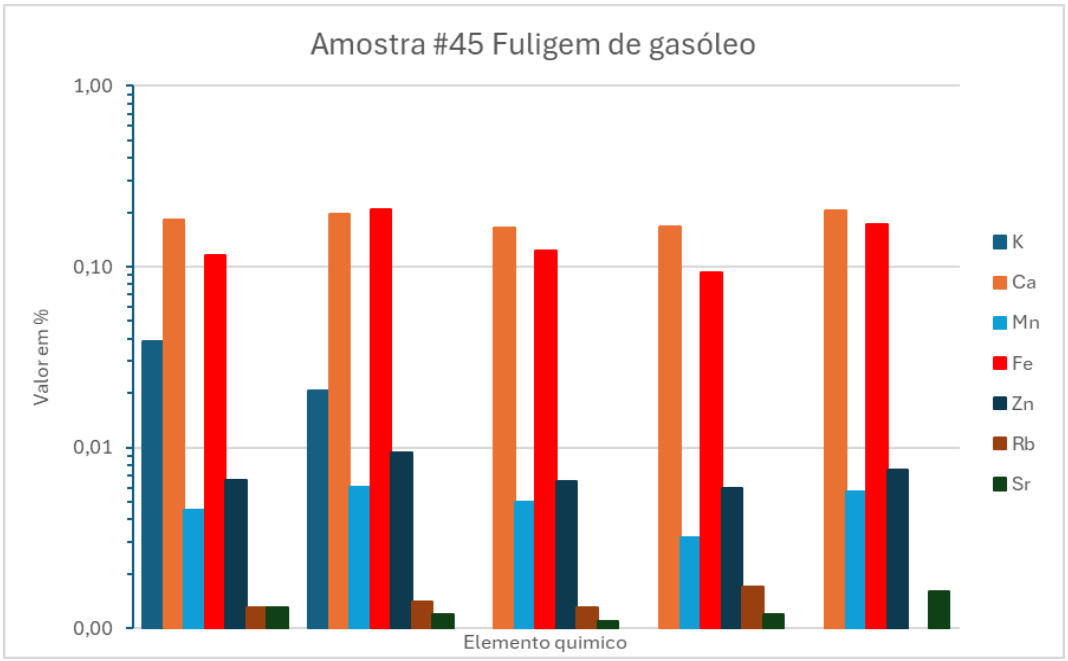


Figura 63 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #45 de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 23- Resultados de XRF da amostra #45 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0207	0.0407	0.008994	0.0387	387
Ca	0.1631	0.2050	0.016622	0.1807	1807
Mn	0.0032	0.0061	0.001014	0.0050	50
Fe	0.0930	0.2067	0.0415	0.1226	1226
Zn	0.0060	0.0094	0.0012	0.0066	66
Rb	0.0013	0.0017	0.0002	0.0014	14
Sr	0.001	0.0016	0.0002	0.0012	12

Foram detetados na amostra #46 fuligem de gasóleo oito elementos químicos, conforme ilustrado na figura 63. Observa-se a predominância de dois elementos químicos, ferro e cálcio, sendo o ferro o mais abundante. Os dados registados na tabela 21, indicam que o teor mais baixo corresponde ao estrôncio, com valor médio de 0.0013% (13 ppm), enquanto o valor mais elevado é o ferro, 0.2367. O teor médio de ferro é de 0.1805% (1805 ppm).

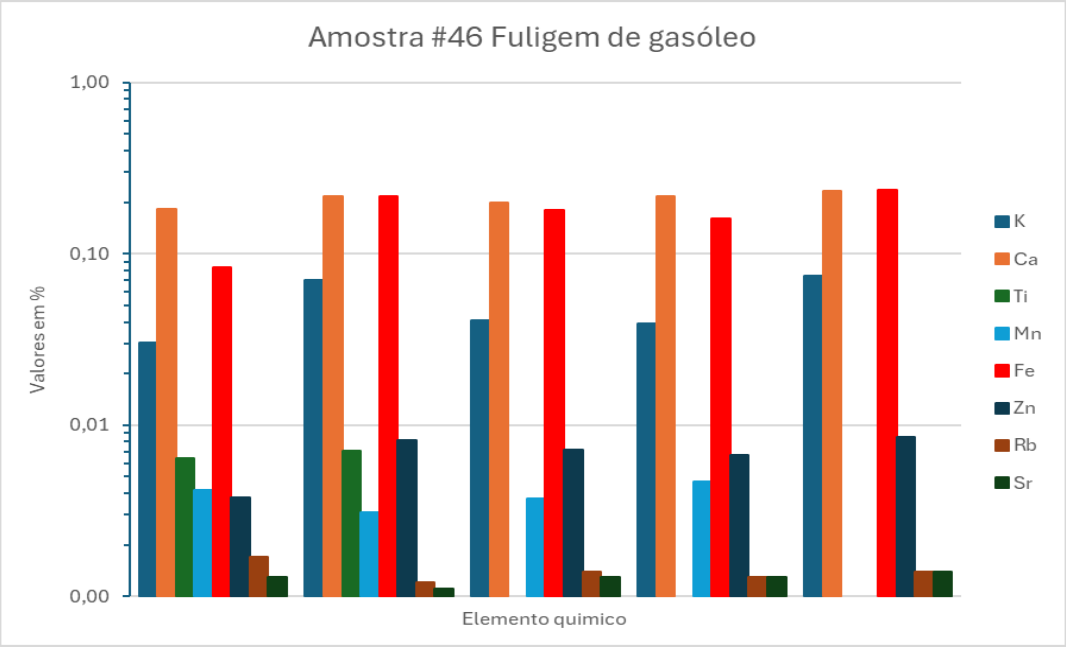


Figura 64 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #46 de fuligem de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 24- Resultados de XRF da amostra #46 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0304	0.0740	0.017794	0.0408	408
Ca	0.1840	0.2333	0.016955	0.2168	2168
Ti	0.0064	0.0071	0.000350	0.0068	68
Mn	0.0031	0.0047	0.000593	0.0040	40
Fe	0.0833	0.2367	0.0533	0.1805	1805
Zn	0.0038	0.0085	0.0017	0.0072	72
Rb	0.0012	0.0017	0.0002	0.0014	14
Sr	0.0011	0.0014	0.0001	0.0013	13

A analise de XRF da amostra #47 fuligem de gasóleo resultou num gráfico (Fig. 64) que evidencia a presença de seis elementos químicos. Entre estes, o cálcio e o ferro destacam-se como os mais predominantes. O teor mais elevado corresponde ao cálcio, com valor médio de 0.1999% (1999 ppm), enquanto o valor mais baixo é de rubídio, 0.0016% (16 ppm). O teor em ferro varia entre 0.0714% e 0.1230%, com média de 0.0876% (876 ppm) (tabela 22).

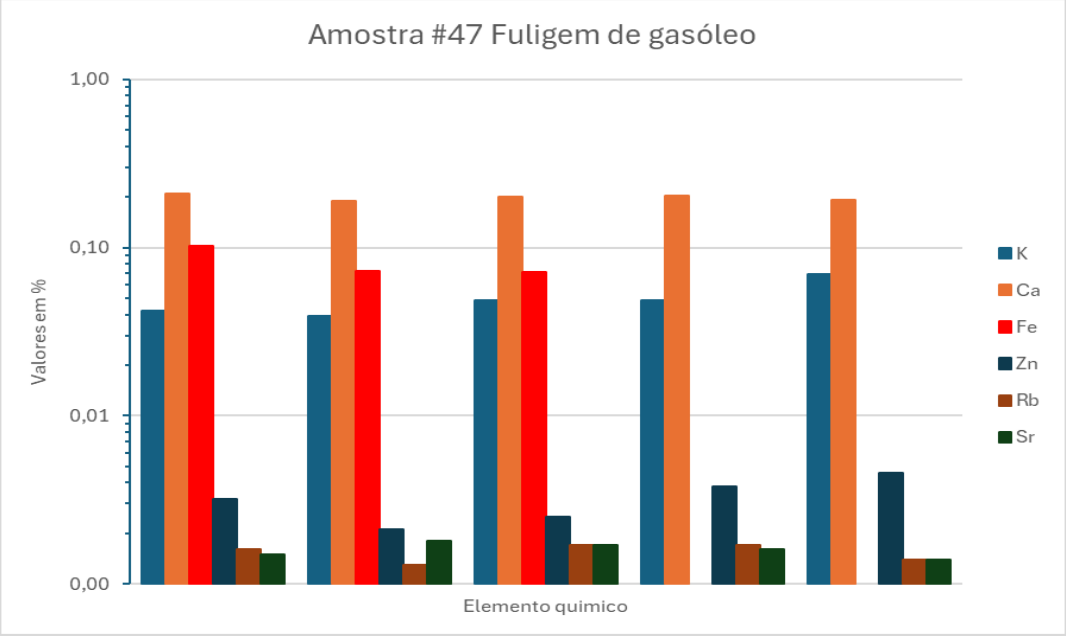


Figura 65- Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #47 de fuligem de gasóleo. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 25- Resultados de XRF da amostra #47 de fuligem de gasóleo. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0391	0.0695	0.010674	0.0483	483
Ca	0.1884	0.2093	0.007318	0.1999	1999
Fe	0.0714	0.1230	0.0216	0.0876	876
Zn	0.0021	0.0046	0.0009	0.0032	32
Rb	0.0013	0.0017	0.0002	0.0016	16
Sr	0.0014	0.0018	0.0001	0.0016	16

- Oficina de física (oficina de materiais do DFA-FCUP)

Os materiais provenientes da oficina de materiais do DFA provêm, tal como anteriromente mencionado, do desperdício de máquinas de corte especializado em ligas de aluminio e ferro, assim como uma máquina que opera em qualquer tipo de material.

O gráfico resultante da analise de XRF da amostra #48, rica em alumínio (Fig. 65), indica a presença de dez elementos quimicos, com teores variados. É possivel identificar que os dois elementos mais abundantes são cobre e ferro. Segundo a tabela 23 que compila a concentração dos elementos quimicos, o cobre é o elemento com a maior concentraçao, com valor médio de 1.5536% (15536 ppm). O teor mais baixo é de níquel, 0.0179% (179 ppm). O teor em ferro tem valor médio de 0.4771% (4771 ppm), e o valor oscila entre 0.3950% e 0.5232%.

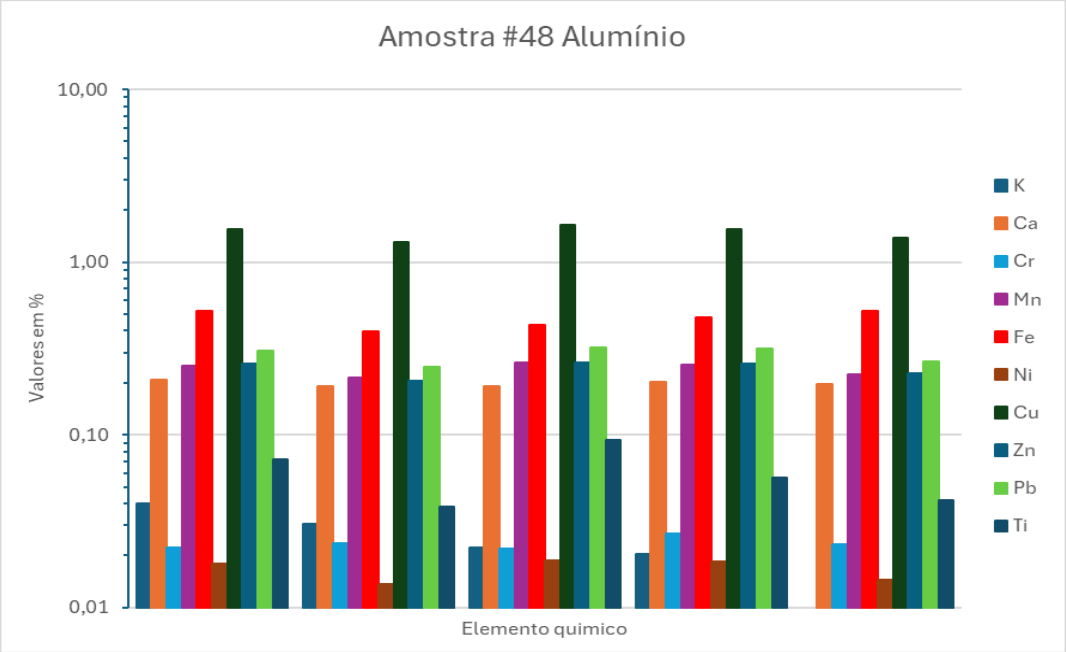


Figura 66 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #48 de amostra de Alumínio recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 26- Resultados de XRF da amostra #48 de alumino retirado de uma máquina de corte na DFA-FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0205	0.0402	0.007785	0.0263	263
Ca	0.1906	0.2094	0.006799	0.1975	1975
Ti	0.0381	0.0936	0.020452	0.0569	569
Cr	0.0218	0.0270	0.001836	0.0233	233
Mn	0.2153	0.2622	0.0184	0.2512	2512
Fe	0.3950	0.5232	0.0504	0.4771	4771
Ni	0.0137	0.0188	0.0022	0.0179	179
Cu	1.3143	1.6354	0.1217	1.5536	15536
Zn	0.2045	0.2615	0.022804	0.2580	2580
Pb	0.2477	0.3185	0.0285	0.30670	3067

Na amostra #49 de ferro foram identificados dezoito elementos químicos através da análise de XRF. O gráfico abaixo (Fig. 66) evidencia um pico claro no ferro, cujo teor médio é de 34.8772% (348772 ppm), e o valor máximo e mínimo registado são de 42.1764% e 33.1879%, respetivamente. O teor mínimo registado nesta amostra corresponde ao estrôncio e é de 0.0048% (48 ppm), assim como se verifica na tabela 24.

