

**Estudo de avaliação da simplificação do método de
referência padrão para a determinação das
concentrações em massa das partículas atmosféricas
PM₁₀ e PM_{2,5} nas redes públicas para o cumprimento da
Diretiva Europeia 2008/50/CE**

Liliana Margarida Semedo Leitão Mósso

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientadores: Professora Doutora Elizabeth Duarte
Engenheiro João Matos

Júri:

Presidente: Doutora Maria Teresa Marques Ferreira, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática Aposentada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, orientadora

Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Agradecimentos

Algumas foram as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Desejo aqui manifestar a minha gratidão para com todas elas.

À primeira pessoa, minha mãe por ter-me dado sustento, carinho, compreensão, força e ânimo, em muitos momentos de frustração e abatimento. Tenho plena consciência que se não fosse devido à sua força e atitude, nunca teria chegado ao fim desta jornada. OBRIGADA MÃE!

À minha querida professora Elizabeth Duarte, por todos os anos de ensinamento prestados. Pelas suas explicações, disponibilidade, pelo seu carinho e preocupação para com os seus alunos. Professora com a sua devoção é difícil de se encontrar. Agradeço ainda pelo fato de me orientar e de todos os seus conselhos prestados quando me encontrava sem rumo e apreensiva na decisão do tema da dissertação.

Ao Luis Miguel Rodrigues Barbosa pelo apoio e companheirismo em todo o percurso académico.

Ao engenheiro João Matos, por me ter coordenado e orientado durante a minha estadia na Agência Portuguesa do Ambiente, assim como por todas as suas explicações e esclarecimentos prestados e, ainda pelo tempo que generosamente me dedicou.

Ao meu amigo e colega Alberto, responsável pelas partículas PM no Departamento, sempre prestativo e companheiro.

À Agência Portuguesa do Ambiente, por me ter dado a oportunidade de realizar esta dissertação e de estagiar na sua casa.

À equipa do Departamento do Laboratório de Referência da Qualidade do Ar da APA, por ter sido tão bem recebida e tratada como colega e não uma mera estagiária.

A Deus, por ter ouvido as minhas preces, assim como pelo seu sustento.

Resumo

Palavras-chave: Poluição atmosférica; PM₁₀; PM_{2,5}; norma EN 12341:2014; incertezas de medição.

Esta dissertação tem como objetivo a averiguação da equivalência do método adaptado para com metodologia de referência padrão da norma EN 12341:2014, usada na medição das partículas atmosféricas PM₁₀ e PM_{2,5}, em meios exteriores, no concelho da Amadora, Lisboa. Para alcançar este objetivo foram adotadas duas metodologias: a metodologia de referência padrão (que conduz ao cumprimento de todos os pontos descritos pela norma enunciada) e a metodologia adaptada (onde não se cumpre alguns pontos da norma, sendo a principal lacuna o condicionamento e os períodos de condicionamento dos filtros amostrados e filtros não amostrados, tornando o processo mais simples, menos rigoroso e mais rápido na obtenção dos resultados). As partículas foram recolhidas por meio de filtros de vidro através de um sistema de amostragem de alto e baixo volume (sistema HVS e sistema LVS), que funcionaram por ciclos e em paralelo. Após o período de amostragem, seguiu-se a determinação da concentração de PM de 156 filtros, e ao cálculo da incerteza associada ao método adaptado.

Os resultados mostraram, para o caso das partículas PM₁₀, que as concentrações obtidas nas duas metodologias são semelhantes (com uma diferença média de 2 µg/m³), e que a incerteza do método adaptado (correspondente a 23%) cumpre com os objetivos de qualidade de dados QA/QC exigidos pela Diretiva 2008/50/CE (<25%), que é transposta para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-lei nº102/2010, de 23 de setembro, recentemente alterado pelo Decreto-Lei nº43/2015, de 27 de março. Para além disso, ficou comprovado a equivalência do método adaptado para com o método de referência padrão através da norma EN 16450:2017 (referente a sistemas de medição PM automatizados) devido ao cumprimento dos três requisitos, referente aos coeficientes $|a| \leq 2 u_a$, $|b - 1| \leq 2 u_b$ em conjunto com a incerteza combinada $U_{95\%} \leq 25\%$. Sendo os valores: a=0; b=0,901; u_a=1,14; u_b=0,062 e U_{95%}=23% após a correção da reta ortogonal obtida.

Embora o método adaptado tenha sido considerado equivalente ao método de referência padrão concluiu-se que o controlo de todas as variáveis da norma não podem ser dispensadas, uma vez que a qualidade de dados QA/QC no método de referência é consideravelmente melhor quando comparado com o método adaptado (15,3% inferior), como tal, os resultados do método controlado apresentam maior confiança e robustez, embora o processo para a obtenção da concentração de PM seja mais complexo e

demorado e o que acresce custos de energia associados para a obtenção das concentrações.

No caso das partículas $PM_{2,5}$ não se conseguiu realizar o estudo pretendido, por terem ocorrido vários problemas de concentrações e por falta de dados inerentes ao sistema de amostragem que levou à exclusão de grande parte das amostras, o que impossibilitou o alcance do número mínimo de conjunto de dados exigidos pela norma EN 16450:2017, necessários no cálculo da incerteza do método e no estudo da sua equivalência para com o método de referência padrão.

Concluiu-se ainda que a temperatura e humidade relativa são fatores determinantes que influenciam o resultado das concentrações de PM, devido ao facto das partículas possuírem capacidade de adsorção e de volatilização de compostos presentes na sua constituição.

Abstract

Keywords: Atmospheric pollution; PM_{10} ; $PM_{2,5}$; European standard EN 12341:2014; measurement uncertainties.

This dissertation has an objective to verify the equivalence of the standard reference methodology of EN 12341: 2014, used in the measurement of atmospheric particles PM_{10} and $PM_{2,5}$, in outdoor environments, in the municipality of Amadora, Lisbon, to itself, where certain parameters are not controlled. To achieve this objective, two methodologies were adopted: the standardized controlled reference methodology (which leads to compliance with all the points described by the standard EN 12341:2014) and the uncontrolled standard methodology (which may not meet some points of the standard, the main gap being the conditioning and the conditioning periods of the sampled filters and non-sampled filters). The particles were collected by means of glass filters through a high and low volume sampling system (HVS system and LVS system), which operated in cycles and in parallel. After the sampling period, the PM concentration of 156 filters was determined and the uncertainty associated with the uncontrolled standard reference method was calculated. The results showed that the concentrations obtained in the two methodologies are similar (with a mean difference of $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), and that the uncertainty of the standardized uncontrolled method (corresponding to 23%) complies with the quality objectives of QA/QC data required by Directive 2008/50/EC (<25%), which is transposed into the national legal order by Decree-Law n^o.102/2010, of 23 September, recently amended by Decree-Law n^o. 43/2015, of March 27. In addition, the equivalence of the uncontrolled method with the standard reference method controlled by EN 16450:2017 (referring to automated PM measurement systems) has been proven due to compliance with the three requirements, in relation to the coefficients, together with the combined uncertainty $U_{95\%} \leq 25\%$. The values being: $a=0$; $b=0.901$; $u_a=1.14$; $u_b=0.062$ and $U_{95\%}=23\%$ after correction of the obtained orthogonal line. Although the standardized uncontrolled method was considered equivalent to the standard controlled reference method it was concluded that control of all variants of the standard can't be dispensed with since the QA/QC data quality in the reference method is considerably better when compared to the standardized uncontrolled method (15.3% lower), as such, the results of the controlled method show greater confidence and robustness, although the process to obtain the PM concentration is more complex and

time-consuming and the costs associated energy to obtain the concentrations. In the case of the $PM_{2,5}$ particles, it was not possible to carry out the study, because there were several concentration problems and because of the lack of data inherent in the sampling system, which led to the exclusion of a large number of samples, which made it impossible to reach the minimum number of samples. Data set required by EN 16450: 2017 required to calculate the uncertainty of the method and to study its equivalence to the standard reference method. It was also concluded that the temperature and relative humidity are determinant factors that influence the result of PM concentrations, due to the fact that the particles have adsorption capacity and volatilization of compounds present in PM formation.

Índice

Agradecimentos.....	2
Resumo	3
Abstract.....	5
Lista de abreviaturas e símbolos.....	10
1. Introdução	
1.1. Enquadramento do tema.....	12
1.2. Objetivos	13
1.3. Estrutura da Dissertação	14
2. Revisão Bibliográfica	
2.1. Poluição atmosférica.....	15
2.2. Matéria Particulada (PM).....	15
2.3. Fontes de emissão	17
2.4. Qualidade do ar europeu quanto às concentrações de PM.	19
2.5. Impactes na saúde e no ambiente devido à exposição a PM	24
3. Parte Experimental	
3.1. Local da amostragem	30
3.2. Técnicas de amostragem.....	32
3.2.1. Descrição do Método de Referência Padrão – norma EN1234:2014.....	33
3.3. Método de amostragem utilizado	42
3.3.1. Princípio de funcionamento dos amostradores	43
3.3.2. Coletor de elevado caudal	45
3.3.3. Coletor de baixo caudal.....	48
3.4. Determinação analítica	49
3.4.1. Análise gravimétrica	49
3.4.2. Estudo do desempenho do método	50
4. Resultados	
4.1. Concentração de PM	55
4.2. Incerteza do método	57
5. Tratamento dos resultados.....	59
6. Interpretação dos resultados.....	60
7. Avaliação do cumprimento dos objetivos da qualidade da Diretiva 2008/50/CE.....	64
8. Conclusão	65
9. Referências bibliográficas	67

Índice tabelas

Tabela 2.1. Características das partículas de fração fina e grosseira.....	19
Tabela 2.2. Efeitos da poluição com PM na saúde, ambiente e clima.....	27
Tabela 2.3. Padrões para a qualidade do ar para a proteção da saúde humana - Diretiva da qualidade do ar.....	27
Tabela 3.1. Duração mínima de confinamento dos filtros antes de serem pesados.....	37
Tabela 3.2. Critério de pesagem dos filtros	38
Tabela 3.3. Critério de pesagem dos filtros brancos.....	39
Tabela 3.4. Frequências das verificações e calibrações dos equipamentos	40
Tabela 3.6. Identificação dos amostradores Digital DH77 usados para PM.	45
Tabela 3.7. Enumeração das fontes de incerteza individuais para a metodologia padronizada controlada.....	51
Tabela 3.8. Cálculo da incerteza combinada no adaptado	54
Tabela 3.9. Objetivo de qualidade de dados pela Diretiva 2008/50/CE.	54
Tabela 4.1 Incerteza das metodologias usadas para a obtenção das concentrações de PM (valores diários)	58
Tabela 6.1. Resultado das constantes a e b e das suas incertezas segundo o anexo C: EN16450:2017, verificação do cumprimento das condições exigidas para as partículas PM_{10}	61
Tabela 6.2. Resultado das constantes a e b e das suas incertezas segundo o anexo C: EN16450:2017, verificação do cumprimento das condições exigidas para as partículas $PM_{2.5}$	63