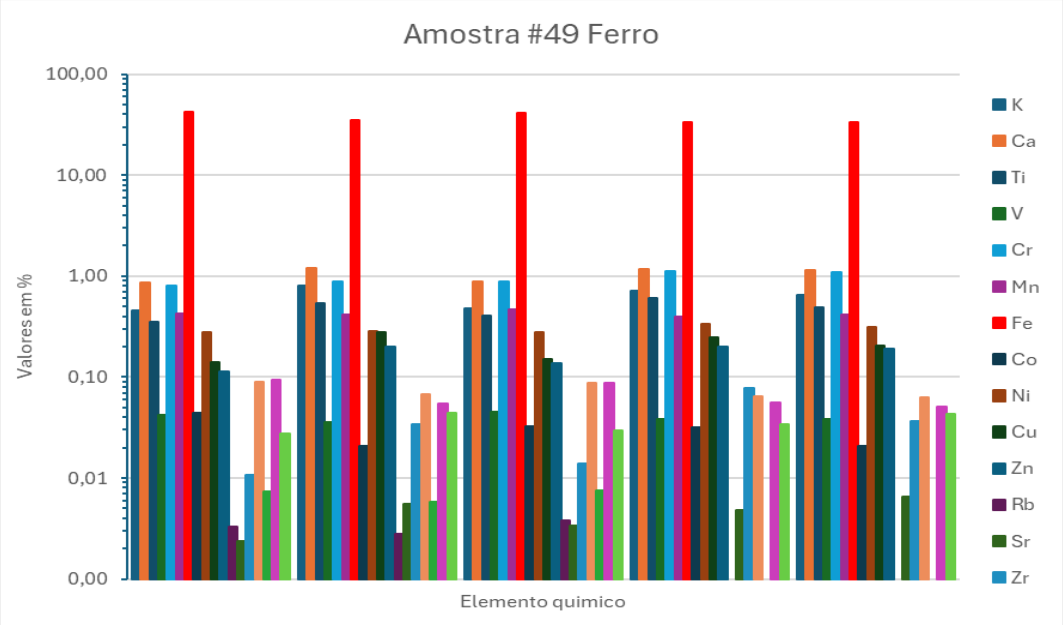


Figura 67 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #49 de amostra de Ferro recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 27- Resultados de XRF da amostra #49 de ferro retirado de uma máquina de corte na DFA- FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.4555	0.8055	0.137137	0.6473	6473
Ca	0.8602	1.1942	0.146186	1.1447	11447
Ti	0.3500	0.5995	0.089820	0.4929	4929
V	0.0360	0.0451	0.003268	0.0384	384
Cr	0.8128	1.1239	0.125853	0.8914	8914
Mn	0.3959	0.4650	0.0231	0.4153	4153
Fe	33.1879	42.1764	3.9105	34.8772	348772
Co	0.0206	0.0441	0.0087	0.0318	318
Ni	0.2752	0.3341	0.0240	0.2823	2823
Cu	0.1418	0.2800	0.0535	0.2060	2060
Zn	0.1134	0.2012	0.036234	0.1911	1911
Rb	0.0028	0.0038	0.000377	0.0032	32
Sr	0.0024	0.0065	0.001477	0.0048	48
Zr	0.0108	0.0772	0.023728	0.0339	339
Mo	0.630	0.0895	0.011587	0.0676	676
Cd	0.0058	0.0076	0.0008	0.0073	73
W	0.0510	0.0941	0.0158	0.0562	562
Pb	0.0278	0.0447	0.0069	0.0344	344

O gráfico abaixo (Fig. 67) representa visualmente os valores obtidos pela análise de XRF da amostra #50 de ferro. Tal como na amostra anterior, o pico mais pronunciado corresponde ao ferro.

A tabela compila os valores de XRF (tabela 25), evidencia que o ferro é o elemento com maior contributo na amostra, com teor máximo de 43.8190%, enquanto o elemento com menor contributo é o cadmio, 0.0073% (73 ppm). O teor mínimo de ferro detetado é de 40.2727%, e o valor médio registado é de 40.9135% (409135 ppm).

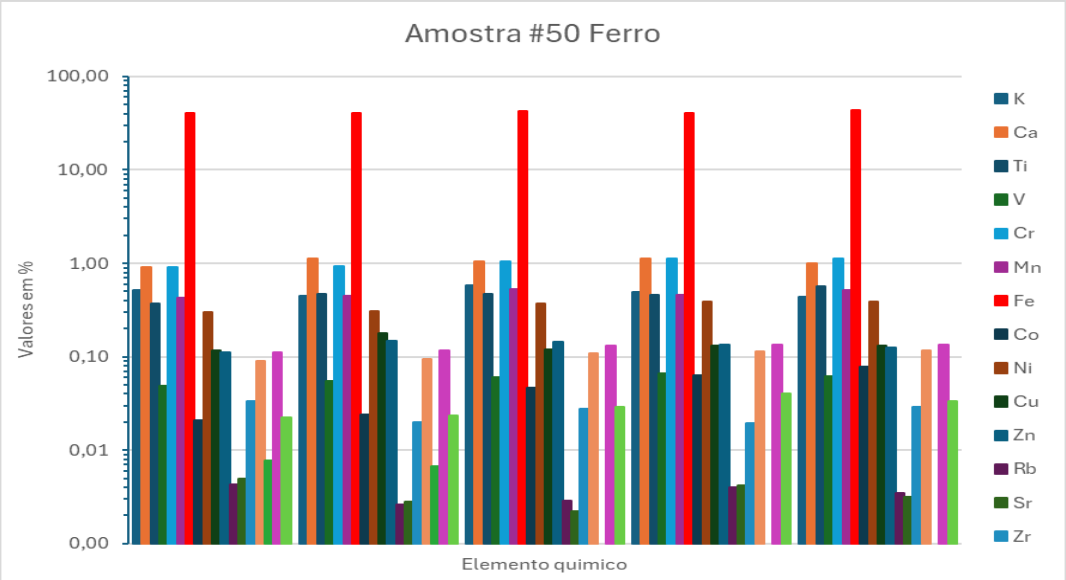


Figura 68 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #50 de amostra de ferro recolhido na DFA- FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 28- Resultados de XRF da amostra #50 de ferro retirado de uma máquina de corte na DFA-FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.4392	0.5780	0.050892	0.4986	4986
Ca	0.9144	1.1391	0.081802	1.0485	10485
Ti	0.3752	0.5701	0.061891	0.4654	4654
V	0.0493	0.0663	0.005990	0.0606	606
Cr	0.9050	1.1321	0.093025	1.0492	10492
Mn	0.4234	0.5262	0.0389	0.4621	4621
Fe	40.2727	43.8190	1.4174	40.9135	409135
Co	0.0207	0.0777	0.0220	0.0466	466
Ni	0.2976	0.3895	0.0397	0.3695	3695
Cu	0.1164	0.1788	0.0233	0.1314	1314
Zn	0.1121	0.1483	0.012984	0.1332	1332
Rb	0.0026	0.0043	0.000641	0.0035	35
Sr	0.0022	0.0050	0.001001	0.0032	32
Zr	0.0195	0.0338	0.005515	0.0280	280
Mo	0.0898	0.1161	0.010381	0.1099	1099
Cd	0.0068	0.0078	0.0005	0.0073	73
W	0.1120	0.1346	0.0094	0.1316	1316
Pb	0.0223	0.0402	0.0066	0.0291	291

Na amostra #51 mistura (Fig. 68) é evidenciada a presença de treze elementos detetáveis pelo equipamento. Destacam-se três picos bem definidos correspondentes ao cobre, ferro e crómio.

Segundo a tabela 26, que compila os dados obtidos e tratados, o teor mais elevado é o de cobre, com valor médio de 16.3721% (163721 ppm) enquanto o teor mais baixo detetado é de molibdénio, com 0.0115% (115 ppm). O teor médio em ferro é de 4.2291% (42291 ppm), sendo os teores mínimo e máximo entre 3.1679% e 5.2652%.

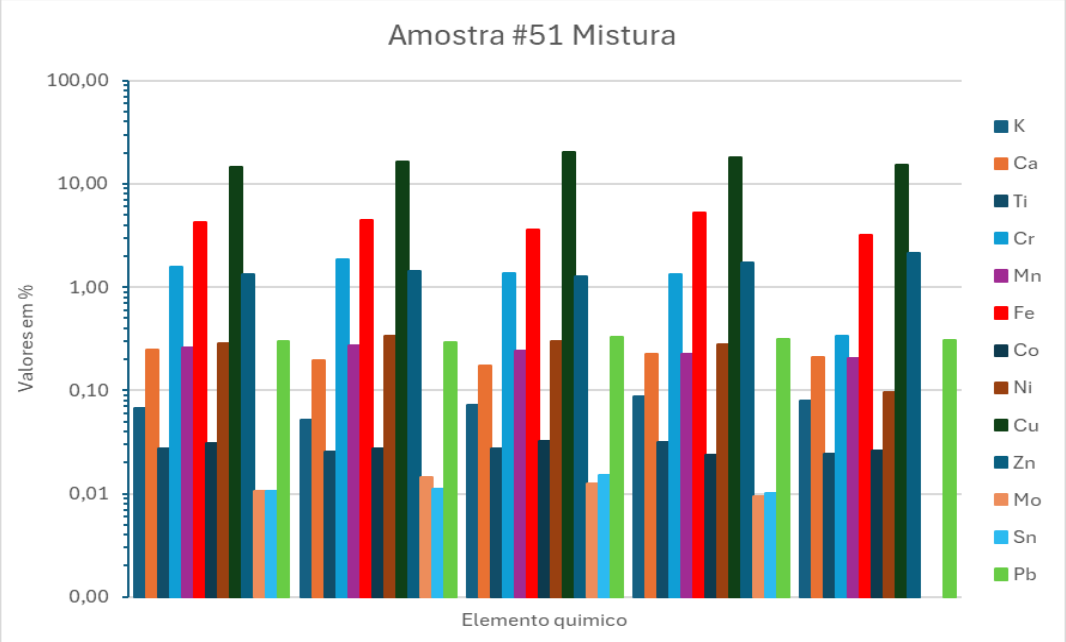


Figura 69 - Gráfico respetivo aos elementos presentes na amostra #51 de amostra de mistura de materia recolhido na DFA-FCUP. O eixo do y exprime o valor em % e o x apresenta o elemento quimico. O Ferro está marcado a vermelho.

Tabela 29- Resultados de XRF da amostra #48 de mistura de materiais retirado de uma máquina de corte na oficina de física da FCUP. Em que se sublinham os valores máximos e mínimos em percentagem em ferro (a amarelo) valor mais alto registado (a vermelho) e o valor mais baixo registado (a verde). σ – desvio padrão expresso em percentagem; μ- média expressa em percentagem e ppm.

	Min. (%)	Max. (%)	σ (%)	μ (%)	μ (ppm)
K	0.0519	0.0864	0.011618	0.0725	725
Ca	0.1732	0.2470	0.025191	0.2120	2120
Ti	0.0245	0.0316	0.002417	0.0273	273
Cr	0.3342	1.8665	0.517161	1.3804	13804
Mn	0.2060	0.2755	0.0251	0.2426	2426
Fe	3.1679	5.2652	0.72	4.2291	42291
Co	0.0236	0.0324	0.0032	0.0201	271
Ni	0.0956	0.3364	0.0839	0.2874	2874
Cu	14.7458	20.2947	2.0107	16.3721	163721
Zn	1.2809	2.1549	0.322313	1.4420	14420
Mo	0.0094	0.0145	0.001925	0.0115	115
Sn	0.0101	0.0150	0.0019	0.0108	108
Pb	0.2959	0.3284	0.0120	0.3036	3036

3.4. Resultados dos estudos magnéticos

3.4.1. Suscetibilidade magnética (χ)

- Tabaco (cigarros e cigarrilhas)

A suscetibilidade magnética (χ) das amostras de cigarro revela-se muito homogénea. A amostra de cigarrilha apresenta uma suscetibilidade significativamente inferior quando comparada às restantes (tabela 28).

Tabela 30- Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de cigarro e cigarrilha medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x 10^{-8} m^3/kg)
#1 cigarro	3.317
#2 cigarro	3.495
#3 cigarro	3.771
#4 cigarro	4.149
#5 cigarro	3.964
#6 cigarro	3.979
#7 cigarrilha	0.136

O valor médio das medições de χ situa-se em torno dos 3.259 x 10^{-8} m^3/kg. O valor mínimo corresponde à amostra de cigarrilha, enquanto o valor máximo foi registado numa medição efetuada num cigarro (tabela 29).

Tabela 31- Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de cigarro.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	4.149
Mínimo	3.317
Média	3.779
Desvio Padrão	0.290

A distribuição de valores de χ é homogénea nas medições realizadas no cigarro. No entanto, o valor da cigarrilha é significativamente inferior às medições do cigarro (Fig. 70).

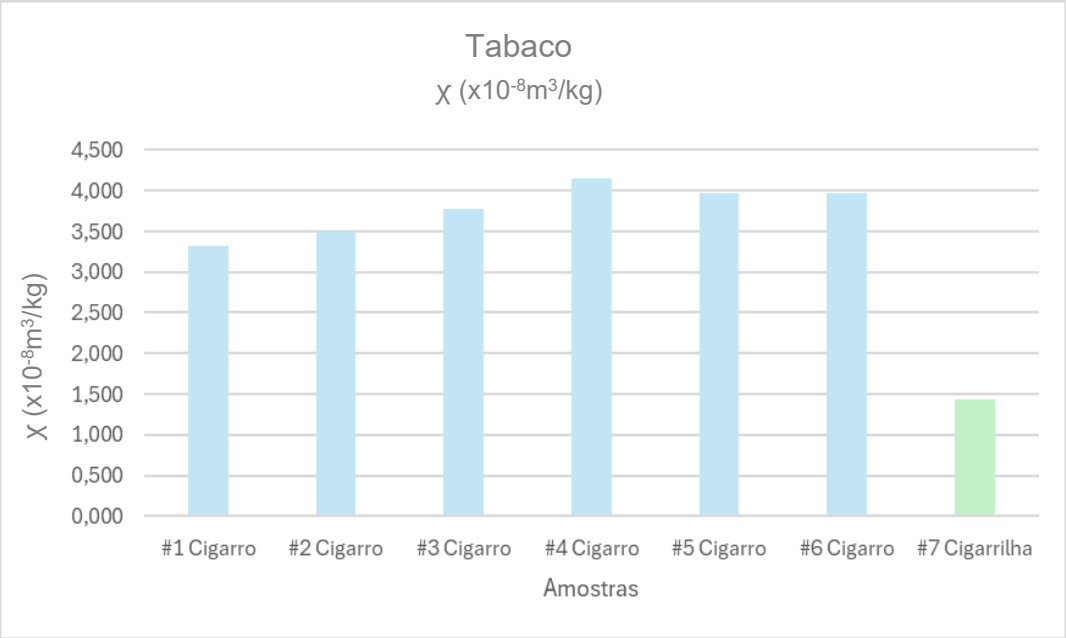


Figura 70 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tabaco, cigarro (a azul) e cigarrilha (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores em x 10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Cinzas de cigarro e cigarrilha

No que diz respeito a este material, das amostras recolhidas e medidas foi possível verificar que as cinzas de cigarro têm uma suscetibilidade magnética superior - mais do que o dobro - à das cigarrilhas (Fig. 71).

Tabela 32 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de cinza de cigarro e cigarrilha medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x10^{-8} m^3/kg)
#8 Cinza cigarro	294.900
#9 Cinza cigarro	103.947
#10 Cinza cigarrilha	138.814

Assim, tal como acontece para o tabaco do cigarro e da cigarrilha, também o valor mínimo corresponde a uma medição de cinzas de cigarrilha, enquanto o valor máximo refere-se a uma medição em cinzas de cigarro (tabela 31).

Tabela 33 - Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de cinzas de cigarro e cigarrilha.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	294.900
Mínimo	103.947
Média	179.220
Desvio Padrão	83.027

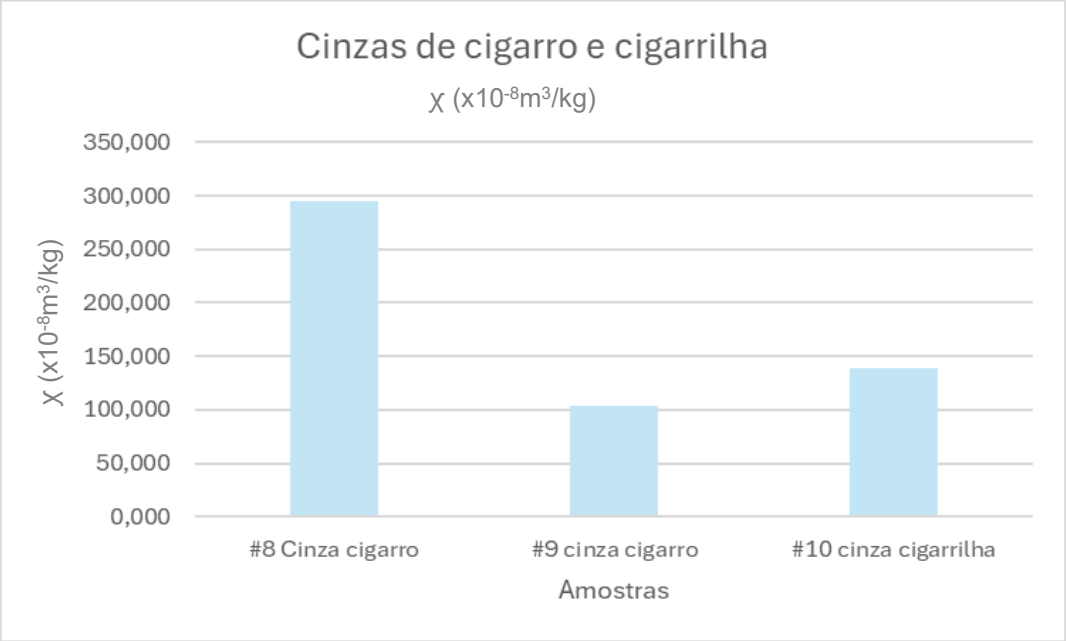


Figura 71 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de cinza tabaco. O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Filtros de cigarro

Os valores registados para este material, separados entre filtros usados e não usados (tabela 32 e 33), indicam que os filtros usados apresentam valores de suscetibilidade magnética negativa ao contrário dos filtros usados que apresentam valores positivos (Fig. 72). Nos filtros usados, o valor mínimo registado foi de 1.393x10^{-8} m^3/kg, o valor máximo é 1.773x10^{-8} m^3/kg com uma média de 1.583x10^{-8} m^3/kg (tabela 34). No que diz respeito a filtros usados, o valor mínimo registado foi de -0.655 x10^{-8} m^3/kg e o valor máximo de -0.632 x10^{-8} m^3/kg, com uma média de -0.643 x10^{-8} m^3/kg (tabela 35).

Tabela 34 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de filtros usados de cigarro, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x10^{-8} m^3/kg)
#13 Filtro cigarro	1.393
#14 Filtro cigarro	1.773
#15 Filtro cigarro	0.56
#16 Filtro cigarro	0.2119
#17 Filtro cigarro	1.6667
#18 Filtro cigarro	0.0392
#19 Filtro cigarro	0.0313

Tabela 35 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de filtros sem uso de cigarro, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x10^{-8} m^3/kg)
#20 Filtro s/uso	-0.6552
#21 Filtro s/uso	-0.6316

Tabela 36 - Valor máximo, mínimo, médio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras filtros usados de cigarro.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	1.773
Mínimo	0.0313
Média	0.811
Desvio Padrão	0.719

Tabela 37 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de filtros sem uso de cigarro.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	-0.632
Mínimo	-0.655
Média	-0.643
Desvio Padrão	0.012

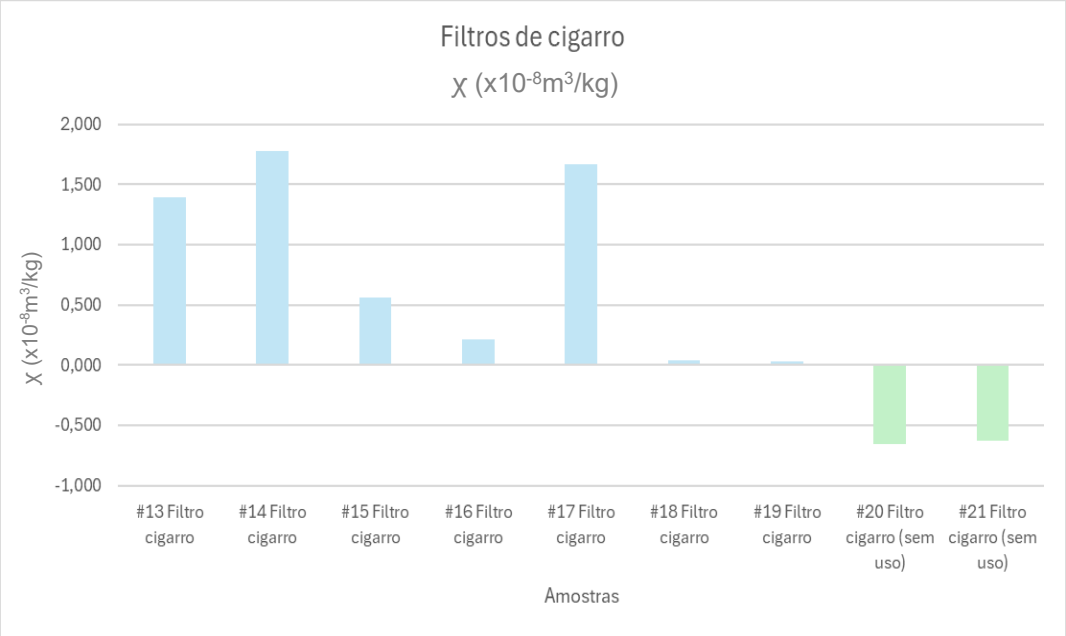


Figura 72 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de filtro de cigarro, filtros usados (a azul) e não usados (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Pó de garagem

Estes valores recolhidos (tabela 36) são positivos e relativamente elevados. O valor máximo registado foi de 514.238 x10^{-8} m^3/kg, o valor mínimo de 109.793 x10^{-8} m^3/kg, com média de 253.216 x10^{-8} m^3/kg (tabela 37).

Tabela 38 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de pó de garagem, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x10^{-8} m^3/kg)
#22 Pó garagem	514.238
#23 Pó garagem	135.617
#24 Pó garagem	109.793

Tabela 39 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de pó de garagem.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	514.238
Mínimo	109.793
Média	253.216
Desvio Padrão	184.871

Analisando os dados, foi possível verificar que uma das medições é significativamente superior às demais, que apresentam valores bastante homogéneas (Fig. 73). Isso indica uma maior quantidade de partículas magnéticas nessa amostra, embora todas as medições demonstrem comportamento ferromagnético.

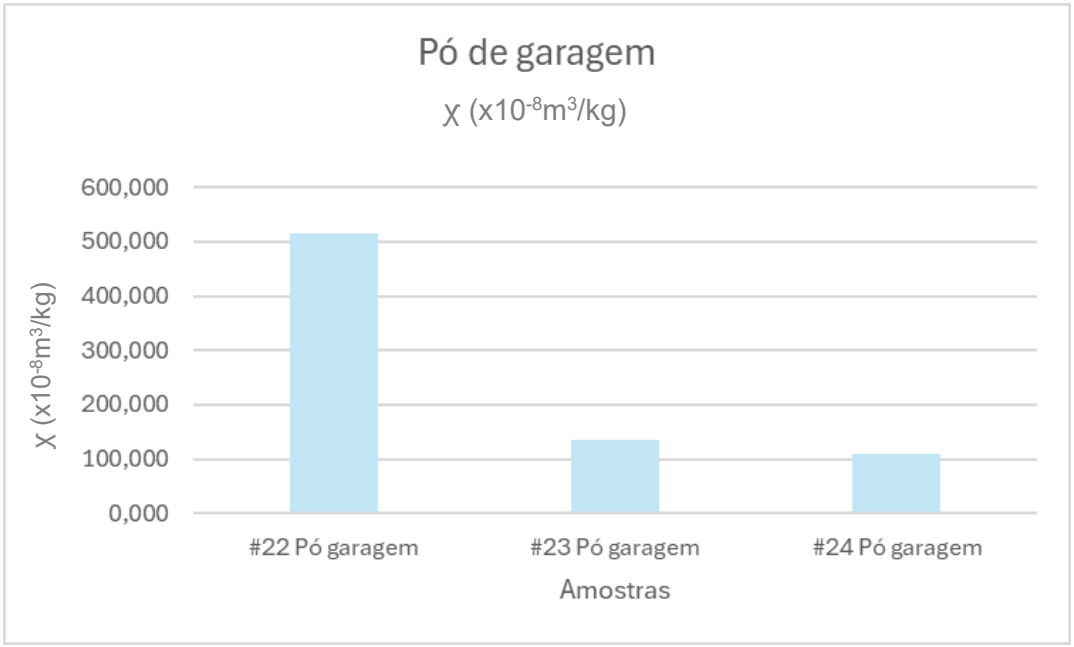


Figura 73 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras pó de garagem. O eixo do y indica o valor de χcom valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Tintas de cabelo

Segundo os valores registados (tabela 38), estes materiais apresentam uma resposta magnética fraca, além de serem repelidos pelo campo magnético externo, não retém a magnetização quando esse campo deixa de atuar. Todas as amostras, excluindo a última, que está no estado sólido, encontram-se no estado líquido.