Índice Figuras

Figura 2.1. Ilustração do tamanho das partículas PM_{10} e $PM_{2.5}$. Adaptado do relatório da EEA, 2013	17
Figura 2.2. Emissão de PM pelos principais setores (Fonte: EEA, 2017).....	18
Figura 2.3. Contribuição do sector agrícola na emissão de PM_{10} . (Fonte: EEA, 2017)	18
Figura 2.4. Concentração mássica diária de PM_{10} no ano de 2015- valores limites diários. (Fonte: EEA, 2017)	21
Figura 2.5. Concentração mássica de PM_{10} em 2015 em relação ao valor limite diário admissível. (Fonte: EEA, 2017)	21
Figura 2.6. Concentração mássica de PM_{10} anual no ano 2015 - valores limites. (Fonte: EEA, 2017) ...	22
Figura 2.7. Concentração mássica de $PM_{2.5}$ anual no ano 2015 - valores limites. (Fonte: EEA, 2017) ..	23
Figura 2.8. Concentração de $PM_{2.5}$ em relação ao valor limite no ano de 2015 em EU-28. (Fonte: EEA,2017).....	23
Figura 2.9. Pirâmide dos efeitos na saúde devido à inalação (fonte: EEA, 2013, baseado em US EPA)..	25
Figura 2.10. Mapa da concentração média anual interpolada de PM_{10} em 2014. (Fonte: EEA, 2017)..	25
Figura 2.11. Mapa da concentração média anual interpolada de $PM_{2.5}$ em 2014. (Fonte: EEA, 2017) .	26
Figura 2.12. Indicador de Exposição Média em 2015 (AEI 2015) e Exposição Obrigatória de Concentração (ECO). Fonte: EEA,2017.	28
Figura 2.13. Percentagem de redução do AEI2015 em relação ao AEI2011 e distância à meta de redução nacional. Fonte: EEA, 2017.	29
Figura 3.1. Localização da Agência Portuguesa do Ambiente	31
Figura 3.2. Mapa da rodovia circundante do local da amostragem	32

Figura 3.3. Fotografias do local da amostragem.....	32
Figura 3.4. Desenho da cabeça do amostrador pelo método de referência	34
Figura 3.5. Cabeça de amostragem do sistema LVS.	34
Figura 3.6. Cassete de suporte do filtro de 150mm	35
Figura 3.7. Períodos de armazenamento recomendados para os filtros.....	36
Figura 3.8. Esquema das etapas seguidas na metodologia de referência.	41
Figura 3.9. Esquema das etapas seguidas no método adaptado.....	42
Figura 3.10. Ilustração interna da cabeça do amostrador. Fonte: adaptação da norma EN 1234:2014.	43
Figura 3.11. Eficiência do impactor padrão em relação ao diâmetro aerodinâmico de amostragens para PM ₁₀	44
Figura 3.12. Eficiência do impactor padrão em relação ao diâmetro aerodinâmico para amostragens de PM _{2.5}	45
Figura 3.13. Esquema do sistema do amostrador Digitel DH77. Fonte: Manual do amostrador Digitel DH 77.	46
Figura 3.14. Eficiência de separação do Digitel DH 77 para partículas PM _{2.5} . Fonte: Manual do Amostrador Digitel DH77.....	47
Figura 3.15. Eficiência de separação do Digitel DH 77 para partículas PM ₁₀ . Fonte: Manual do Amostrador Digitel DH77.....	47
Figura 3.16. Desenho do amostrador sequencial (norma 1234:2014).	48
Figura 3.17. Medidas de entrada para o cálculo da concentração de PM.....	50
Figura 4.1. Concentrações de PM 10 obtidas nas duas metodologias. MR – Método de Referência; MC – Método adaptado.	55
Figura 4.2. Concentrações de PM 2,5 obtidas nas duas metodologias. MR – Método de Referência; MC – Método adaptado.	56
Figura 4.3. Fatores que interferem no resultado de uma medição e contribuem para a incerteza.....	57
Figura 5.1. Concentração mássica de PM 10 com a exclusão de pares de dados considerados inválidos	59
Figura 5.2. Concentração mássica de PM 2,5 com a exclusão de pares de dados considerados inválidos	59
Figura 5.3. Climatização horária da sala de pesagens e de armazenamento dos filtros - Metodologia de referência padronizada controlada.	60
Figura 6.1 Gráfico dos resultados PM 10.	61
Figura 6.2. Condições da sala de pesagens - Método adaptado.....	62
Figura 6.3. Gráfico dos resultados PM _{2.5}	63

Lista de abreviaturas e símbolos

AEI	Indicador de exposição média (“Average Exposure Indicator”)
Al	Alumínio
APA	Agencia Portuguesa do Ambiente
Ca	Cálcio
CCDR	Coordenação das Comissões de Desenvolvimento Regional
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
Cu	Cobre
DA	Diâmetro aerodinâmico
EEA	Agencia Europeia do Ambiente (“European Environment Agency”)
ECO	Exposição de concentração obrigatória
Fe	Ferro
HR	Humidade relativa
HVS	Sistema de amostragem de Alto Volume (“High Volume System”)
K	Potássio
LVS	Sistema de amostragem de Baixo Volume (“Low Volume System”)
Mn	Manganês
Na	Sódio
NH₃	Amoníaco
Ni	Níquel
NO_x	Óxidos de nitrogénio
OMS	Organização Mundial da Saúde
P_a	Pressão real do ambiente perto da cabeça do amostrador durante a amostragem

Pb	Chumbo
PM	Matéria particulada (“Particulate Matter”)
PM_{2.5}	Partículas em suspensão que passam através de um filtro seletivo, definido no método de referência para a amostragem e medição de PM _{2,5} , norma EN 14907 com 50% de eficiência para um diâmetro aerodinâmico de 2.5 µm (Diretiva, 2008)
PM₁₀	Partículas em suspensão que passam através de um filtro seletivo, definido no método de referência para a amostragem e medição de PM ₁₀ , norma EN 12341 com 50% de eficiência para um diâmetro aerodinâmico de 10 µm (Diretiva, 2008)
PST	Partículas suspensas totais
QA/QC	Quality Assurance / Quality Control (Segurança de qualidade / controlo de qualidade)
Si	Silício
SO₂	Dióxido de enxofre
SO₃	Trióxido de enxofre
T	Temperatura
T_a	Temperatura real do ambiente perto da cabeça do amostrador durante a amostragem
Ti	Títânio
UE	União Europeia
U.V.	Ultra Violeta
V	Vanádio
VL	Valor limite
VOCs	Compostos orgânicos voláteis (“Volatile organic compounds”)
Zn	Zinco

1. Introdução

1.1. Enquadramento do tema

O planeta Terra é descrito como um sistema caracterizado pela inter e intra-relação entre diferentes subsistemas: a atmosfera, a litosfera e a hidrosfera. É através das suas interações e das suas características qualitativas que a vida no planeta é assegurada. Porém, no decorrer próximo dos últimos 150 anos da história da humanidade, a atividade humana não tem demonstrado zelo apropriado pelo meio ambiente. E a produção industrial, que gera riqueza, assim como a atividade humana no seu todo, tornaram-se um dos principais responsáveis pelos impactes ambientais associados, onde o menosprezo pelo ambiente conduz ao incumprimento dos limites admissíveis na descarga de efluentes industriais não tratados para o ar, água e solo, e às violações da sustentabilidade dos ecossistemas por parte do conjunto de comportamentos individuais da população humana e, como tal, a atividade humana é a principal causa da degradação da qualidade do ar, solo e da água, que ao longo dos anos se tem intensificado, visto que a taxa de reposição e recuperação dos recursos naturais é substancialmente inferior ao do seu uso e degradação.

O tema deste trabalho enquadra-se na problemática das emissões atmosféricas, responsáveis pela poluição do ar. Para que o controlo e monitorização da qualidade do ar exterior seja homogéneo em toda a Europa, a Comissão Europeia desenvolve normas de medição padrão e Diretivas que quando divulgadas devem ser adotadas em todos os membros da União Europeia. Como tal, a Comissão dita as regras de medição aos laboratórios de referência de cada Estado-Membro, que devem coordenar todas as estações de medição de norte a sul de cada território nacional.

A Agência Portuguesa do Ambiente como laboratório de referência da qualidade do ar, em Portugal, supervisiona a Coordenação das Comissões de Desenvolvimento Regional (CCDR), sediadas no Norte, Centro, Vale do Tejo, Alentejo e Algarve, que devem seguir as técnicas e procedimentos de medição descritos pela identidade de referência - a APA, no controlo e monitorização da qualidade do ar exterior. Os CCDR's posteriormente facultam os dados medidos à APA, e a APA reporta todos os dados de medição à Comissão.

Foram realizadas medições da poluição atmosférica existente no concelho da Amadora em Lisboa. O que se pretendeu estudar foi o procedimento de medição das concentrações das partículas atmosféricas PM_{10} e $PM_{2,5}$ em meios exteriores. Fazendo algumas modificações à metodologia de referência padrão que é descrita pela norma EN

1234:2014, tornando o processo mais simples, mais rápido na obtenção dos resultados e com menor controlo das variáveis. No fundo, pretendeu-se averiguar se a metodologia imposta pela comissão poderia ser simplificada e assim adaptada. E se essa adaptação levaria aos mesmos resultados de medição da metodologia de referência.

1.2. Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo principal a averiguação da existência de equivalência entre o método adaptado e o método de referência padrão descrito pela norma 1234:2014, na medição das concentrações das partículas atmosféricas PM_{10} e $PM_{2,5}$, em meios exteriores do concelho da Amadora, Lisboa.

Com o intuito de alcançar o objetivo principal estabelecido e possibilitar uma melhor compreensão da dinâmica do processo em estudo, foram estabelecidos três pontos focais:

- Comparação direta dos resultados de medição do método de referência padrão com os resultados de medição do método adaptado. A adaptação do método de referência correspondeu à sua simplificação, que torna o método adaptado menos rigoroso, com menor controle das variáveis, mais rápido na obtenção dos resultados e menos oneroso quando comparado com o método de referência;
- Contabilização de todas as incertezas de medição, e erros aleatórios presentes nos resultados para a obtenção de uma reta ortogonal, cujas constantes devem respeitar os critérios descritos pela norma EN 16450:2017, para que a existência de equivalência possa ser comprovada;
- Averiguação se o método adaptado pode ser validado, através da verificação do cumprimento do objetivo de qualidade de dados exigidos pela Diretiva Europeia, tendo em conta as incertezas das medições de concentrações PM.

1.3. Estrutura da Dissertação

Este trabalho desenvolve-se por nove capítulos:

No capítulo 1 é apresentado o enquadramento do tema e os objetivos que se pretende alcançar com o estudo através da análise da metodologia imposta pela norma EN 1234:2014;

No capítulo 2 é feita a introdução aos conceitos teóricos fundamentais para a compreensão do dinamismo das partículas PM_{10} e $PM_{2,5}$, é também apresentado através de ilustrações de mapas a qualidade do ar exterior na Europa (referente às partículas PM) e descrita quais as consequências da sua inalação pelas populações locais, quando se verificam níveis de qualidade do ar comprometedoras.

No capítulo 3, ocorre a descrição da componente experimental, onde é identificado o local de amostragem, a técnica de amostragem adotada e os amostradores utilizados assim como o seu princípio de funcionamento. No final deste capítulo é apresentada a determinação analítica utilizada para o cálculo da concentração das partículas e para o desempenho dos métodos utilizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos métodos gravimétricos usados, através de gráficos de barras por forma a ser possível fazer-se a comparação das concentrações de PM entre as duas metodologias. Este capítulo apresenta também os resultados das incertezas determinadas, que posteriormente são comparadas com o objetivo de qualidade de dados da Diretiva 2008/50/CE no capítulo 7.

No capítulo 5 é feita a seleção dos dados com relevância para o estudo da equivalência entre os métodos e para o cálculo da incerteza do método adaptado.

No capítulo 6 está presente a interpretação dos resultados, onde se procura explicá-los e elucidá-los por forma a discuti-los.

No capítulo 7 faz-se a avaliação do cumprimento dos objetivo de qualidade de dados impostos pela Diretiva 2008/CE/50.