O valor máximo registado foi para o oxidante - ativador em pó da tinta para o cabelo -, com valor -0.695 $x10^{-8}$ m^3/kg. No entanto, a tinta com maior valor apresentou -1.026$x10^{-8}$ m^3/kg, enquanto o valor mínimo foi -1.212$x10^{-8}$ m^3/kg, resultando numa média desta amostragem -1.123$x10^{-8}$ m^3/kg - excluindo o valor do oxidante - (tabela 39).

Embora a distribuição destas amostras seja relativamente uniforme, é possível observar uma diferença significativa entre o valor do oxidante e o valor das tintas, sendo o oxidante o menos representativo no histograma (Fig. 74).

Tabela 40 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de tintas de cabelo e oxidante, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ ($x10^{-8}$ m^3/kg)
#25 Tinta cabelo	-1.079
#26 Tinta cabelo	-1.026
#27 Tinta cabelo	-1.137
#28 Tinta cabelo	-1.096
#29 Tinta cabelo	-1.158
#30 Tinta cabelo	-1.181
#31 Tinta cabelo	-1.063
#32 Tinta cabelo	-1.096
#33 Tinta cabelo	-1.212
#34 Tinta cabelo	-1.180
#35 Tinta cabelo	-1.085
#36 Tinta cabelo	-1.167
#37 Oxidante	-0.695

Tabela 41 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de tintas de cabelo e oxidante.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	-0.695
Mínimo	-1.212
Média	-1.123
Desvio Padrão	0.055

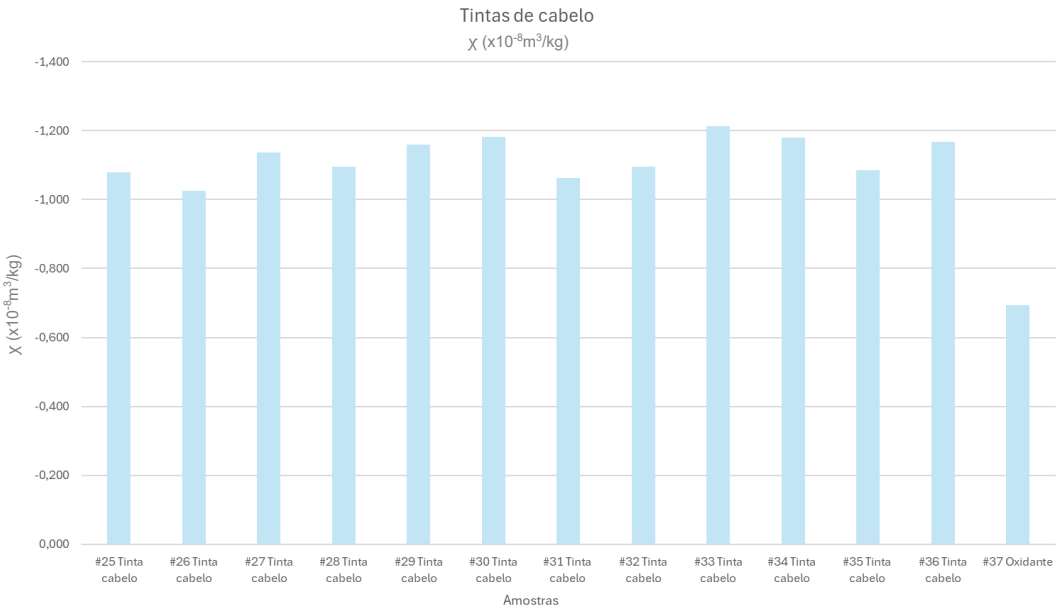


Figura 74 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tintas de cabelo e oxidante. O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Tintas industriais

As amostras de tinta foram divididas por cores, duas cinzentas (#38 e #39) e duas brancas (#40 e #41). Os valores de χ mais elevados correspondem às duas tintas cinzentas, por outro lado, os mais baixos referem-se às tintas brancas (tabela 40). O comportamento magnético destes materiais difere, com as tintas brancas apresentando valores negativos, e as tintas cinzentas exibindo valores ligeiramente positivos. A distribuição dos elementos não é homogénea (Fig. 75). O valor máximo é 0.136 x10^{-8} m^3/kg, o mínimo é -0.320x10^{-8} m^3/Kg e a média é -0.107x10^{-8} m^3/kg (tabela 41).

Tabela 42 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de tintas de parede, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ (x10^{-8} m^3/kg)
#38 Tinta parede	0.136
#39 Tinta parede	0.047
#40 Tinta parede	-0.292
#41 Tinta parede	-0.320

Tabela 43 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de tintas de parede.

	χ (x10^{-8} m^3/kg)
Máximo	0.136
Mínimo	-0.320
Média	-0.107
Desvio Padrão	0.202

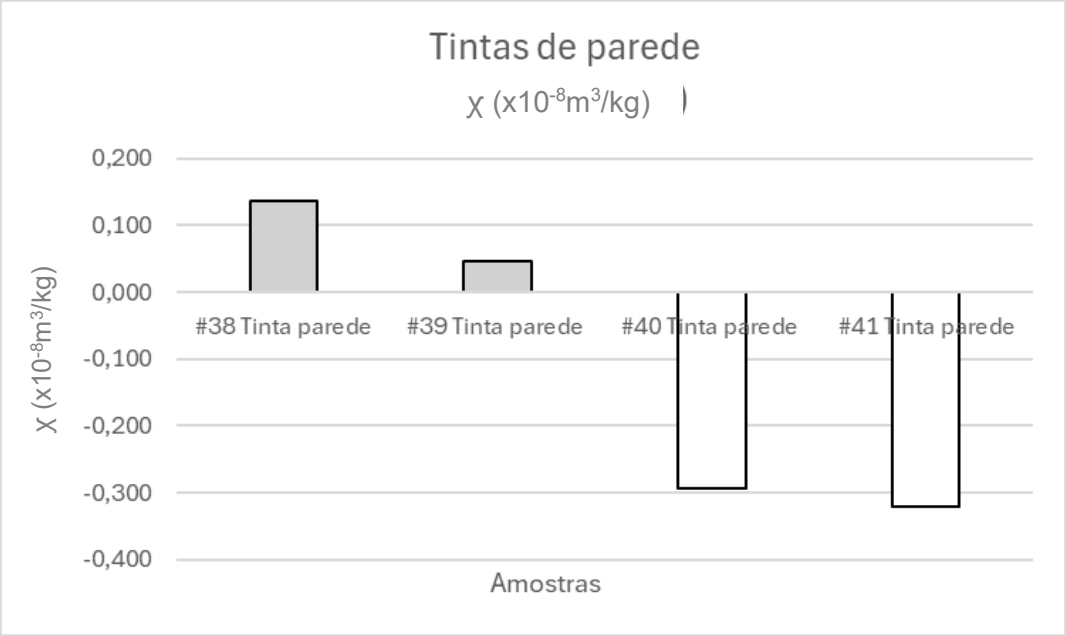


Figura 75 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de tintas de parede, duas cinzentas (a cinzento) e duas brancas (a branco). O eixo do y indica o valor de χcom valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Fuligem de escape

Estes materiais são divididos em fuligem de gasolina e fuligem de gasóleo. Ambas apresentam valores de suscetibilidade elevados (tabela 42), no entanto, observa-se que os valores referentes à fuligem de gasolina são inferiores aos valores da fuligem de gasóleo (Fig. 76). O valor máximo registado é de 35.775×10^{-8} m^3/kg e corresponde à fuligem de gasóleo, o valor mínimo é de 7.168×10^{-8} m^3/kg e diz respeito a uma medição de fuligem de gasolina, o valor médio das medições é 16.566×10^{-8} m^3/kg (tabela 43).

Tabela 44 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras de fuligem de gasolina e de gasóleo, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/kg. O valor máximo (a vermelho) e mínimo (a verde) estão sublinhados na tabela.

Amostra	χ ($x10^{-8}$ m^3/kg)
#42 Fuligem gasolina	12.411
#43 Fuligem gasolina	7.168
#44 Fuligem gasolina	11.729
#45 Fuligem gasóleo	35.775
#46 Fuligem gasóleo	20.259
#47 Fuligem gasóleo	12.055

Tabela 45 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras de fuligem de gasóleo e de gasolina.

	χ ($x10^{-8}$ m^3/kg)
Máximo	35.775
Mínimo	7.168
Média	16.566
Desvio Padrão	9.146

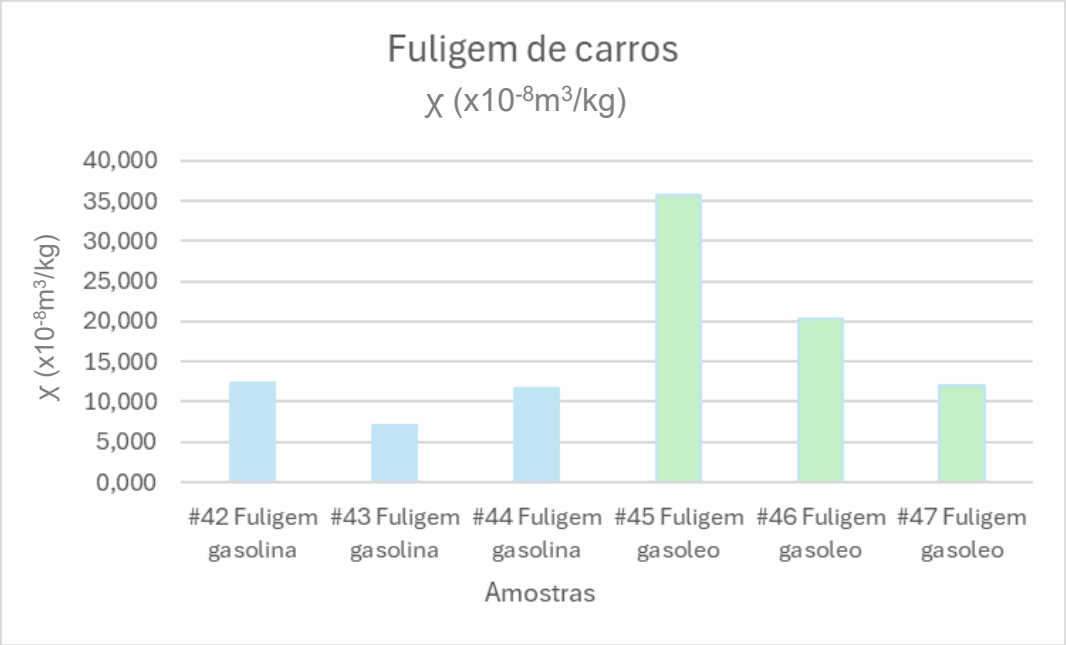


Figura 76 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de fuligem de carros, fuligem de gasolina (a azul) e fuligem de gasóleo (a verde). O eixo do y indica o valor de χ com valores nas casas dos $x10^{-8}$ m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

- Oficina de física

Os valores registados para estas amostras indicam suscetibilidades magnéticas elevadas em todos os casos (tabela 44). Observa-se uma ampla variação entre os valores máximo e mínimo, conforme ilustrado no histograma (Fig. 77). O valor máximo, diz respeito a uma amostra de ferro, é $54979.594x10^{-8}$ m^3/Kg e o valor mínimo, que corresponde a uma amostra de mistura de vários materiais, é $138.814x10^{-8}$ m^3/Kg, o valor médio da amostragem é de $22267.111x10^{-8}$ m^3/Kg (tabela 45).

Tabela 46 - Resultados da Suscetibilidade magnética (χ), calculada com a massa, das amostras da oficina de física, medida a temperatura ambiente. Os valores estão expressos em m^3/Kg.

Amostra	χ ($x10^{-8}$ m^3/Kg)
#44 Alumínio (oficina)	5137.137
#45 Ferro (oficina)	54979.594
#46 Ferro (oficina)	28812.900
#47 Mistura (oficina)	138.814

Tabela 47 - Valor máximo, mínimo, medio e desvio padrão de suscetibilidade magnética (χ) das amostras da oficina de física.

	χ (x10^{-8} m^3/Kg)
Máximo	54979.594
Mínimo	138.814
Média	22267.111
Desvio Padrão	21771.836

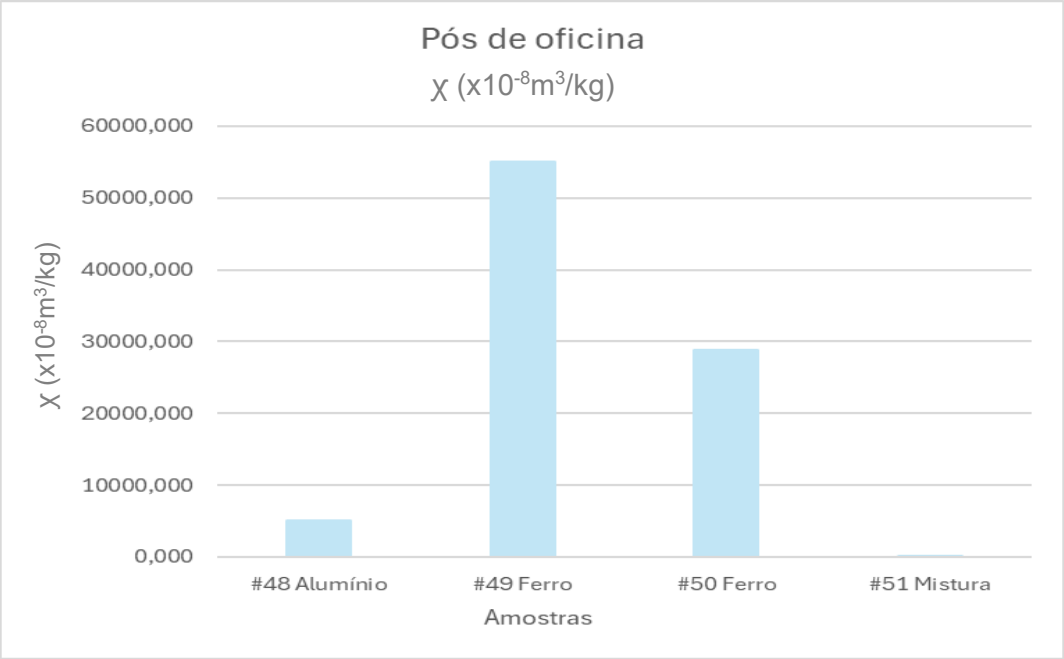


Figura 77 - Gráfico χ (Suscetibilidade magnética) de todas as amostras de pó de oficina. O eixo do y indica o valor de k com valores nas casas dos x10^{-8} m^3/kg. O eixo do x é respetivo às amostras.

3.4.2. Magnetização remanescente isotérmica

- Tabaco

A curva MRI (Magnetização Remanescente Isotérmica) da amostra #4 cigarro, normalizada pela massa do material (Fig 78A), apresenta um comportamento que indica que o material atingiu a saturação magnética. Aplicando a técnica “Max UnMix” (Maxbauer et al. 2016), foi possível obter um ajuste na curva de saturação (Fig. 78B), que revela a contribuição de duas componentes magnéticas.

De acordo com Robertson & France, 1994, com base nos valores obtidos (tabela 47), há contribuição de duas componentes magnéticas: a magnetite (Fe_3O_4), como componente principal, e a goethite (FeO(OH)), como componente secundária. À medida que a intensidade do campo magnético aumenta, o valor de MRI de saturação (MRIS) da amostra em estudo é de $3.80x10^{-2}$ A/m e de $1.00x10^{-1}$ A/m, correspondente à magnetite à goethite, respetivamente. Estes resultados evidenciam a predominância das duas fases magnéticas do material.

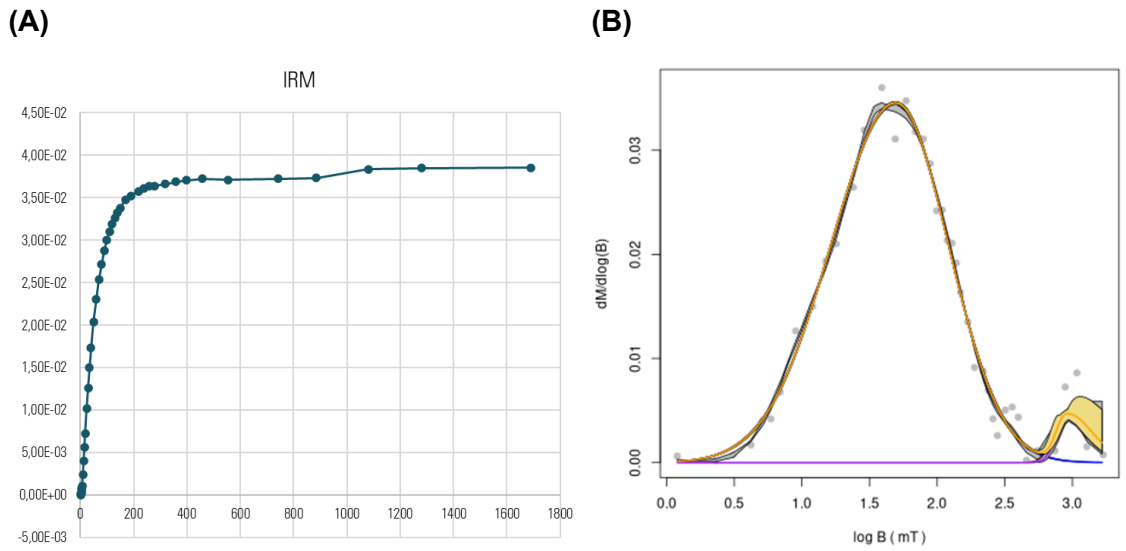


Figura 78 – (A) Curva SIRM respetiva à amostra #6 de tabaco não queimado; (B) Curva obtida atraves da tecnina "Max UnMix".

Tabela 48 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização remanescente isoterma saturação, em A/m), $\log(B_1/_2)$ (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT).

Componente	**S-Ratio**	**Contribuição (%)**	**SIRM (A/m)**	**Log($B_{1/2}$)**	**$B_{1/2}$ (mT)**	**DP (mT)**
1	0.934	97.4	$3.80x10^{-2}$	1.63	42.7	0.43
2		2.6	$1.00x10^{-1}$	3.10	1258.9	0.20

- Cinzas

A curva de MRI da amostra #11 cinzas de cigarro foi normalizada pela massa do material (Fig. 79A) e apresenta um comportamento característico de que o material

atinge a saturação magnética. Utilizando a técnica “Max UnMix” (Maxbauer et al. 2016) é possível realizar um ajuste da curva de saturação (Fig. 79B), e assim identificar e quantificar a contribuição das componentes magnéticas dominantes.

De acordo com a bibliografia (Robertson & France, 1994) e com os valores apresentados na tabela 46, a única componente magnética detetada é a magnetite (Fe_3O_4). À medida que a intensidade do campo magnético aumenta, o valor de MRIS da amostra em estudo é de 1.51 A/m, confirmando que o material atingiu o limite de magnetização. Este comportamento reforça a presença de fases magnéticas dominantes e evidencia a capacidade do material responder ao campo magnético aplicado.

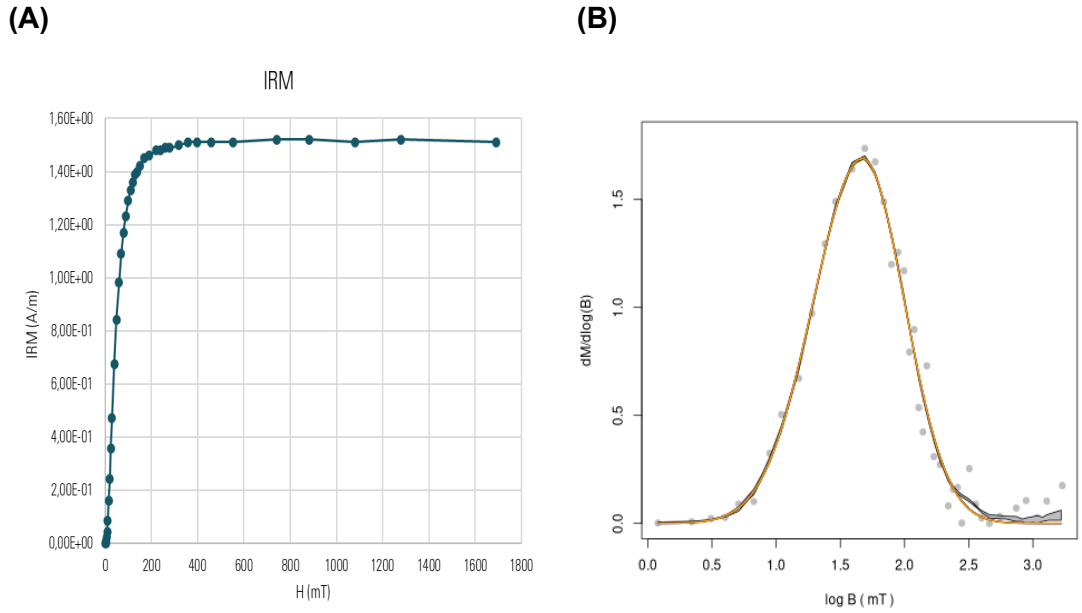


Figura 79 – (A) Curva MRI respetiva à amostra #13 de cinza; (B) Curva obtida atraves da tecnina “Max UnMix”.

Tabela 49 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização remanescente isoterma saturação, em A/m), log($B_1/_2$) (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT).

Componente	S-Ratio	Contribuição (%)	SIRM (A/m)	Log($B_{1/2}$) (mT)	$B_{1/2}$ (mT)	DP (mT)
1	0.986	100	1.51	1.62	41.7	0.35

- Filtros de cigarro

A curva MRI desta amostra #13 filtro usado (Fig. 80A), apresenta um comportamento que indica o valor de MRIS em torno de 3.20x10-2 A/m. Utilizando a técnica “Max unMix” (Maxbauer et al. 2016), foi possível realizar um ajuste á curva de saturação (Fig. 80B), o qual revela a contribuição de uma componente magnética, a magnetite (Fe_3O_4).

De acordo com Robertson & France, 1994, e de acordo com os valores obtidos (tabela 48), é possível identificar uma componente magnética, sendo esta magnetite ainda que de baixa coercividade.

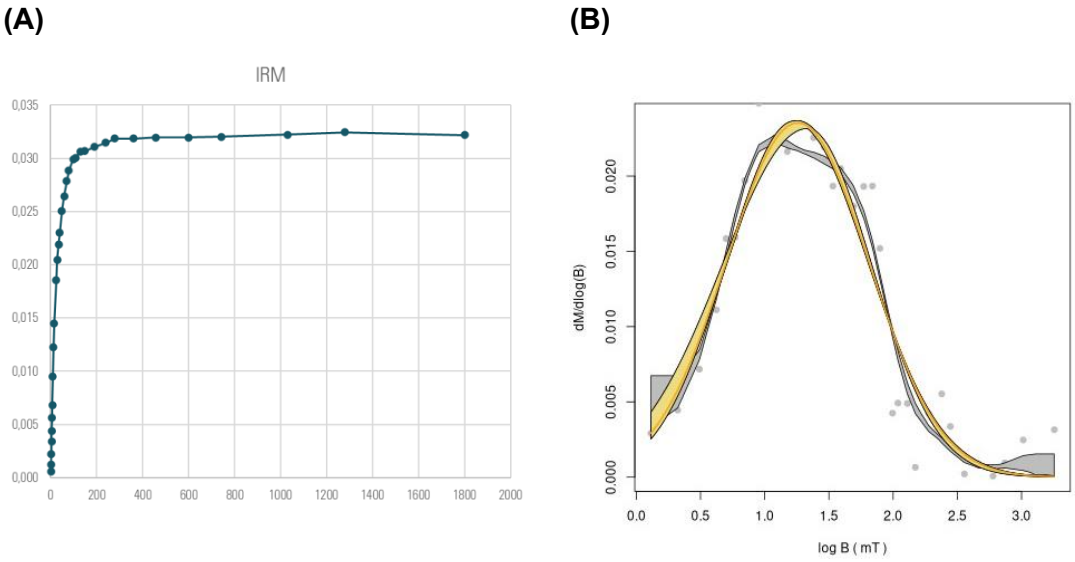


Figura 80 – (A) Curva SIRM respetiva à amostra #1 de filtros usados; (B) Curva obtida atraves da tecnina “Max UnMix”.

Tabela 50 – Resultados da análise de MRI (magnetização remanescente isotérmica) para a amostra de cinzas, com parâmetros extraídos da janela de desmagnetização. Os valores são apresentados para cada componente magnética identificada: *S*-ratio (parâmetro indicativo da proporção relativa de materiais de baixa coercividade e de materiais de alta coercividade), contribuição relativa (%), SIRM (magnetização remanescente isoterma saturação, em A/m), log($B_1/_2$) (campo de meia remanência, em mT), $B_1/_2$ (mT), e DP (parâmetro de dispersão, em mT).

Componente	S-Ratio	Contribuição (%)	SIRM (A/m)	Log($B_{1/2}$) (mT)	$B_{1/2}$ (mT)	DP (mT)
1	0.988	68.8	$2.20x10^{-2}$	1.25	17.8	0.52

3.4.3. Curvas termomagnéticas

Todas as curvas termomagnéticas obtidas apresentam valores de suscetibilidade negativa, no entanto esta suscetibilidade refere-se à suscetibilidade total (Kt), e não são corrigidos pelo volume ou massa. Estes valores são, portanto, bastante diferentes dos valores suscetibilidade magnética medidos anteriormente, onde os valores são corrigidos para o volume ou massa do espécime. Esta observação é válida para todas as curvas termomagnéticas aqui representadas.

- Tabaco

Na curva termomagnética da amostra #4 de cigarro (Fig. 81) embora não se observe, na curva de aquecimento, uma queda acentuada aos 580ºC, há uma leve inflexão na curva, indicando a presença de magnetite na amostra.