Já no capítulo 8 é apresentada a conclusão da componente experimental, que procura responder de forma direta aos objetivos descritos na introdução, enquanto no capítulo 9 encontram-se as referências bibliográficas, que fundamentam a informação enunciada no capítulo 2.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Poluição atmosférica

A qualidade do ar é o que traduz o nível de poluição existente na atmosfera, é uma medida qualitativa e quantitativa. A poluição atmosférica é provocada pela mistura e/ou reação de certas substâncias químicas, mencionadas mais à frente pela Tabela 2.1, que modificam negativamente a composição natural do ar. Tais, partículas emitidas podem ter origem natural ou antropogénica e, a sua acumulação provoca impactes ambientais em diferentes escalas. À escala local, como exemplo, a forte probabilidade de formação de chuvas ácidas e de *smogs*. As chuvas ácidas são responsáveis pela destruição de património e da vegetação local bem como a contaminação de recursos hídricos e a acidificação do solo (prejudicial à atividade agrícola). Os *smogs* são provocados pelas intensas emissões atmosféricas oriundas da circulação rodoviária ou libertação de partículas atmosféricas em processos industriais, que leva à formação de “fumos” junto à superfície, cuja composição é diversificada, e ao serem inaladas pelas populações locais, podem provocar problemas no sistema respiratório dos indivíduos. Já os impactes à escala global são: existência do elevado risco de probabilidade de aumento do efeito de estufa, do agravamento do “buraco” de ozono e das alterações climáticas. Estes efeitos traduzem o elevado risco de sobreaquecimento do planeta levando à perda de massa glacial em regiões polares e, conseqüentemente, à subida do nível dos oceanos levando à submersão das regiões litorais. A degradação da camada de ozono na estratosfera leva a uma ineficiência da absorção da radiação UV, que devido à insolação, leva ao aumento da probabilidade de risco do aparecimento de cancro de pele nas populações. Por último, as alterações climáticas traduzem-se na ocorrência de fenómenos meteorológicos extremos, como tempestades de maior intensidade, vagas de frio ou de calor mais intensas.

2.2. Matéria Particulada (PM)

A matéria particulada da atmosfera é o termo geral usado que designa a mistura de partículas (sólidas ou líquidas) suspensas no ar e são designadas por partículas suspensas totais (PST). Estas variam no tamanho e na composição química. (EEA, 2013) O tamanho é, um dos fatores que determina o comportamento da partícula no campo

gravitacional da terra, o seu tempo de vida e a sua deposição nos pulmões, quando inalada. Partículas atmosféricas cujo diâmetro esteja compreendido entre 0,1 a 50 µm denominarem-se de partículas suspensas totais. (Pfeiffer,2005)

A maioria das partículas oriundas da atividade humana estão compreendidas entre 0,1 a 10 µm de diâmetro. Partículas de diâmetro superior a 10 µm geralmente são constituídas por areia e poeira soprada pelo vento de diversos locais, e geralmente contém elevados teores de sílica (Pfeiffer,2005). Quanto menor for a dimensão da partícula, maior é a sua mobilidade, percorrendo longas distâncias através de ventos dominantes e maior a sua área superficial, o que eleva a probabilidade de reação com outros compostos presentes no ar, formando partículas secundárias.

As partículas secundárias são as que se formam na atmosfera e advêm de processos químicos entre as partículas atmosféricas existentes, parte dessas partículas são oriundas da emissão de gases primários, conhecidos como gases precursores. As partículas primárias são as emitidas diretamente para a atmosfera através de uma variedade de fontes.

Os gases precursores com maior influência na gênese de partículas secundárias são: SO₂, NO_x, NH₃ e VOCs (EEA, 2013).

Uma vez na atmosfera, as partículas podem alterar a sua dimensão e composição química, através de processos químicos, que são acionados por três fatores: a concentração de gases precursores no meio, a sua reatividade na atmosfera que é dependente da concentração de substâncias altamente reativas na sua composição e, por último, o fator meteorológico, como a radiação solar e humidade relativa (EEA, 2013). A complexidade da estrutura química das partículas atmosféricas é diversificada, por considerar a composição e a origem de um elevado número de elementos primários e secundários presentes na atmosfera. (USEPA,1996)

As PST atmosféricas subdividem-se em dois grupos, as partículas de fração "fina" e as partículas de fração "grosseira". As partículas finas, PM_{2,5}, englobam qualquer partícula cuja gama de diâmetros seja igual ou inferior a 2,5 µm, já as partículas grosseiras, PM₁₀, englobam qualquer gama de diâmetros igual ou inferior a 10 µm. A percepção da diferença de tamanhos é ilustrada pela Figura 2.1.

O aumento do tamanho da matéria particulada é devido à coalescência das partículas, que é dada por colisão, motivada pela agitação térmica, que origina a formação de aglomerados, dos quais resultam partículas de maiores dimensões. (Raes *et al.*, 2000)

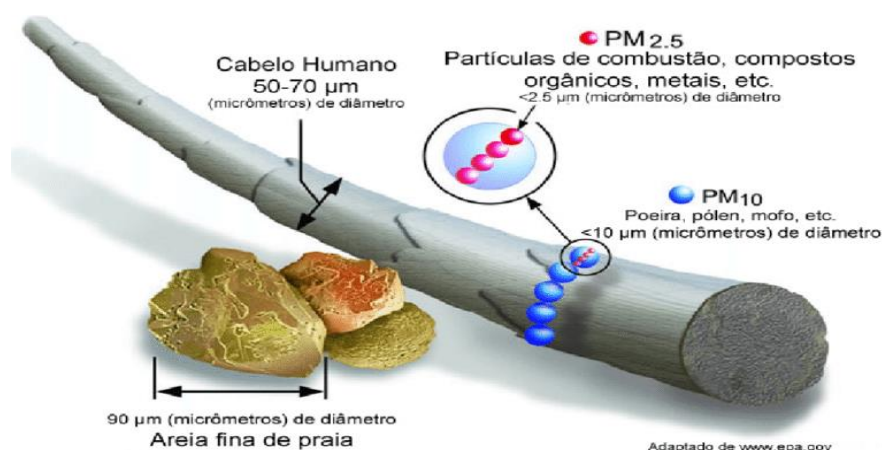


Figura 2.1. Ilustração do tamanho das partículas PM_{10} e $PM_{2.5}$. Adaptado do relatório da EEA, 2013

2.3. Fontes de emissão

A fração fina é proveniente maioritariamente da combustão de carvão, fuel, gasolina, diesel e madeira. Nos países industrializados, segundo a adaptação de Seinfeld e Pandis (1998) as partículas de fração fina são constituídas maioritariamente por sulfatos, nitratos, amónio, carbono elementar e carbono orgânico. Além de conterem uma variedade de metais formados em processos de combustão, assim como fungos, bactérias e vírus.

Já a fração grosseira é formada por processos mecânicos, como a erosão e a suspensão de partículas do solo, pelo rebentar de ondas do mar, pela suspensão de poeiras, através de construções e demolições que envolve o manuseamento de materiais e operações de trituração e moagem, em construções de carisma civil, pelas indústrias, atividades agrícolas, bem como as poeiras arrastadas através do vento em estradas não pavimentadas, e ainda pela brisa marítima.

A fração grosseira é composta maioritariamente por elementos minerais, tais como, Si, Al, Ca, Fe, Mn, Na, Cl e K. Apesar disso, nesta fração, podem também ser encontradas partículas secundárias formadas essencialmente pela interação química de gases com partículas primárias de origem mineral ou marinha. (Seinfeld e Pandis, 1998)

A emissão de PM advém de vários setores. Na Europa a contribuição da poluição pelos diferentes sectores no ano 2015 é ilustrada, respetivamente nas Figuras 2.2 e 2.3.

A identificação da fonte de emissão da partícula é alcançável através da determinação da composição da estrutura química da PM e da distribuição espacial da partícula. A distribuição espacial é função do transporte que a partícula sofre devido ao vento, e da

permanência da PM na atmosfera, que é dependente do peso da partícula, que por sua vez é diretamente proporcional ao tamanho.

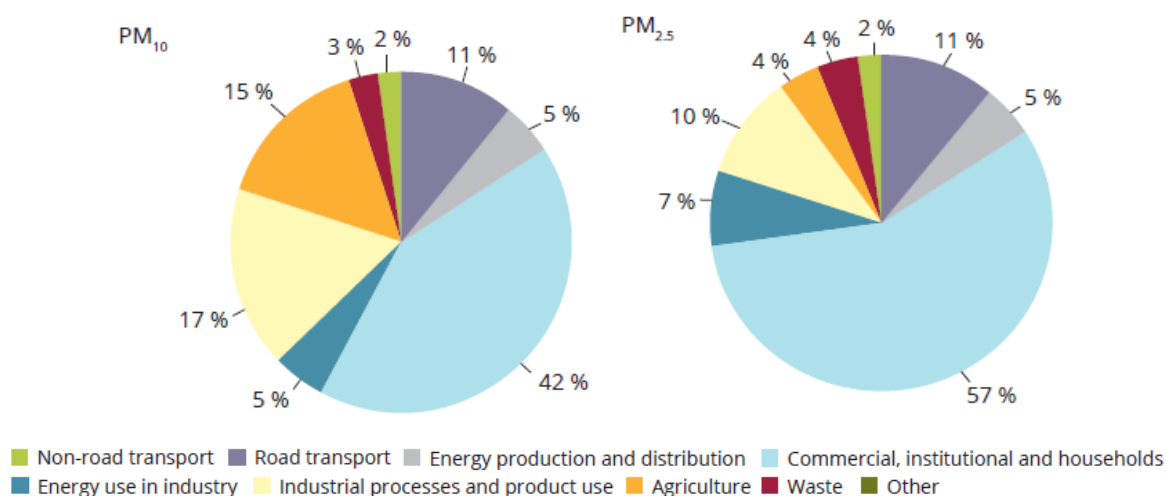


Figura 2.2. Emissão de PM pelos principais setores (Fonte: EEA, 2017)

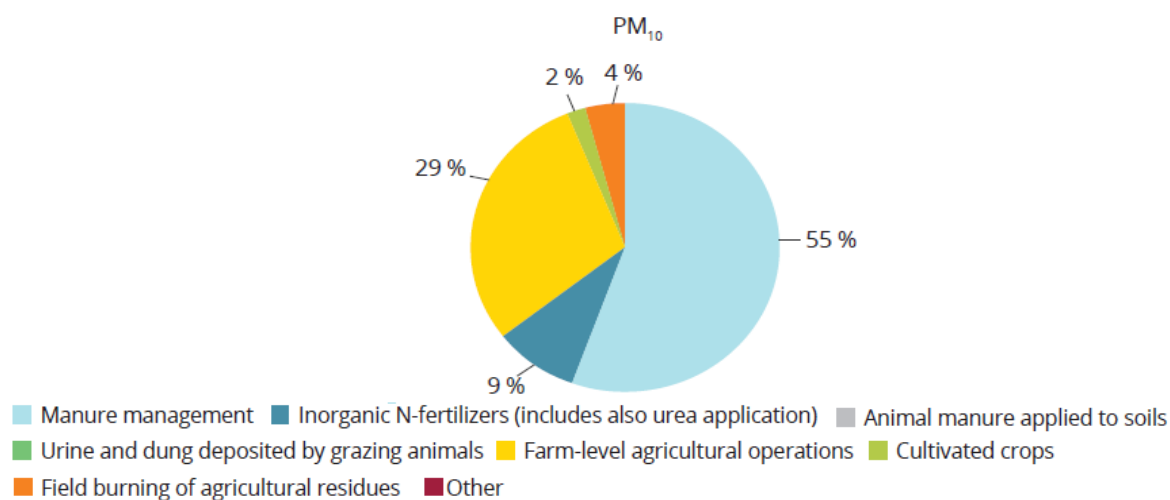


Figura 2.3. Contribuição do sector agrícola na emissão de PM10. (Fonte: EEA, 2017)

O tempo de retenção, transporte atmosférico e o destino final das partículas, diferem consoante a dimensão da partícula (Godish,1997). As partículas finas permanecem na atmosfera por períodos longos (dias a semanas) e percorrem maiores distâncias, enquanto as partículas grosseiras permanecem no ar por períodos muito mais curtos (inferiores a 24 h) e percorrem distâncias muito mais curtas (menos de 100 km). Em relação à dispersão, as partículas finas tendem a distribuir-se uniformemente em grandes áreas, enquanto as partículas grosseiras tendem a distribuir-se de forma desigual mesmo em distâncias curtas (Pfeiffer,2005) (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Características das partículas de fração fina e grosseira.