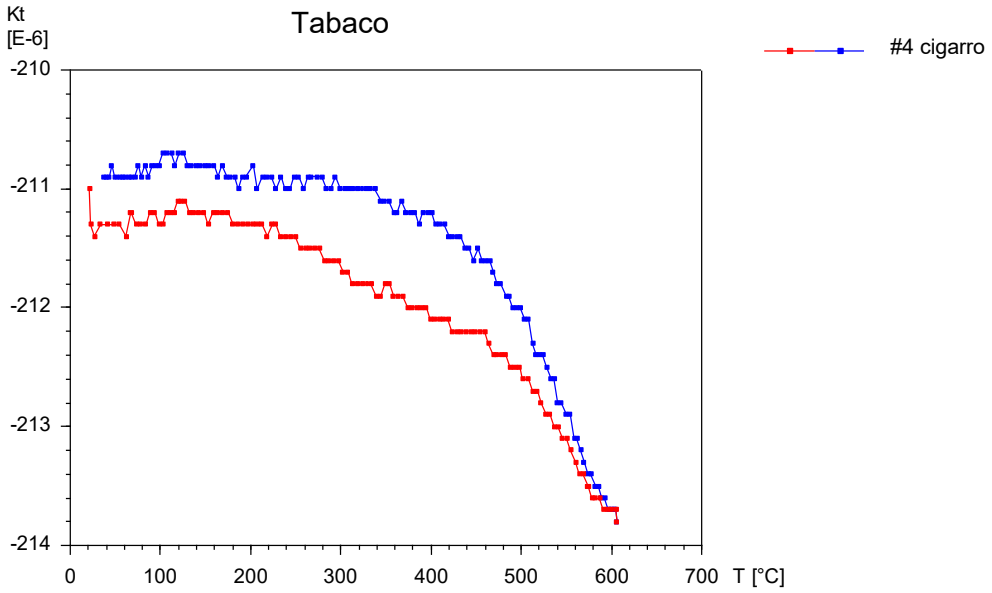


Figura 81 – Curva termomagnética da amostra #4 de tabaco.

- Cinzas de cigarro

A curva termomagnética da amostra #8 (Fig. 82) apresenta uma leve inflexão na curva por volta dos 580ºC, sugerindo a presença de magnetite, embora possivelmente em baixa concentração ou dispersa numa matriz diamagnética.

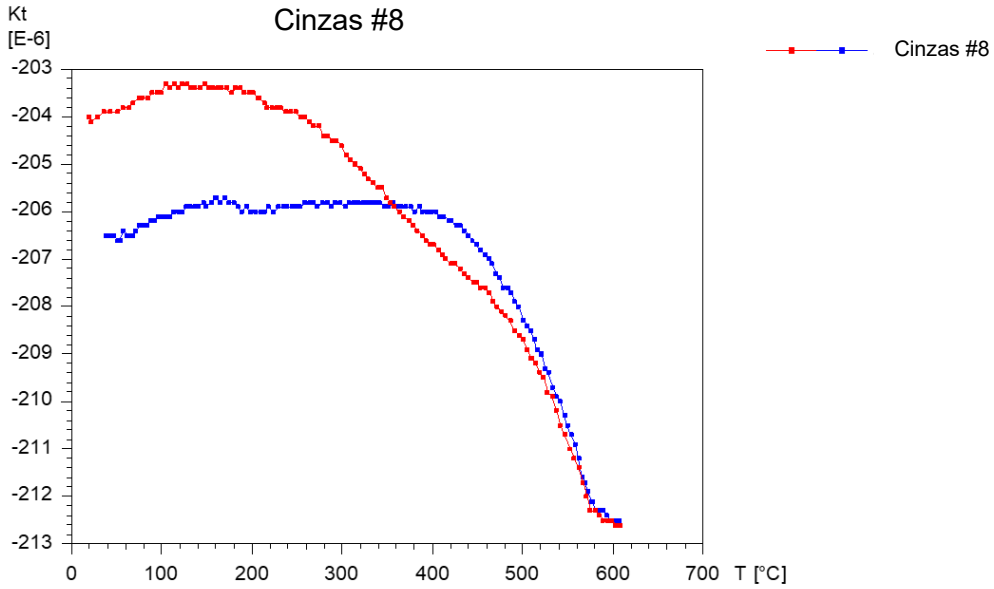


Figura 82 – Curva termomagnética da amostra #8 de cinzas de tabaco.

A curva termomagnética da amostra #11 cinzas (Fig. 83) apresenta uma tendência decrescente com o aumento da temperatura, com uma queda leve observada aos 580ºC, indicando a presença magnetite na amostra. A queda na curva termomagnética na temperatura de Curie da magnetite (580ºC) evidencia o comportamento magnético característico desse mineral. Portanto, há confirmação da presença de magnetite na amostra.

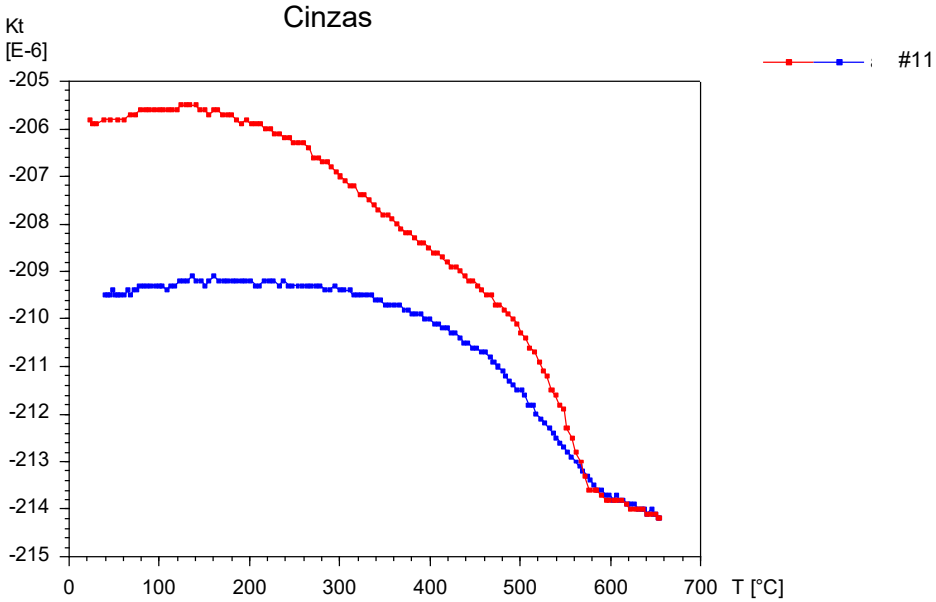


Figura 83 – Curva termomagnética da amostra #11 de cinzas de tabaco.

A curva de aquecimento da amostra #12 cinzas (Fig. 84) foi registada até ao aquecimento de 686ºC e posteriormente retorna à temperatura inicial (temperatura ambiente), a amostra tem massa de 0.098 g. Ela indica um início de decréscimo de suscetibilidade magnética a partir dos 200ºC, com uma queda característica em torno dos 580ºC, típico da magnetite. Contudo, a forma da curva sugere que a magnetite presente não é pura, indicando a presença de titanomagnetite ($Fe^{2+}(Fe^{3+},Ti)_2O_4$), uma vez que, a presença deste mineral é caracterizada por uma temperatura de Curie inferior 580ºC (Carvallo et al., 2004).

Além disso, observa-se outra queda, na curva de aquecimento, entre os 670ºC e os 680ºC, indicando a presença de um segundo mineral magnético de menor suscetibilidade, provavelmente hematite (Fe_2O_3).

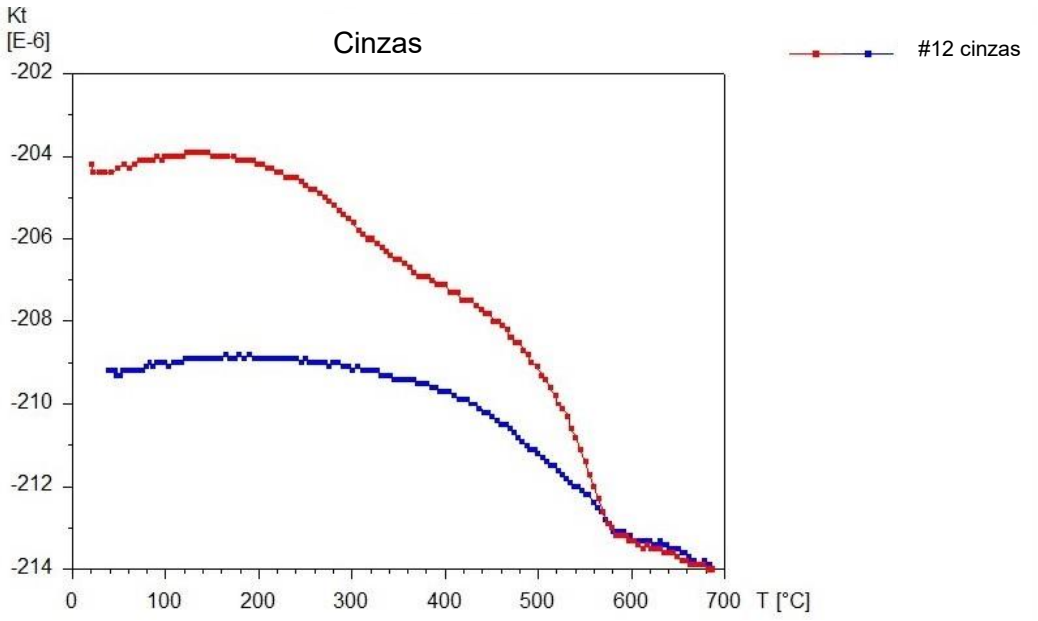


Figura 84 – Curva termomagnética da amostra #12 de cinzas de tabaco.

4. Discussão

- **Tabaco (cigarro e cigarrilha)**

A avaliação ótica revelou diferenças significativas entre as duas categorias de tabaco analisadas. Nos cigarros, foram identificadas partículas de ferro com morfologias distintas — algumas arredondadas, outras angulosas — todas com dimensões inferiores a 1 μm. Por outro lado, na cigarrilha foi detetada apenas uma partícula de ferro, de tamanho superior a 200 μm.

As análises de XRF corroboraram a presença de ferro em todas as amostras analisadas, sendo este o terceiro elemento mais abundante em termos de concentração relativa. Este dado confirma a presença de ferro nos produtos de tabaco, independentemente se é usado para fazer cigarro ou cigarrilha

A suscetibilidade magnética revelou um comportamento paramagnético em todas as amostras, indicando a presença de compostos de ferro, mas em quantidades moderadas. Este resultado é coerente com a deteção de compostos de ferro que não apresentam propriedades ferromagnéticas, como é o caso da goethite.

As análises de MRI demonstraram a existência de duas componentes magnéticas nas amostras de tabaco: magnetite (Fe_3O_4) e goethite (FeO(OH)). A presença destas fases confirma que o ferro se encontra não apenas como elemento de elevada importância, mas também sob a forma de óxidos/hidróxidos com propriedades magnéticas com diferente coercividade.

Os resultados de SM (χ) e MRI estão dentro dos resultados registados e obtidos em estudos prévios neste tipo de materiais (Chaparro et al. 2024).

As curvas termomagnéticas (K/T) fornecem evidências adicionais da composição e transformação mineralógica do material. A queda observada a cerca de 580 °C (temperatura de Curie) é característica da transição de fase da magnetite, ainda que com intensidade reduzida, como demonstrado pela suavidade da curva — um reflexo da baixa suscetibilidade magnética global do tabaco. Por vezes pode ocorrer formação de magnetite durante a combustão, confirmada pela da curva de arrefecimento se sobrepor à de aquecimento, fenómeno indicativo de transformações termoquímicas dentro do porta amostras. Este processo pode ser atribuído à combustão do tabaco, durante a qual a goethite perde o grupo hidroxilo e se transforma em magnetite, através de processos químicos e térmicos (Usman net al, 2013).

- **Cinzas**

As cinzas, do ponto de vista morfológico, apresentam partículas de ferro com formas

angulosas e tamanho inferior a 1 μm.

As análises por XRF confirmam a presença consistente de ferro em todas as amostras de cinza, sendo este o terceiro elemento com maior concentração relativa. Os valores obtidos neste estudo variam entre 0.213% e 0.277% e segundo um estudo de XRF realizado em cinzas de cigarros de várias marcas, que demonstra o intervalo dos resultados entre 0.004% e 0.261% (Senra et al.2024), indica que alguns dos resultados obtidos sejam superiores aos previamente analisados.

A suscetibilidade magnética (χ) revelou um comportamento ferromagnético mais acentuado nas cinzas em comparação com o tabaco antes da combustão. Este aumento sugere a formação de novos óxidos de ferro, com destaque para fases com propriedades ferromagnéticas, como a magnetite, o que implica uma alteração significativa da composição mineralógica devido ao processo de queima.

As medições de MRI confirmam que a única componente magnética identificável nas cinzas é a magnetite, o que comprova a transformação térmica da goethite - presente no tabaco antes da combustão - para magnetite. Para alem disso, uma das amostras indica que há titanomagnetite ($Fe^{2+}(Fe^{3+},Ti)_2O_4$).

Assim como no tabaco pré-combustão os resultados de SM (χ) e MRI estão dentro dos resultados registados e obtidos em estudos prévios neste tipo de materiais (Chaparro et al. 2024).

As curvas termomagnéticas (K/T) reforçam esta conclusão, evidenciando uma queda em torno dos 580 °C, valor típico da transição de fase da magnetite**.** Embora a intensidade da queda seja moderada, o padrão confirma a presença dessa fase mineral, estando os resultados perfeitamente alinhados com os obtidos por MRI.