	Partículas Finas	Partículas Grosseiras
Processos de formação	Reações químicas Nucleação Condensação Coagulação	Ações mecânicas Suspensão de poeiras
Composição	Sulfato Nitrato Amónio Ião de hidrogénio Carbono elementar Compostos orgânicos Água Metais pesados (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, etc.)	Poeiras ressuspensas Cinzas Elementos com origem mineral (Si, Al, Ti, Fe) $CaCO_3$, NaCl Pólen, esporos Pedacos de plantas e animais Material resultante do desgaste de pneus
Solubilidade	Muito solúvel Higroscópico	Muito insolúvel Não higroscópico
Fontes	Combustão (carvão, fuel, gasolina, diesel, madeira) Conversão gás partícula de NO_x , SO_3 e COVs Fundições	Ressuspensão do solo (indústria, agricultura, vias não pavimentadas) Fontes biológicas Construção e demolição Spray do oceano
Tempo de retenção	Dias a semanas	Minutos a dia
Distância de transporte	>100 Km	100 Km

Fonte: adaptação de Almeida S. M. L., 2004 de Seinfeld e Pandis, 1998

2.4. Qualidade do ar europeu quanto às concentrações de PM.

O estado da qualidade do ar na Europa, no ano de 2015, foi classificado e divulgado pela Agência Europeia do Ambiente em 2017, por meio de mapas e gráficos (web: eea.europa.eu).

Nos mapas a classificação foi feita por cores consoante o intervalo de concentrações em relação ao valor limite diário/anual. O valor limite diário/anual é estabelecido pela legislação da União Europeia e é direcionado para a proteção da saúde (Tabela 2.3) Os mapas incluem apenas as estações com uma cobertura mínima de 75% de dados validados. Foram validadas 2 380 estações e 1 103 estações localizadas em toda a UE-28 para concentrações de PM_{10} e $PM_{2,5}$ respetivamente, considerou-se mais alguns países declarantes para PM_{10} ⁽¹⁾ e para $PM_{2,5}$ ⁽²⁾.

¹ Albânia, Andorra, Bósnia e Herzegovina, Islândia (considerada apenas para a média anual), a antiga Republica Jugoslava da Macedónia no Kosovo, sob a Resolução do Concelho de Segurança das Nações Unidas (UNSCR), Montenegro, Noruega, Sérvia e Suíça.

A qualidade do ar é classificada por dois critérios: o valor limite, cujo valor da concentração diário/anual não deve ser ultrapassado e, o número de excedências permitidas, que é o número tolerado de vezes (dias) que o valor da concentração pode ser efetivamente superior ao VL. No caso de PM₁₀ são permitidas 35 excedências.

Esta forma de classificação é seguida quando se tem medições contínuas, ou seja, medições em 365 dias seguidos num ano e não medições aleatórias.

Porém o mapa da Figura 2.4 é baseado em medições aleatórias. Segundo a legislação, no caso das partículas em suspensão, os Estados-Membros podem efetuar tais medições, caso demonstrem à UE que a incerteza devida à amostragem aleatória satisfaz o objetivo de qualidade de 25%. Para estes casos deve ser avaliado o percentil de 90,4 (que deve ser igual ou inferior ao VL_{diário}) em vez do número de excedências, uma vez que o número de excedências é altamente influenciado pela cobertura de dados.

Este mapa revela que em 20 Estados-Membros assim como em 5 países declarantes ⁽³⁾ 19% das estações apresentavam concentrações de PM₁₀ acima do valor limite, sendo que 95% dessas estações eram urbanas (78%) ou suburbanas (17%). O serviço de monitorização atmosférico Copernicus (CAMS) afirmou ainda que alguns dos níveis médios diários elevados foram observados durante episódios de poluição no inverno (fevereiro e março) e outono (outubro e novembro) (EEA,2017). Estes valores (picos) podem ser justificados pelo uso frequente de aquecimentos domésticos, comerciais e/ou industriais, pela invasão de poeira do Saara que afetou os níveis de poluição a sul e oeste da Europa e pelas emissões agrícolas e industriais do norte e centro da Europa.

No caso de Portugal, constatou-se que a qualidade do ar exterior foi classificada com um bom índice no ano de 2015 quer em valores diários como em valores anuais, e que é o 13º país da UE-28 com melhores índices diários de qualidade do ar. Apenas ocorreu exceção no distrito de Lisboa, onde foi atribuída uma coloração vermelha (Figura 2.4), indicativa de que o ar apresentou vários períodos com concentrações diárias de PM₁₀ superiores ao recomendado para a proteção da saúde humana (DL nº 102/2010).

Nota para os mapas: A cor verde foi atribuída a concentrações de PM abaixo do valor limite legislado, indicativo de uma boa qualidade do ar nesses locais. A cor laranja foi atribuída a valores inferiores perto do valor limite, o que aponta a uma moderada qualidade do ar. A cor vermelha foi dada a valores iguais e/ou superiores ao valor limite; estas concentrações colocam em risco a saúde das populações locais e apresentam consequências, que são mencionadas mais à frente na Tabela 2.2.

² Bulgária e da Hungria bem como Albânia, antiga República jugoslava da Macedónia, Islândia, o Kosovo sob a RCSNU 1244/99, a Noruega e Suíça.

³ Albânia, Bósnia e Herzegovina, Kosovo sob a RCSNU 1244/99, Montenegro e Sérvia.

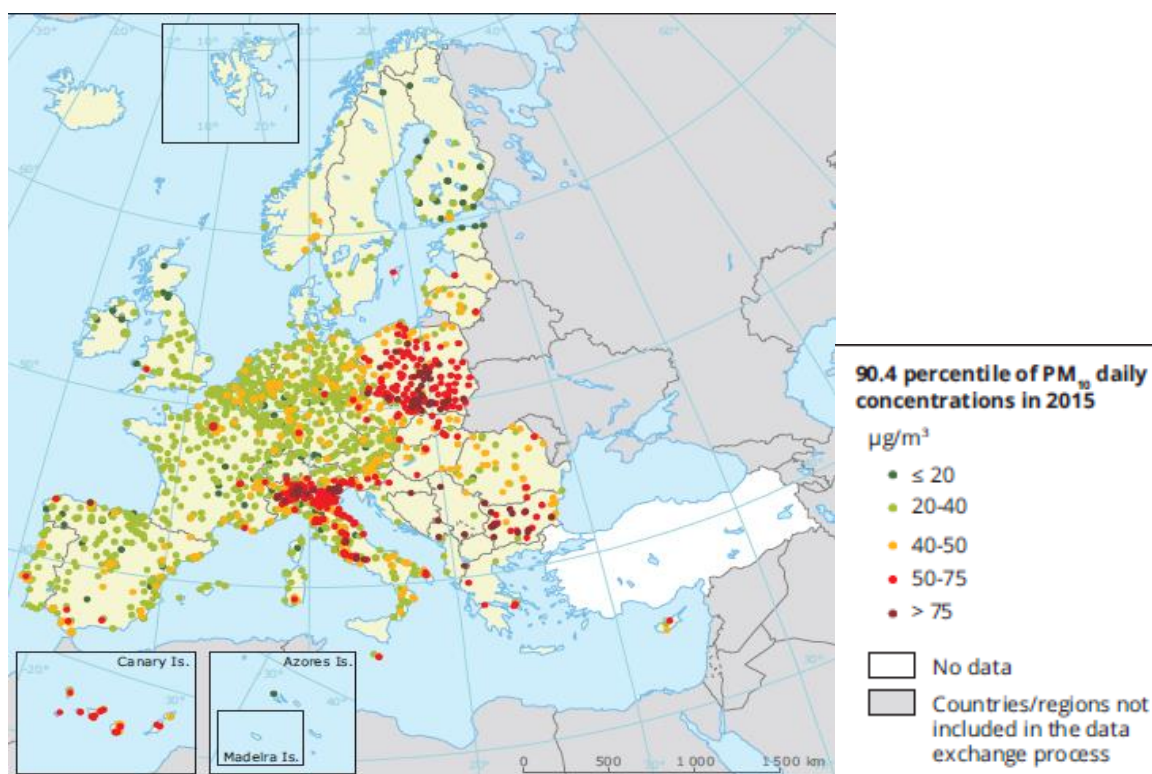


Figura 2.4. Concentração mássica diária de PM_{10} no ano de 2015- valores limites diários. (Fonte: EEA, 2017)

Nota: O mapa ilustrado na Figura 2.4 apresenta concentrações diárias observadas de PM_{10} em 2015 e mostra o percentil de 90,4 das concentrações médias diárias, que representam o 36º maior valor de uma serie completa de valores. A classificação é relacionada com o valor limite diário, onde se permite 35 excedências do valor limiar de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em um ano. As estações da antiga Republica Jugoslava da Macedónia foram excluídas, devido a problemas técnicos.

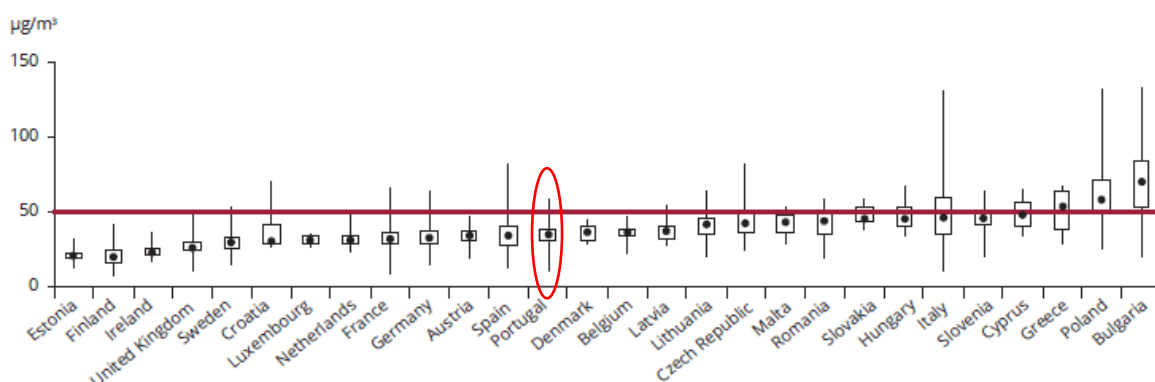


Figura 2.5. Concentração mássica de PM_{10} em 2015 em relação ao valor limite diário admissível. (Fonte: EEA, 2017)

Nota: O gráfico da Figura 2.5 é baseado para cada Estado-Membro da Europa. O Percentil de 90,4 dos valores das concentrações médias diárias correspondem ao 36º maior valor diário. As caixas de bigodes representam as concentrações mínimas e máximas registadas, os primeiros e terceiros quadris e as medianas para cada Estado-Membro. Em 25% das estações, os níveis estão abaixo do primeiro quadril e em 25% das estações as concentrações estão acima do 3º quadril. O valor limite diário estabelecido para a proteção da saúde humana é marcada pela linha a vermelho.

O gráfico deve ser lido em relação ao mapa da Figura 2.4. A situação do país depende do número de estações consideradas.

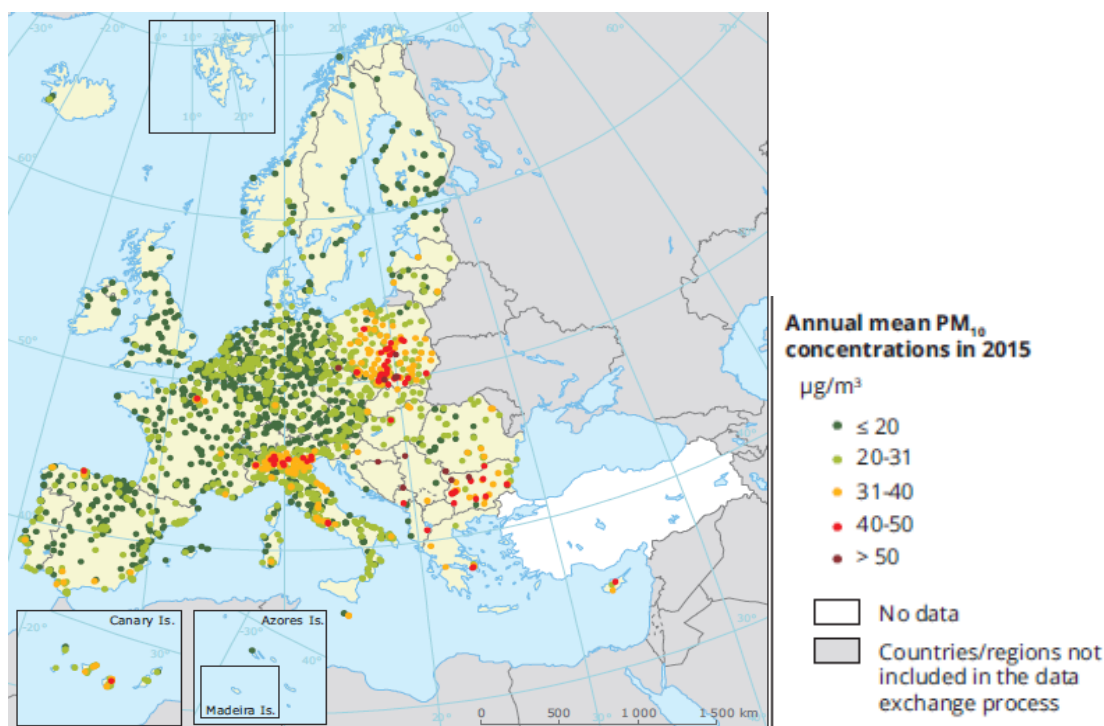


Figura 2.6. Concentração mássica de PM_{10} anual no ano 2015 - valores limites. (Fonte: EEA, 2017)

Nota:

O mapa da Figura 2.6 apresenta concentrações anuais observadas de PM_{10} em 2015. As estações da antiga República Jugoslava da Macedónia não estão incluídas devido a problemas técnicos. O valor mais estrito da WHO para a média anual ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi excedido em 54% das estações e em todos os países declarantes exceto a Estónia e a Irlanda.

Em relação ao $PM_{2,5}$, em 2015, as concentrações foram superiores ao VL em três Estados-Membros (Figura 2.8) e três outros países inquiridos ⁽⁴⁾ (Figura 2.7). Tais ocorrências foram registadas em cerca de 6% de todas as estações europeias, sendo que 93% dos casos são estações em áreas urbanas ou suburbanas (EEA, 2017).

O valor proposto na Diretiva da OMS para a média anual de $PM_{2,5}$ ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Figura 2.7) foi excedido em 75% das estações, localizadas em 27 dos 32 países reportadores de concentrações mássicas de $PM_{2,5}$. Apenas Estónia, Finlândia, Irlanda, Noruega e Suécia não apresentaram qualquer excedência em relação à diretiva da OMS de acordo com o relatório da EEA, 2017.

⁴ A Albânia, a antiga República Jugoslava da Macedónia e o Kosovo ao abrigo da Resolução 1244/99 do Conselho de Segurança das Nações Unidas

Portugal é classificado com um bom índice de qualidade de ar e é o 9º país da UE-28 com melhor de qualidade. Quanto aos VL, Portugal está abaixo do VL anual mas ligeiramente acima do VL recomendado pela OMS.

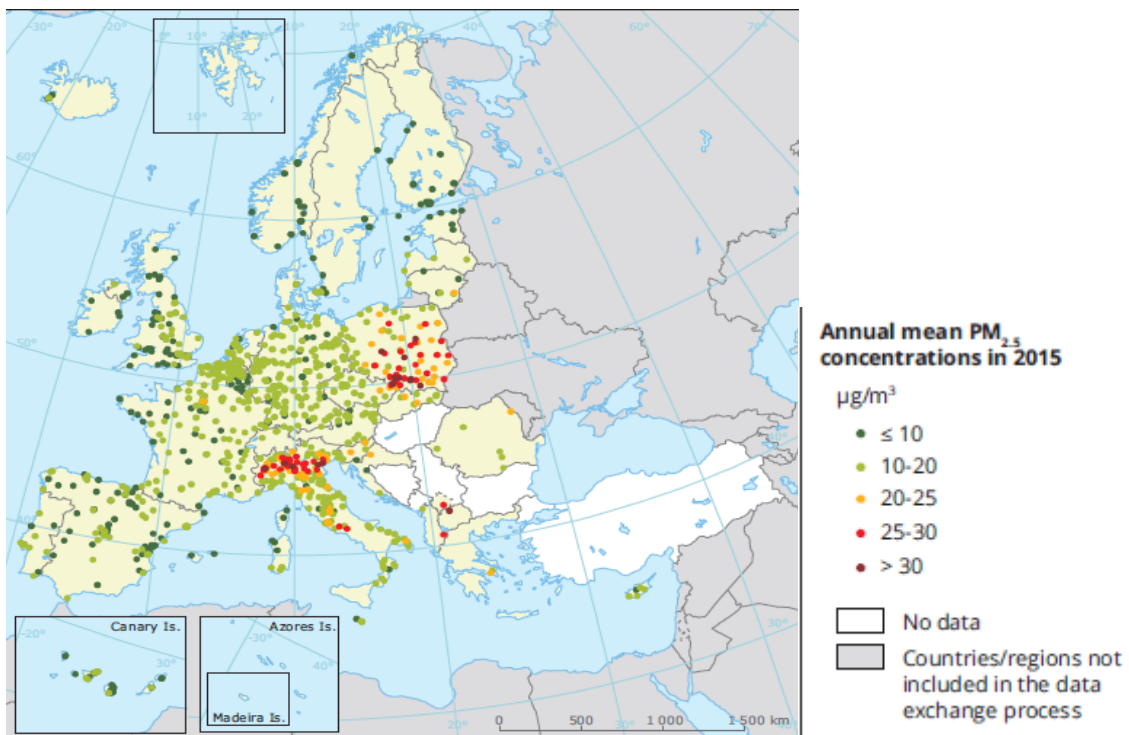


Figura 2.7. Concentração mássica de $PM_{2.5}$ anual no ano 2015 - valores limites. (Fonte: EEA, 2017)

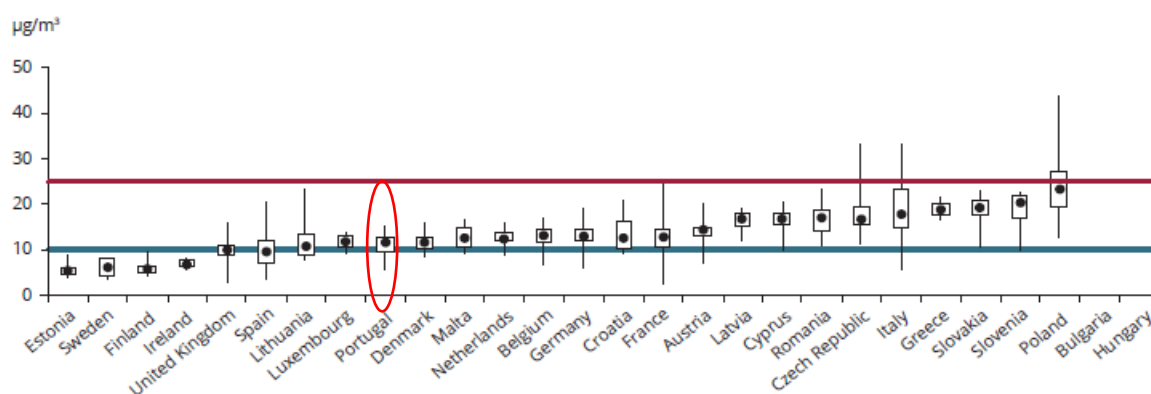


Figura 2.8. Concentração de $PM_{2.5}$ em relação ao valor limite no ano de 2015 em EU-28. (Fonte: EEA, 2017)

Nota: A linha a vermelha representa o valor limite estabelecido pela UE, a linha azul representa o limite estabelecido pela OMS

2.5. Impactes na saúde e no ambiente devido à exposição a PM

O fato das partículas PM serem de tamanho reduzido, permite que atravessem as vias respiratórias. De acordo com estudos epidemiológicos divulgados as partículas são conduzidas aos pulmões e à corrente sanguínea, e acabam por provocar efeitos severos no sistema respiratório, cardiovascular, imune e neural, podendo à exposições crónicas levar a cancros pulmonares, (EEA, 2013). Outros estudos (ex. WHO,2005,2013) provaram que a poluição atmosférica afeta a fertilidade e a gravidez, tendo efeitos negativos nos recém-nascidos e crianças. Esta exposição pode provocar efeitos negativos no desenvolvimento neural e na capacidade cognitiva da criança, que pode afetar o rendimento escolar e mais tarde a qualidade da vida adulta, levando a índices de baixa produtividade associados a um baixo nível de qualidade de vida (EEA,2017).

O fato das partículas atmosféricas PM serem partículas inaláveis e prejudiciais à saúde pública faz com que sejam incluídas no grupo de poluentes atmosféricos. Quanto menor for a dimensão da partícula atmosférica, maior é a sua aptidão de penetração nos pulmões, e conseqüentemente pior os efeitos causados na saúde (figura 2.9)

A fração de partículas $PM_{2,5}$ associa-se fortemente aos efeitos de mortalidade, e na Europa, em 2013, representava 40-80% da concentração mássica de PM_{10} na atmosfera, de acordo com relatos da EEA. Já as partículas com diâmetro compreendido entre 2,5-10 μm causam enfermidades, assim como contribuem para o aumento da mortalidade. Estudos apontam que a mortalidade associada à poluição atmosférica com PM é cerca de 15-20% maior em cidades com níveis elevados de poluição atmosférica em comparação às cidades de poluição atmosférica relativamente mais limpa (EEA, 2013). Estima-se, ainda, que na UE, a esperança de vida média dos indivíduos seja reduzida em 8,6 meses devido à exposição de $PM_{2,5}$, oriunda da atividade humana, (WHO,2006).