Em suma, os dados obtidos demonstram que o processo de combustão do tabaco altera significativamente a composição e comportamento das partículas metálicas, promovendo a formação de magnetite pela alteração da goethite (Usman et al.,2013), e aumentando o risco associado à inalação de cinzas ultrafinas.

- **Filtros de cigarro (usados e não usados)**

A caracterização magnética e química dos filtros de cigarro, tanto usados como não usados, permitiu avaliar a possível presença de compostos à base de ferro, com destaque para os óxidos de ferro potencialmente introduzidos durante o processo de combustão do tabaco no cigarro.

As análises por XRF foram realizadas exclusivamente em filtros usados, não tendo sido detetado ferro. No entanto, esta ausência de sinal pode não refletir a inexistência total do elemento, mas pode dever-se ao facto da sua concentração estar

abaixo do limite de deteção do equipamento. Este cenário é confirmado pelos resultados de suscetibilidade magnética, que indicam um comportamento paramagnético, sugerindo a presença de pequena quantidade de materiais pouco magnéticos, insuficientes para serem identificadas de forma inequívoca por XRF.

A comparação entre filtros usados e não usados fornece uma perspetiva mais clara sobre o impacto da combustão do tabaco. Os filtros não utilizados apresentaram comportamento diamagnético, o que sugere a ausência total de ferro na composição, incluindo sob a forma de óxidos de ferro, e está de acordo com a composição típica da celulose ou fibras sintéticas constituintes do filtro. Por outro lado, os filtros usados revelaram um comportamento paramagnético, que aponta a presença de ferro (ou de óxidos de ferro) originados, muito provavelmente, pelo consumo do tabaco. Esta diferença é relevante, pois indica que a combustão do tabaco gera partículas, que na sua composição contêm ferro, que são em parte retidas no filtro.

Os resultados de magnetização remanescente isotérmica (MRI) revelam que a única componente magnética identificável nas amostras é a magnetite, ainda que com baixa coercividade.

- **Pó de garagem**

A nível microscópico, nas amostras obtidas no pó de garagem, a identificação de partículas de morfologia subarredondada a arredondada e dimensões reduzidas, sugere que as partículas sofreram algum tipo transporte. No entanto, há que salientar que estas partículas foram transportadas, de vários locais, para a garagem em análise, quer através dos pneus dos carros, quer nas solas dos sapatos e algumas também sofreram transporte do vento. As observações no MEV indicam a presença de partículas de ferro na amostra.

As análises de XRF validam a presença de ferro na amostra e evidenciam este elemento como sendo o terceiro elemento mais presente na amostra.

Adicionalmente, os dados de suscetibilidade magnética indicam um comportamento ferromagnético, sugerindo a presença de óxidos de ferro como, por exemplo, a magnetite (Fe_3O_4). Estes minerais são conhecidos pelas suas propriedades magnéticas de alta suscetibilidade e pela sua estabilidade com condições ambientais normais, o que os torna resistentes e estáveis em condições normais.

- **Tinta de cabelo e tinta industrial**

A análise da suscetibilidade magnética das diferentes amostras de tintas revela

informações interessantes quanto à sua composição mineralógica, nomeadamente no que diz respeito à presença, ou neste caso ausência, de óxidos de ferro. As tintas de cabelo, assim como o oxidante, apresentaram um comportamento diamagnético, o que indica a ausência de materiais ferromagnéticos (e.g., magnetite) ou paramagnéticos (e.g., biotite) significativos. Este resultado é coerente com a composição típica destes produtos cosméticos, que tendem a evitar cargas metálicas potencialmente tóxicas, privilegiando compostos orgânicos e pigmentos inorgânicos estáveis com baixo impacto biológico. Relativamente às tintas industriais analisadas, observou-se uma distinção entre os tipos cromáticos: as amostras de cor branca, apresentaram um comportamento diamagnético, enquanto as de cor cinzenta, revelaram um comportamento paramagnético muito próximo a diamagnético. Esta diferença pode indicar a presença de compostos metálicos ou outros pigmentos com propriedades magnéticas, embora não em quantidade suficiente para serem considerados óxidos de ferro relevantes. Tal comportamento pode dever-se a aditivos aplicados ou ao uso de minerais que contêm ferro para obtenção de tonalidades específicas, mas que não apresentam magnetismo significativo.

Dado que nenhuma das amostras analisadas apresentou características ferromagnéticas, e tendo em conta que os óxidos de ferro, como a magnetite, são os principais focos desta investigação, não se justificou o avanço para métodos analíticos adicionais, uma vez que a hipótese de presença de óxidos de ferro é excluída com base nos dados obtidos.

- **Fuligem de automóvel**

A análise comparativa entre fuligens provenientes da combustão de gasóleo e gasolina, do ponto de vista morfológico, apresentam características semelhantes. As partículas observadas são de pequenas dimensões, com cerca de 1 μm, o que representa um fator de risco relevante em termos de exposição humana, dada a sua elevada capacidade de penetração nos sistemas respiratório e circulatório. Embora não sejam completamente arredondadas, possuem formas pouco angulosas, sugerindo uma origem ligada à combustão parcial da partícula, o que compreensível pelo facto do combustível entrar em combustão na camara de combustão do motor do carro. Esta morfologia, aliada à sua escala micrométrica, permite inferir que estas partículas têm elevada mobilidade atmosférica e são facilmente inaláveis.

As análises por XRF mostram uma clara distinção entre as fuligens de gasolina e de gasóleo. Apenas uma das amostras provenientes da gasolina revelou presença de ferro, e, curiosamente, essa amostra não apresentou a maior suscetibilidade magnética.

Isto deve-se, provavelmente, ao facto do ferro detetado na amostra ser predominantemente do tipo ferro III – ou ferro férrico. Já as amostras de gasóleo evidenciaram a presença de ferro em todas as medições.

A suscetibilidade magnética aponta que, embora ambas as fuligens apresentem comportamento paramagnético, as amostras de gasolina demonstram uma resposta magnética mais fraca, ao passo que as de gasóleo apresentam uma suscetibilidade paramagnética significativamente mais elevada. Este contraste confirma a maior concentração de óxidos de ferro nas partículas associadas ao gasóleo.

Estes resultados indicam que a fuligem proveniente da queima de gasóleo representa, potencialmente, um risco toxicológico superior em comparação com o da queima da gasolina devido à maior concentração de óxidos ferro.

- **Oficina de física do DFA-FCUP**

A observação ao MEV das amostras recolhidas na oficina de física do DFA-FCUP revela partículas ricas em ferro, muitas das quais apresentam-se deformadas mecanicamente. Esta característica sugere que estas partículas estiveram sujeitas a tensões internas ou a processos de degradação estrutural, possivelmente por ser resultado de uma máquina de corte de metais.

As análises de XRF confirmam a presença de ferro em todas as amostras, o que corrobora com os dados visuais e fornece evidências semiquantitativas da composição elementar.

As medições de suscetibilidade magnética revelam um comportamento ferromagnético em todas as amostras, o que indica a presença de óxidos de ferro como a magnetite. No entanto, nota-se uma redução da suscetibilidade magnética em amostras compostas por misturas de materiais. Esta diminuição pode dever-se à dispersão do ferro por outros constituintes não magnéticos ou à presença de fases menos magnéticas. Apesar disso, a assinatura magnética permanece clara o suficiente para confirmar a predominância de materiais ferromagnéticos.

A presença de partículas maiores com oxidação superficial evidente nas superfícies irregulares, levanta a possibilidade de uma futura desagregação, o que pode levar à libertação de partículas ultrafinas que podem ser inaláveis. Este comportamento representa um risco acrescido para a saúde humana, uma vez que, partículas metálicas ultrafinas têm maior mobilidade no organismo e capacidade de penetração nos sistemas como o respiratório, circulatório e neurológico.

- **Implicações na saúde:**

A análise da suscetibilidade magnética em tecidos humanos e materiais ambientais sugere que partículas magnéticas podem ser facilmente incorporadas no corpo humano, principalmente pelos pulmões (Stănescu et al., 1967). Estudos indicam que o coração apresenta o maior valor de suscetibilidade magnética, seguido do encéfalo, pulmões, fígado, baço e pâncreas. Isso pode sugerir que partículas magnéticas são mais propensas a acumular se em órgãos com alto fluxo sanguíneo (Marques, 2013; Sant'Ovaia et al., 2015), podendo atuar como agentes de stresse oxidativo ou desencadear respostas inflamatórias.

Os dados referentes ao tabaco, sugerem que este material não só contém compostos de ferro no estado de pré-combustão, como também sofre transformações significativas durante a queima. A formação de magnetite é particularmente preocupante do ponto de vista de saúde pública, dada a sua atividade biológica e capacidade de penetração nos tecidos humano. Estes resultados reforçam a importância de considerar não apenas os constituintes do tabaco em estado pré-combustão, mas também os subprodutos gerados no processo de combustão.

Um dos subprodutos do cigarro estudado foram os filtros, pré e pós combustão do tabaco. A comparação entre filtros limpos e usados leva à conclusão de que a magnetite detetada nos filtros usados foi formada durante o consumo do cigarro. Este facto levanta preocupações relevantes do ponto de vista toxicológico, uma vez que partículas ultrafinas de magnetite podem ser inaladas e/ou ingeridas (voluntária ou involuntariamente) alcançando, posteriormente, e com o auxílio da ferritina, a corrente sanguínea e eventualmente alojando-se em tecidos sensíveis, como os pulmões, fígado ou mesmo o cérebro (Umbreit et al., 2002; Simovich et al., 2003). Tais partículas têm sido associadas a efeitos adversos na saúde, incluindo doenças respiratórias, cardiovasculares e neurológicas (Dobson 2001; Stoyanovsky et al. 2019). Deste modo, embora a concentração de ferro nos filtros seja aparentemente baixa, os dados obtidos sugerem que o ato de fumar implica exposição a partículas potencialmente perigosas para a saúde, o que acrescenta mais um fator de risco aos, já bem documentados, efeitos nocivos do tabaco. No que diz respeito às cinzas, como subproduto, o tamanho reduzido das partículas de magnetite é preocupante, uma vez que, representa risco para a saúde humana, tendo em conta que a esta escala micrométrica das partículas podem ultrapassar as barreiras dos alvéolos pulmonares (Dezube, 2023) e atingir a corrente sanguínea, podendo alojar-se em órgãos internos depois do transporte promovido pela ferritina (Umbreit et al., 2002; Simovich et al., 2003) e, posteriormente, levar o organismo a desenvolver diversas doenças (Dobson 2001; Stoyanovsky et al. 2019).

A fuligem de escape, tem implicações ambientais e na saúde pública particularmente relevantes. Tendo em conta a dimensão micrométrica das partículas têm potencial para serem inaladas e, posteriormente, depositam-se nos alvéolos pulmonares, sendo transportados para a corrente sanguínea, com o auxílio da ferritina.

Tendo em conta a relação entre os malefícios para a saúde e os resultados obtidos nesta dissertação, saliento que estes levantam preocupações significativas do ponto de vista toxicológico, especialmente em contextos urbanos ou industriais com emissões elevadas de partículas com ferro em diversos materiais usados no quotidiano.

5. Conclusão

Ao longo deste estudo, foram utilizadas uma variedade de metodologias para determinar as propriedades magnéticas de materiais não geológicos e com isso avaliar o impacto da presença dessas partículas na saúde humana.

As metodologias empregues incluem:

- Lupa binocular, que permite uma análise inicial da amostra e proporciona uma visualização mais abrangente e detalhada dos materiais em estudo;

- Microscópio eletrónico de varrimento, que fornece imagens detalhadas das amostras selecionadas, assim como espetros e uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras;

- Fluorescência de raio-X, que indica a composição química dos materiais;

-Estudos magnéticos que incluem, suscetibilidade magnética, que é crucial para determinar as propriedades magnéticas dos materiais e verificar a presença de minerais ferromagnéticos nas amostras; magnetização remanescente isotérmica, que indica as componentes magnéticas do material e estudo de curvas magnéticas que comprovam a composição magnética do material.

Os materiais não geológicos estudados fornecem dados importantes para o entendimento da quantidade e do tipo de óxidos de ferro que têm a probabilidade de entrar no sistema sanguíneo através do uso destes materiais no quotidiano. No que diz respeito ao tabaco e aos seus subprodutos, os resultados indicam a possibilidade de implicações toxicológicas relevantes, pois têm na sua composição óxidos de ferro que, ao entrar na corrente sanguínea, aumentam a atividade biológica, uma vez que estão intimamente ligados com proteínas essenciais para o corpo humano, como a ferritina. Além disso a capacidade de penetração nos tecidos humanos dos óxidos de ferro

observados não só nas cinzas de tabaco, como nos filtros e no tabaco pré-combustão, sublinha a importância de ter todos estes materiais como foco em futuros estudos. No que diz respeito à fuligem de combustível, considerando que estas partículas são constantemente libertadas para o ambiente através do escape dos motores de carros, o impacte ambiental e na saúde pública é particularmente preocupante, uma vez que, na sua composição também tem óxidos de ferro de dimensões micrométricas. Para além disso, a libertação das partículas estudadas (quer os subprodutos do tabaco, quer a fuligem de combustível) para o ambiente em zonas urbanas, torna essencial a monitorização destas partículas, com o intuito de mitigar os efeitos nocivos para a saúde humana. Os pós da garagem e da oficina de corte de metais (DFA-FCUP), também aponta a presença de óxidos de ferros, no entanto, devido à dimensão das partículas ser superior a 2 μm, não são preocupantes a curto prazo, tendo só implicações se estas partículas diminuírem substancialmente o tamanho. Os outros materiais não geológicos estudados não demonstram a presença de óxidos de ferro e, como tal, não têm implicações diretas na saúde humana, no que diz respeito à ação dos óxidos de ferro.