No anexo I, encontram-se dados estatísticos do ano de 2014, resultantes de um estudo de sensibilidade aos impactes na saúde devido à inalação de $PM_{2,5}$, em toda a UE, para concentrações de $PM_{2,5}$ superiores $C=2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De acordo com os dados estatísticos, Portugal, nesse ano, apresentou como concentração de $PM_{2,5}$ média anual $8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que resultou na perda prematura de 3 710 vidas, correspondendo a 0,04% de uma população de 9 919 000 habitantes.

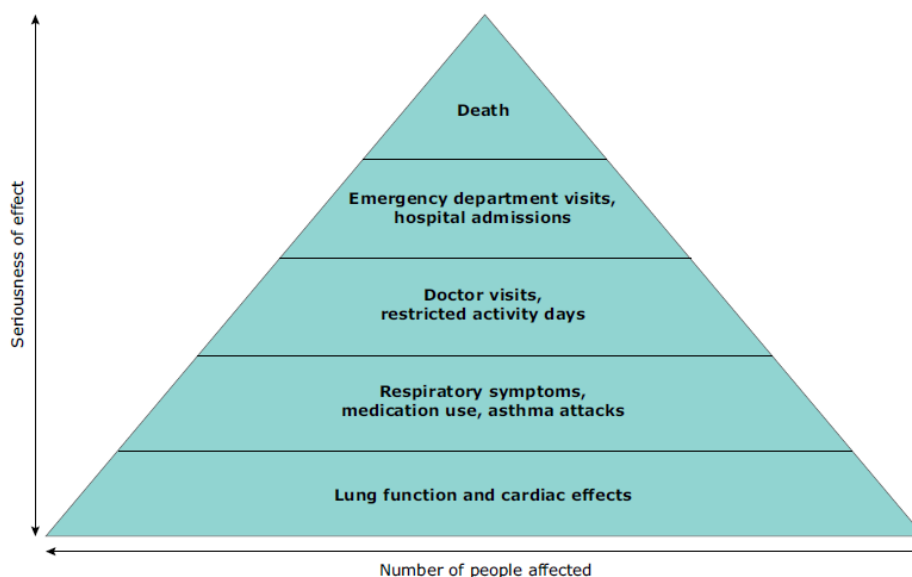


Figura 2.9. Pirâmide dos efeitos na saúde devido à inalação (fonte: EEA, 2013, baseado em US EPA).

A informação compilada nas Figuras 2.10 e 2.11 tem como base a interpolação espacial da concentração de poluente atmosférico anual, onde se pode tirar conclusões quanto à exposição da população à poluição em 2014.

A população exposta à poluição atmosférica foi estimada através da combinação do mapa de concentração mássica dos poluentes com o da densidade populacional.

A estimativa é baseada na interpolação de estatísticas anuais de dados reportados de monitorização em 2014 em combinação com dados de monitorização de estações de fundo regionais e urbanas.

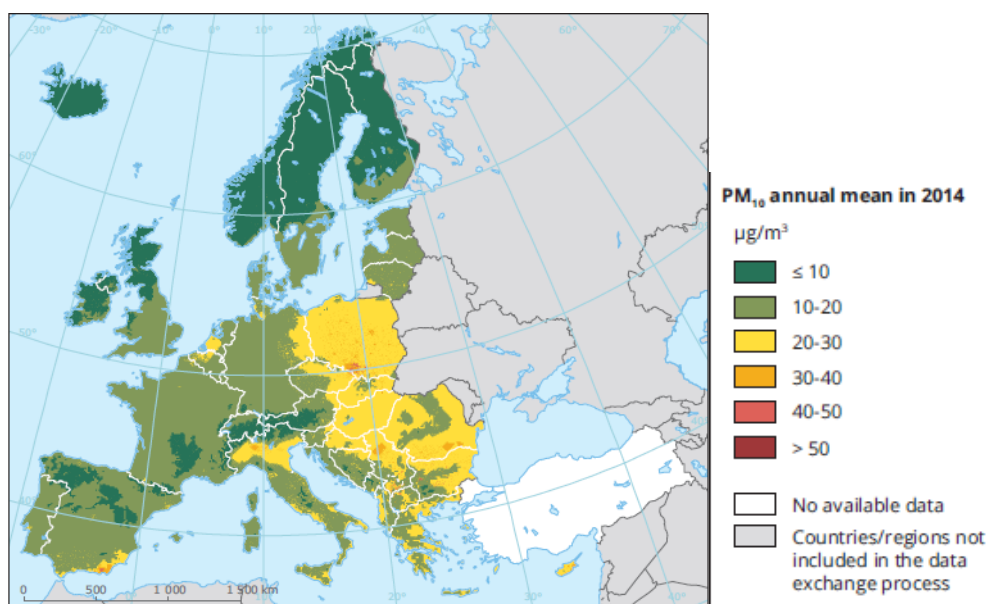


Figura 2.10. Mapa da concentração média anual interpolada de PM_{10} em 2014. (Fonte: EEA, 2017)

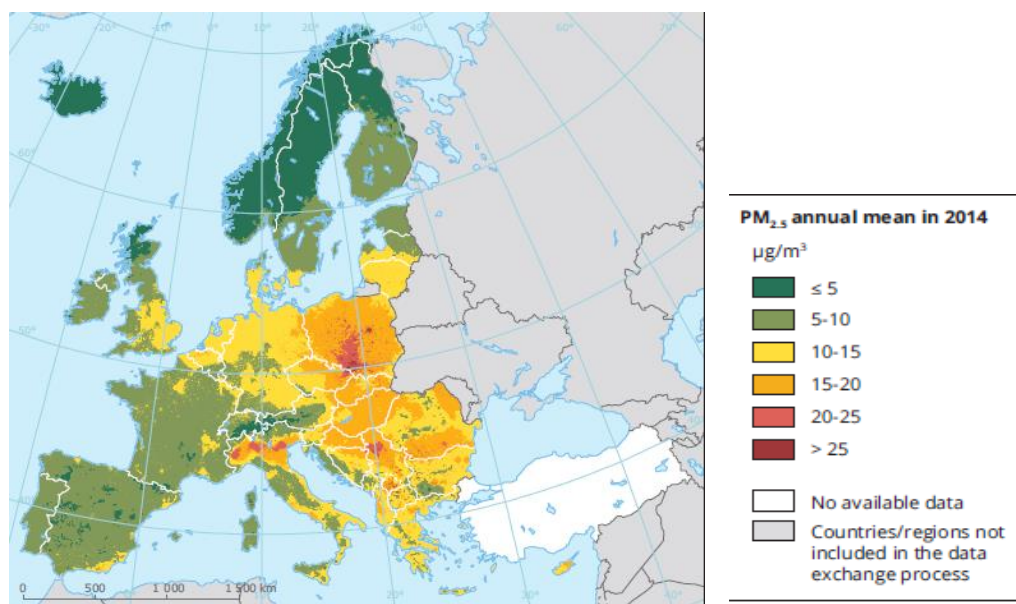


Figura 2.11. Mapa da concentração média anual interpolada de PM_{2.5} em 2014. (Fonte: EEA, 2017)

Verifica-se que pela observação dos mapas apresentados nas figuras 2.10 e 2.11, respetivamente, Portugal encontra-se na segunda classificação em ambas as frações de partículas consideradas. As concentrações mássicas de PM_{10} e $PM_{2.5}$ correspondem a $10-20\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a $5-10\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estes resultados permitem concluir que o nível de exposição da população é baixo, e que a qualidade do ar para a proteção da saúde foi assegurada no ano 2014, por não exceder os valores limites anuais (50 e $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} e $PM_{2.5}$; Diretiva 2008/50/CE) que causam impactes negativos na saúde.

Em adição aos impactes na saúde, as PM igualmente provocam efeitos adversos nos ecossistemas e no clima (tabela 2.2). É importante, no entanto, salientar que os impactes causados pela poluição dependem não só da quantidade emitida mas também da proximidade à fonte de emissão.

A fim de proteger a saúde humana e o ambiente na sua globalidade, pelo reconhecimento e a necessidade de reduzir a poluição para níveis que minimizem os efeitos prejudiciais na saúde é particularmente importante combater as emissões de poluentes na origem e identificar e implementar as medidas mais eficazes de redução de emissões a nível local, nacional e comunitário. A Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio, que transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, atualizado pelo DL 43/2015, de 27 de março, estabelece o valor limite das suas concentrações no ar ambiente, e ainda, define as regras de gestão da qualidade do ar que lhe são aplicáveis.

Tabela 2.2. Efeitos da poluição com PM na saúde, ambiente e clima

Efeitos na saúde	Efeitos ambientais	Efeitos no clima
Causa problemas graves cardiovasculares, doenças de carisma pulmonar, ataques cardíacos, e arritmias. Afeta o sistema nervoso central, sistema reprodutivo e pode originar cancro. Como consequência pode levar à morte prematura em casos extremos.	Afeta os animais da mesma forma que os humanos. Apresenta consequências no crescimento de plantas e nos processos ecossistémicos. Causa corrosão em construções (conforme a composição da PM) e sujidade em edifícios.	As variações dos efeitos climáticos são função do tamanho e composição da partícula: alguns conduzem ao aquecimento, outros ao esfriamento. Pode conduzir a alterações nos padrões de precipitação. As deposições conduzem a mudanças de albedo na superfície (habilidade da terra refletir radiação solar)

Fonte: adaptação de EEA, 2013

A Diretiva da Qualidade do ar ambiente define ainda dois padrões adicionais para $PM_{2,5}$: a exposição de concentração obrigatória (ECO) e a meta de redução da exposição nacional (Tabela 2.3). Ambos os padrões são baseados no indicador de exposição médio (AEI) definido a nível nacional. O AEI é uma média de níveis de concentração (por período de 3 anos) medidos em estações de fundo urbano (representativos da exposição da população urbana geral) selecionados para esta pelas autoridades nacionais. Os dados apresentados a seguir são analisados com referência ao AEI 2011 (média dos anos de 2009 a 2011), de forma independente ao ano de referência escolhida por cada Estado-Membro.

Tabela 2.3. Padrões para a qualidade do ar para a proteção da saúde humana - Diretiva da qualidade do ar.

Poluente	Período medio	Natureza jurídica e concentração	Comentário
PM_{10}	Diário	VL: 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Não pode ser excedido por mais de 35 dias/ano
	Anual	VL: 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Anual	VL: 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
$PM_{2,5}$		Exposição de concentração obrigatória: 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Indicador de exposição média (AEI) em 2015 (médias 2013-2015)
		Meta de redução da exposição nacional: 0-20% de redução da exposição	AEI ⁽⁵⁾ em 2020, a percentagem de redução depende do AEI inicial

⁵ Com base em medições em locais urbanos de fundo estabelecidos para o efeito avaliados em exercícios de 3 anos de média anual

Na Figura 2.12 apresenta-se o gráfico de barras com os valores dos AEI para todos os Estados-Membros da UE-28 calculado para o ano 2015 (média dos anos 2013-2015) e a situação de cada país em relação ao ECO.

As barras azuis do gráfico representam o AEI 2015, enquanto os pontos laranjas mostram as concentrações médias dos 3 anos (2013-2015) de medições em estações urbanas e suburbanas com mais de 75% de dados validados. A linha a vermelho representa a ECO.