É essencial destacar que as propriedades magnéticas dos materiais não geológicos têm implicações diretas no entendimento dos impactes nefastos na saúde humana. A presença em excesso dessas partículas nos tecidos humanos origina diversos problemas de saúde, sendo os mais estudados os problemas respiratórios, cardiovasculares e neurológicos (Dobson 2001; Stoyanovsky et al. 2019). Assim, os resultados obtidos nos materiais estudados não só permitem caracterizar a natureza dos mesmos, como também abrem espaço para considerações importantes sobre os riscos associados à exposição a partículas finas, nomeadamente óxidos de ferro, cuja persistência e atividade biológica estão a ser documentadas na literatura científica.

Estudos futuros devem-se focar em aumentar a quantidade de materiais analisados, assim como aprofundar os estudos em tecidos humanos, visando entender com melhor clareza a ação dos óxidos de ferro nos diferentes tecidos.

Referências Bibliográficas

Baker, R.R., (1987). A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco. J. Analytical and Applied Pyrolysis 11, 555-573.

Baliga, V.L., Miser, D.E., Sharma, R.K., Thurston, M.E., Chan, W.G., Hajaligol, M.R. (2003). Physical characterization of the cigarette coal: part 1- smolder burn. J. Analytical and Applied Pyrolysis 68-69, 443-465

Butler, R. F. (1992). *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terrains*. Department of Geosciences, University of Arizona. 319 pp.

Butler, R.F. (2004). Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes. Electronic edition, 158 pp.

Calderón-Garcidueñas, L., González-Maciel, A., Mukherjee, P. S., Reynoso-Robles, R., Pérez-Guillé, B., Gayosso-Chávez, C., ... & Maher, B. A. (2019). Combustion-and friction-derived magnetic air pollution nanoparticles in human hearts. *Environmental Research*, *176*, 108567.

Chaparro, M. A., Marié, D. C., Chaparro, M. A., Trejo, A. R., Alba, B., Posada, D. B., ... & Böhnel, H. N. (2024). Nano to micron-size combustion particles in smokers' homes: Magnetic properties of tobacco and cigarette ashes. *Environmental Pollution*, *363*, 125276.

Cohen, D. (1973). Ferromagnetic contamination in the lungs and other organs of the human body. *Science*, *180*(4087), 745-748.

Carvallo, C., Özdemir, Ö., & Dunlop, D. J. (2004). Palaeointensity determinations, palaeodirections and magnetic properties of basalts from the Emperor seamounts. *Geophysical Journal International*, *156*(1), 29-38.

Collingwood, J. F., & Telling, N. D. (2016). Iron oxides in the human brain. Iron oxides: from nature to applications, 143-176.

Cruz, C. D. C. F. (2020). *Post-tectonic Variscan magmatism from northwest Iberia. Implications for W-Mo metallogeny. Case study of Lamas de Olo Pluton*. Doctoral dissertation, Universidade do Porto. 327 pp.

Dezube, R. (2023, janeiro 11). *Mecanismos de defesa do sistema respiratório*. Manual MSD Versão Saúde Para a Família. https://www.msdmanuals.com/pt/casa/dist%C3%BArbios-pulmonares-e-das-vias-respirat%C3%B3rias/biologia-dos-pulm%C3%B5es-e-das-vias-a%C3%A9reas/mecanismos-de-defesa-do-sistema-respirat%C3%B3rio . Acessado em janeiro de 2025

Dobson, J. (2001). Nanoscale biogenic iron oxides and neurodegenerative disease. FEBS letters, 496(1), 1-5.

Dobson, J. (2004). Magnetic iron compounds in neurological disorders. *Annals of the New York Academy of Sciences*, *1012*(1), 183-192.

Dunlop, D. J., & Özdemir, Ö. (1997). *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge. Cambridge university press. 573pp. doi: 10.1017/CBO9780511612794

Fischer, P., Götz, M. E., Danielczyk, W., Gsell, W., & Riederer, P. (1997). Blood transferrin and ferritin in Alzheimer's disease. *Life sciences*, *60*(25), 2273-2278.

Gandarias, L., Kimber, R. L., & Ona-Nguema, G. (2023). Environmental, biomedical, and industrial applications of biogenic magnetite nanoparticles. *Elements*, *19*(4), 228-233.

Gautam, P., Blaha, U., & Appel, E. (2005). Magnetic susceptibility of dust-loaded leaves as a proxy of traffic-related heavy metal pollution in Kathmandu city, Nepal. *Atmospheric environment*, *39* (12), 2201-2211.

Gautam, P., Blaha, U., Appel, E., & Neupane, G. (2004). Environmental magnetic approach towards the quantification of pollution in Kathmandu urban area, Nepal. *Physics and Chemistry of the Earth, parts A/B/C*, *29* (13-14), 973-984.

Goddu, S. R., Appel, E., Jordanova, D., & Wehland, F. (2004). Magnetic properties of road dust from Visakhapatnam (India)—relationship to industrial pollution and road traffic. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/b/c*, *29* (13-14), 985-995.

Gomes, C.R.S., Rocha, A., Neves, L.F., Rey, D.G. (2006) - A influência do tráfego rodoviário na qualidade do ar em meios urbanos: um estudo na cidade de Coimbra, Portugal Central. Pluris 2006, Braga, Portugal, 8 pp.

Gomes, E. M. C., Gomes, C. R., Dias, J. M. P., & Neves, L. J. F. (2010). Parâmetros magnéticos versus teores de elementos seleccionados em folhas de Nerium oleander e solos da cidade de Viseu, Portugal central. e-Terra, (20). 4 pp.

Gunawan, C., Fleming, C., Irga, P. J., Wong, R. J., Amal, R., Torpy, F. R., McGrath, K. C. (2024). Neurodegenerative effects of air pollutant Particles: Biological mechanisms implicated for Early-Onset Alzheimer's disease. Environment International, 185, 108512. 16 pp.

Haacke, E. M., Cheng, N. Y., House, M. J., Liu, Q., Neelavalli, J., Ogg, R. J., ... & Obenaus, A. (2005). Imaging iron stores in the brain using magnetic resonance imaging. *Magnetic resonance imaging*, *23* (1), 1-25.

Ikeda, M. (2001). Iron overload without the C282Y mutation in patients with epilepsy. *Journal of Neurology, Neurosurgery & Psychiatry*, *70* (4), 551-553.

Jelinek, V. (1981). Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics*, *79* (3-4), 63-67.

Kirschvink, J. L., Kobayashi-Kirschvink, A., Diaz-Ricci, J. C., & Kirschvink, S. J. (1992). Magnetite in human tissues: a mechanism for the biological effects of weak ELF magnetic fields. *Bioelectromagnetics*, *13*(S1), 101-113.

Kruiver, P. P., Dekkers, M. J., & Heslop, D. (2001). Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters*, *189* (3-4), 269-276.

Loeffler, D. A., Connor, J. R., Juneau, P. L., Snyder, B. S., Kanaley, L., DeMaggio, A. J., Brickman, C. M., LeWitt, P. A. (1995). Transferrin and iron in normal, Alzheimer's disease, and Parkinson's disease brain regions. *Journal of neurochemistry*, *65*(2), 710-716.

Lowrie, W. (2007). Fundamentals of Geophysics. Cambridge University Press. 354 pp.

Maher, B. A. (2019). Airborne magnetite-and iron-rich pollution nanoparticles: potential neurotoxicants and environmental risk factors for neurodegenerative disease, including Alzheimer's disease. Journal of Alzheimer's Disease, 71(2), 361-375.

Marques, G. M. (2013). *Estudo das Propriedades Magnéticas de Tecidos Humanos* (Master's thesis, Universidade do Porto (Portugal)). 57 pp.

Matsuda, T., Endo, J., Osakabe, N., Tonomura, A., & Arii, T. (1983). Morphology and structure of biogenic magnetite particles. *Nature*, *302*(5907), 411-412.

Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & Fox, D. L. (2016). MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers & Geosciences*, *95*, 140-145.

McIntosh, G., Gómez-Paccard, M., & Osete, M. L. (2007). The magnetic properties of particles deposited on Platanus x hispanica leaves in Madrid, Spain, and their temporal and spatial variations. *Science of the Total Environment*, *382*(1), 135-146.

Müller, A. (2000). *Cathodoluminescence and characterisation of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks*. Georg-August-Universitaet Goettingen (Germany), 229.

Nédélec, A., & Bouchez, J. L. (2015). *Granites: petrology, structure, geological setting, and metallogeny*. Academic. 352 pp.

Piñero, D. J., & Connor, J. R. (2000). Iron in the brain: an important contributor in normal and diseased states. *The Neuroscientist*, *6*(6), 435-453.

Potts, P. J., & Potts, P. J. (1987). X-ray fluorescence analysis: principles and practice of wavelength dispersive spectrometry. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, 226-285. https://doi.org/10.1007/978-94-015-3988-3_8

Robertson, D. J., & France, D. E. (1994). Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, *82*(3-4), 223-234. https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90074-4

Saito, H. (2014). Metabolism of iron stores. *Nagoya journal of medical science*, *76*(3-4), 235.

Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D. G., Querol, X., & Alastuey, A. (2004). Identification and characterisation of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, *38*(3), 435-447.

Samet, J. M., Dominici, F., Curriero, F. C., Coursac, I., & Zeger, S. L. (2000). Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987–1994. New England journal of medicine, 343(24), 1742-1749.

Sant'Ovaia, H., Marques, G., Santos, A., Gomes, C., & Rocha, A. (2015). Magnetic susceptibility and isothermal remanent magnetization in human tissues: A study case. *Biometals*, *28*, 951-958. https://doi.org/10.1007/s10534-015-9879-z

Sant'Ovaia, H., Ribeiro, M. A., Martins, H. C. B., Ferrão, F., Gomes, C., & Noronha, F. (2014). Estruturas e fabric magnético no maciço granítico de Lavadores-Madalena. *Comunicações Geológicas*, *101*(1), 313-317. https://www.lneg.pt/wp-content/uploads/2020/03/62_3092_ART_CG14_ESPECIAL_I.pdf

Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons. 204 pp.

Senra, B. P., Ribeiro, H., & Guedes, A. (2024). Application of Handheld X-ray fluorescence spectrometers in forensic analysis of cigarette ash. *Forensic Science International*, *361*, 112083.

Shilton, V. F., Booth, C. A., Smith, J. P., Giess, P., Mitchell, D. J., & Williams, C. D. (2005). Magnetic properties of urban street dust and their relationship with organic matter content in the West Midlands, UK. *Atmospheric Environment*, *39*(20), 3651-3659.

Simovich, M., Hainsworth, L. N., Fields, P. A., Umbreit, J. N., & Conrad, M. E. (2003). Localization of the iron transport proteins mobilferrin and DMT-1 in the duodenum: The surprising role of mucin. American journal of hematology, 74(1), 32-45.

Stănescu, D. C., Pilat, L., Gavrilescu, N., Teculescu, D. B., & Cristescu, I. (1967). Aspects of pulmonary mechanics in arc welders' siderosis. *Occupational and Environmental Medicine*, *24*(2), 143-147.

Stoyanovsky, D. A., Tyurina, Y. Y., Shrivastava, I., Bahar, I., Tyurin, V. A., Protchenko, O., ... & Kagan, V. E. (2019). Iron catalysis of lipid peroxidation in ferroptosis: Regulated enzymatic or random free radical reaction. Free Radical Biology and Medicine, 133, 153-161.

Streli, C., Wobrauschek, P., & Kregsamer, P. (1999). X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. In J. C. Lindon, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier. 2478-2487. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0337

Tarling, D., & Hrouda, F. (1993). *Magnetic anisotropy of rocks*. Springer Science & Business Media. 218 pp.

Tauxe, L., Banerjee, S. K., Butler, R. F., & van der Voo, R. (2018). Essentials of paleomagnetism: fifth web edition. *La Jolla, USA: Scripps Institution of Oceanography*. 505 pp. https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials

Umbreit, J. N., Conrad, M. E., Hainsworth, L. N., & Simovich, M. (2002). The ferrireductase paraferritin contains divalent metal transporter as well as mobilferrin. American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology, 282(3), 534-539.

Usman, M., Abdelmoula, M., Faure, P., Ruby, C., & Hanna, K. (2013). Transformation of various kinds of goethite into magnetite: Effect of chemical and surface properties. Geoderma, 197, 9-16.

Usman, M., Abdelmoula, M., Hanna, K., Grégoire, B., Faure, P., & Ruby, C. (2012). FeII induced mineralogical transformations of ferric oxyhydroxides into magnetite of variable stoichiometry and morphology. Journal of Solid State Chemistry, 194, 328-335.