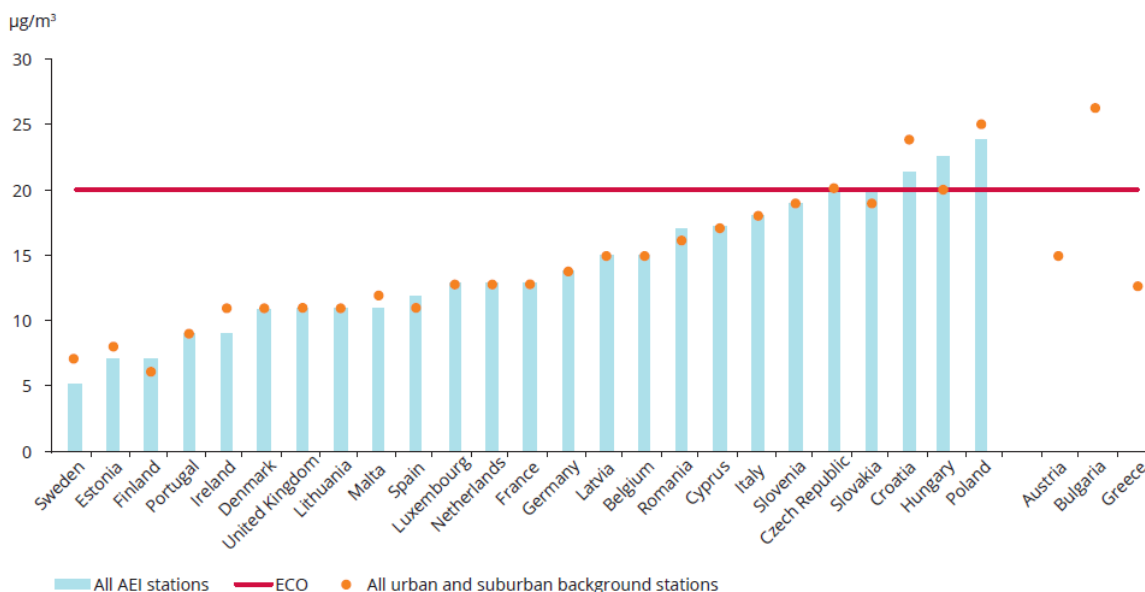


Figura 2.12. Indicador de Exposição Média em 2015 (AEI 2015) e Exposição Obrigatória de Concentração (ECO). Fonte: EEA, 2017.

Nota: Na Áustria, Bulgária e Grécia não foram designadas quaisquer estações pelos Estados-Membros para o cálculo da AEI, como tal não apresentam resultados neste campo. A Hungria e a Bulgária apresentam a EIA 2014 (2012-2014), pelo fato de não comunicarem dados de $PM_{2,5}$ em 2015

Observa-se que na maior parte dos Estados-Membros da UE-28 a concentração média de $PM_{2,5}$ (2013-2015) e a exposição média das populações (localizadas em zonas urbanas e suburbanas) são inferiores ao limiar de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com exceção de 3 Estados, sendo estes: Croácia ($21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – EIA2015), Hungria ($22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – EIA2014) e Polónia ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – EIA2015) (EEA, 2015). Foram também os Estados com menor percentagem de redução de exposição (de 2011 a 2015) em comparação com os restantes membros, e dos países que mais distantes da meta de redução para 2020 (Figura 2.13), o que comprova que até à data não existiu consciencialização para o problema da poluição atmosférica o que não levou à alteração de comportamentos e à implementação de medidas mitigadoras de emissão, fundamentais para a melhoria da qualidade do ar.

Bulgária é o Estado-Membro com concentrações de PM_{2,5} mais elevadas em comparação com os restantes membros da UE-28, com 26 µg/m³ (EEA, 2017), o que leva a deduzir que foi o país com o indicador de exposição médio mais elevado, visto que as medições das concentrações foram realizadas em estações de fundo urbano e suburbano (perto das populações). A Bulgária posicionou-se em 8º lugar do pódio dos países com maior percentagem de redução do AEI2015, porém ainda esteve distante de atingir a meta de redução prevista para 2020 (Figura 2.13).

Portugal foi um dos EU-28 que apresentou menor concentração média dos três anos e os níveis de exposição mais baixos em comparação com os restantes Estados-Membros, e esteve consideravelmente abaixo do limiar de alerta (ECO) para o PM_{2,5}. Porém ainda não conseguiu atingir a meta de redução para 2020. (Figura 2.13), o que não é muito preocupante pelo bom índice de qualidade de ar português.

A análise da Figura 2.13 permite visualizar a trajetória dos Estados-Membros para atingir as metas individuais de redução de exposição nacional, expressa em percentagem com ponto de partida em AEI2011 e ponto de chegada em AEI2020 (médias de 2018-2020).

Observa-se claramente pelo gráfico apresentado na Figura 2.13 que 13 Estados-Membros⁽⁶⁾ já conseguiram alcançar a meta de redução em 2015, o que demonstra o reconhecimento dos efeitos causados pela poluição atmosférica, e o investimento na implementação de medidas que visam combater as emissões e reduzir os níveis de poluição para níveis mais baixos, como forma de proteger a saúde.

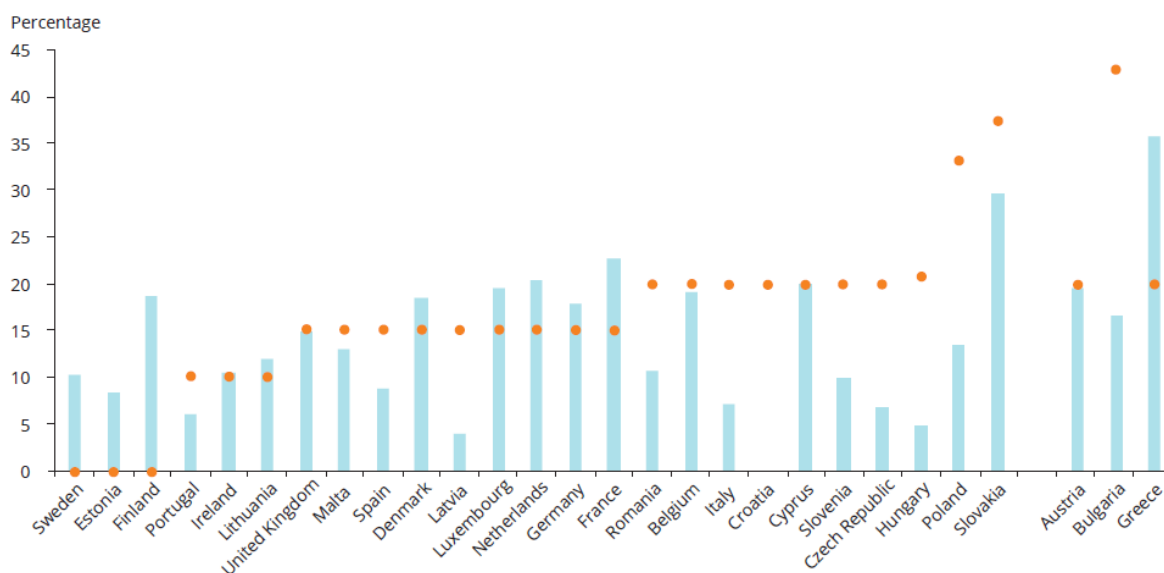


Figura 2.13. Percentagem de redução do AEI2015 em relação ao AEI2011 e distância à meta de redução nacional. Fonte: EEA, 2017.

⁶ Chipre, Dinamarca, Estónia, Finlândia, França, Alemanha, Irlanda, Lituânia, Luxemburgo, Países Baixos, Suécia, Reino Unido e Grécia.

Nota da figura 2.13: As barras azuis indicam a percentagem de redução do AEI2015 em relação à AEI2011, com exceção da Croácia, para a qual o ano de referência é 2015 e não 2011.

Os pontos a laranja indicam a meta de redução para o AEI2020 como percentagem em relação ao AEI2011 (AEI2015 para a Croácia).

Se as barras estiverem em cima do ponto, significa que a meta de redução da exposição nacional já foi atingida em 2015.

Para os Estados-Membros: Hungria e Bulgária são apresentadas a AEI2014, pelo fato de não se ter reportados dados em 2015. Áustria, Bulgária e Grécia foi usado todos os antecedentes das estações urbanas e suburbanas pelo fato de não se ter designado nenhuma estação para o cálculo do AEI.

3. Parte Experimental

3.1. Local da amostragem

A amostragem de PM foi realizada na Agência Portuguesa do Ambiente, sita na freguesia de Alfragide no concelho de Amadora, pertencente ao distrito de Lisboa.

De coordenadas geográficas WGS84: latitude $38^{\circ}44'20''$, longitude $-9^{\circ}12'27''$ e altitude de 109m (Figura 3.1)

O concelho da Amadora é composto por 6 freguesias: Águas Livres, Alfragide, Encosta do Sol, Falagueira, Vendas Nova, Mina de Água e Venteira. O concelho tem de área total $23,78 \text{ km}^2$ e uma população de 176 065 habitantes (INE, 2014), que corresponde à densidade populacional de $7\,397,7 \text{ hab/km}^2$. Quanto às fronteiras, o concelho de Amadora apresenta a nordeste Odivelas, a leste Lisboa, a sul e sudoeste Oeiras e a oeste e norte Sintra.

A freguesia de Alfragide localiza-se a sudeste do concelho de Amadora, e tem de área total $2,51 \text{ km}^2$. Em 2011 estavam registados 17 076 residentes, e apresentava a densidade populacional de $6\,800 \text{ hab/km}^2$, de acordo com dados do INE enunciados pelo relatório mais recente da Câmara Municipal do próprio concelho (Reorganização Administrativa Territorial do Município de Amadora, 2012).



Figura 3.1. Localização da Agência Portuguesa do Ambiente

A amostragem foi realizada em um ponto com proximidade a autoestradas (a 140m da IC19/2ºcircular/A37, a 13 km da estrada nacional N117 e a 184 m da IC17/A36). Para além da alta influência rodoviária existe, a predominância da brisa marítima proveniente do encontro do rio Tejo com o Oceano Atlântico (a aproximadamente 4,5 km) e do ar oriundo de Monsanto, do Parque Florestal Natural (considerado o pulmão de Lisboa, situado aproximadamente a 670 m do local de amostragem). O que se considera ser um local estratégico, de influência urbana de fundo, que pela Diretiva é definida como sendo um local em região urbana, onde os níveis são representativos da exposição da população urbana em geral. Uma vez que a matéria particulada é constituída por 70% de compostos químicos e 30% por água. Os compostos químicos presentes na composição das PM podem ser provenientes de duas fontes: natural e/ou antropogénica. Da fonte natural provêm o sal marinho, a cinza vulcânica, o pó suspenso pelo vento (por ex. de locais com alto teor de areia no solo ou de terra batida) enquanto pela fonte antropogénica provêm elementos resultantes da combustão do combustível de veículos, da geração de energia térmica, da inceneração e aquecimento doméstico. Nas cidades as principais fontes de génese de PM correspondem a: emissões nos tubos de escape de veículos; a ressuspensão do pó de estradas; e a queima de madeira, combustível ou carvão usado para o aquecimento doméstico (EEA,2013). E, portanto, pela descrição da posição geográfica do ponto de amostragem e pelas fortes influências circundantes (rodoviária, habitacional e marítima), que demonstram ser fontes de compostos estruturantes das PM, é um local com fortes probabilidades na génese de partículas PM.

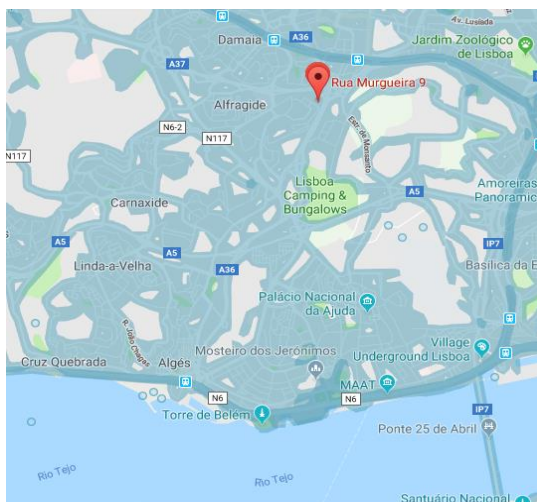


Figura 3.2. Mapa da rodovia circundante do local da amostragem



Figura 3.3. Fotografias do local da amostragem

3.2. Técnicas de amostragem

Existem diferentes práticas de amostragem que podem ser usadas para a determinação da concentração mássica de partículas atmosféricas suspensas $PM_{2,5}$ e PM_{10} . De entre essas práticas então compreendidos os processos de amostragem padronizados e os processos de amostragem não padronizados ou automatizados.

O procedimento técnico usado na componente prática deste trabalho para a determinação da concentração mássica das partículas PM foi concretizado através do método padronizado de referência, descrito pela norma EN 1234:2014.

O procedimento consiste, de forma grosseira, na recolha gravimétrica das partículas em filtros previamente pesados em condições específicas de temperatura e humidade relativa. A recolha gravimétrica das partículas é feita por amostradores padrão

gravimétricos cujas especificações técnicas são pré-definidas pela norma e são exigidas aos fabricantes para o seu funcionamento nas redes de monitorização.

Foram usadas duas técnicas de amostragem sustentadas pelo princípio da norma, porém diferentes em alguns aspetos. A primeira técnica adota uma metodologia íntegra e fiel a todos os pontos da norma. Enquanto a segunda técnica falha no controlo de alguns pontos: como nos períodos de condicionamento e no controlo das condições de condicionamento dos filtros.

3.2.1. Descrição do Método de Referência Padrão – norma EN1234:2014

Para que a qualidade do ar em toda a União Europeia (UE) seja avaliada de forma sólida, os Estados-Membros empregam técnicas e procedimentos de medição padrão. O objetivo é possuir uma metodologia harmonizada que monitorize as concentrações das partículas em suspensão PM_{2,5} e PM₁₀ no ar exterior, de acordo com a Diretiva 2008/50/CE, relativa à qualidade do ar ambiente. Como tal a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), como laboratório de referência da qualidade do ar, supervisiona a Coordenação das Comissões de Desenvolvimento Regional (CCDR), sediadas no Norte, Centro, Vale do Tejo, Alentejo e Algarve, que devem seguir as técnicas e procedimentos de medição descritos pela identidade de referência - a APA, no controlo e monitorização da qualidade do ar.

A metodologia usada é baseada na norma europeia que se centra principalmente na harmonização e na melhoria da qualidade dos dados nos métodos de medição utilizados nas redes de monitorização. É um método adequado para uso prático de rotina, mas não necessariamente o método com maior qualidade metereológica.

A norma EN 12341:2014 descreve qual a metodologia que deve ser adotada nas estações gravimétricas, para a determinação das concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5}.

Descrição do princípio do método de referência padronizado EN 1234:2014

O método padronizado indicadora da Diretiva, descrito na norma 1234:2014 assenta que o volume de ar atmosférico amostrado deverá atravessar uma entrada seletiva de tamanho determinado a uma taxa de fluxo constante definida. A colheita de partículas atmosféricas PM é realizada por meio da recolha gravimétrica por um período estabelecido de 24±1h.

A determinação das concentrações mássicas de PM presentes no ar, expressas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, são adquiridas através da razão entre o ganho de peso do filtro e o volume de ar amostrado em condições ambientais (medido no instante da amostragem e localizado próximo à entrada seletiva de partículas).

A pesagem dos filtros é feita em uma sala confinada com condições controladas de temperatura e humidade relativa entre 19-21°C e 45-50%.

A norma estabelece como intervalo de deteção valores compreendidos entre 1-150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para medições de PM_{10} e 1-120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para medições de $PM_{2,5}$. Para concentrações superiores às mencionadas o método não é validado, embora possa ser utilizado.

Descrição do desenho da cabeça do amostrador de referência

A norma europeia EN 12341:2014 contempla dois sistemas de desenho diferentes para a cabeça dos amostradores gravimétricos com base em diferentes caudais de amostragem, para além de impor como material constituinte da cabeça o aço inoxidável, o alumínio anodizado ou a liga de alumínio, tais materiais devem ser inertes, não corrosivos e com uma boa condutividade elétrica.

Os amostradores disponíveis segundo a norma são: os amostradores de alto volume, HVS, com capacidade máxima de 30 m^3/h e os amostradores de baixo volume, LVS, com capacidade máxima de 2,3 m^3/h .



Figura 3.4. Desenho da cabeça do amostrador pelo método de referência



Figura 3.5. Cabeça de amostragem do sistema LVS.

Descrição do suporte dos filtros e do filtro da amostragem

A recolha de partículas é feita com recurso a um filtro sustentado por um suporte chamado de “cassete”. A cassete deve ser de material inerte e não corrosivo (ex.: aço inoxidável), e deverá ter um desenho circular, que permita o assento do filtro em uma cama de grelha por onde o fluxo de ar possa atravessar. Quanto aos filtros, estes devem ser feitos de fibra de vidro, fibra de quartzo, ou com fibra de vidro revestida com teflon (PTFE).

Os filtros devem ter uma eficiência de separação de pelo menos 99,5% para partículas com um diâmetro aerodinâmico de $0,3 \mu\text{m}$.



Figura 3.6. Cassete de suporte do filtro de 150mm

Descrição do sistema de medição do caudal

O sistema de fluxo de ar, para a colheita de amostras, deve fornecer o caudal volumétrico necessário que permita a seleção correta do tamanho das partículas, na entrada seletiva do amostrador, e ainda um volume de ar amostrado conhecido para o cálculo da concentração de PM.

O caudal volumétrico de ar que atravessa a cabeça do amostrador deve ser controlado até 2,3 e $30 \text{ m}^3/\text{h}$ para sistemas LVS e HVS respetivamente, e deve apresentar as condições reais ambientais de temperatura e pressão na cabeça do amostrador.

Os valores instantâneos do caudal de ar e os obtidos no fim de cada amostragem devem estar compreendidos em $\pm 5\%$ e $\pm 2\%$ do valor nominal. Caso os caudais medidos ultrapassem os valores mencionados é sinal de que o caudal deve ser corrigido de acordo com as instruções do fabricante.

Armazenamento/transporte, condicionamento e pesagem dos filtros

Os filtros devem ser preservados durante o seu uso, nomeadamente durante o armazenamento e o transporte, por forma a evitar contaminações externas. O armazenamento dos filtros deve ser em caixas de *Petri* de vidro, ou em recipientes semelhantes, numa sala confinada, com temperaturas constantes entre $19-21^\circ\text{C}$, por forma a minimizar perdas de matéria volátil e semi-volátil, e a prevenir a condensação nos filtros. Em laboratório os filtros podem ser armazenados na “sala de pesagens”.

Os períodos de armazenamento dos filtros devem manter-se os mais curtos possíveis (Figura 3.7 – períodos máximos de armazenamento)

O transporte dos filtros é efetuado em recipientes fechados, dentro de caixas de *Petri* em uma caixa térmica, por forma a evitar contaminações externas e o aquecimento/arrefecimento excessivo. A condensação no interior da caixa de *Petri* durante o transporte pode ser evitada através da selagem das cassetes em sacos de plástico ou por papel vegetal.

A “sala de pesagens” é uma sala confinada, onde se monitoriza e controla a temperatura e a humidade relativa para efeitos de pesagem dos filtros. Nela existem sensores que monitorizam e controlam a temperatura e a humidade relativa. A sala de pesagens deve apresentar temperaturas compreendidas entre 19°C a 21°C e humidades relativas de 45% a 50%.

Por forma a garantir a estabilidade das condições previamente definidas e a ter perceção de eventuais anomalias climatéricas na sala de pesagens os filtros devem ser pesados pelo menos duas vezes intervaladas por um período de tempo, antes e após a amostragem (Tabela 3.1 - períodos de acondicionamento entre as sucessões de pesagens).

A balança usada deve ter uma resolução igual ou superior a 10 μg e 100 μg para filtros LVS e HVS, respetivamente.

A avaliação da exatidão e precisão da balança é feita por pesagens repetidas de um padrão de massa de 100 mg e 1g para amostragem LVS e HVS respetivamente. As pesagens são realizadas a cada 30 min, durante um período de 4 h. Os critérios para a aceitação da estabilidade de equilíbrio da balança são os seguintes:

- A precisão das pesagens, expressa como o desvio padrão dos resultados individuais, deverá $\leq 10 \mu\text{g}$;
- A deriva das leituras da balança durante o período das 4 h deverá $\leq 10 \mu\text{g/h}$

Se a leitura dos pesos diferir em mais de 10 μg das massas de referências, dever-se-á investigar a situação e resolver o problema antes de prosseguir com as pesagens.

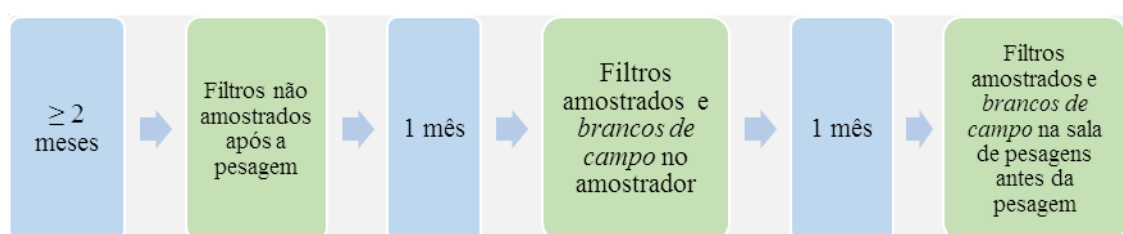


Figura 3.7. Períodos de armazenamento recomendados para os filtros.

Os filtros devem ser manipulados com pinças (de aço inoxidável ou revestidas com PTFE, caso se vá efetuar a caracterização química de metais ou hidrocarbonetos). Quando as pinças revestidas com PTFE são usadas, ocorrem descargas elétricas estáticas em filtros de fibra. Por esse motivo, nas pesagens de filtros de PTFE é usado um descarregador de eletricidade estática.

Antes da amostragem, todos os filtros devem ser identificados de forma exclusiva.

Tabela 3.1. Duração mínima de confinamento dos filtros antes de serem pesados.

Climatização da sala de pesagens	Filtro	Sucessão da pesagem	Duração do confinamento do filtro antes da pesagem
19-21°C 45-50% HR	Não amostrado	1 ^a	≥ 48h
		2 ^a	≥ 12h
		3 ^a	≥ 24h
	Amostrado	1 ^a	≥ 48h
		2 ^a	24-72h
		3 ^a	≥ 24h

Utilização de filtros brancos de campo e filtros brancos de laboratório

A utilização de filtros brancos durante o processo laboratorial é obrigatória e possibilita o andamento do controlo de qualidade. São usados no mínimo dois filtros branco de laboratório e um filtro branco de campo da mesma dimensão e material que os filtros usados nos amostradores

O filtro branco de laboratório permanece na sala de pesagens, e em cada secção de pesagens é registado o valor do seu peso. Permite a monitorização do condicionamento da sala e avalia a estabilidade das condições adjacentes à mesma.

O filtro branco de campo acompanha os filtros não amostrados e amostrados durante o percurso das deslocações e durante o período de amostragem. Estes filtros são condicionados e pesados da mesma forma que os filtros que o acompanha.

O registo dos pesos dos filtros brancos têm de obedecer ao critério de pesagens (Tabela 3.2).

Critérios das pesagens dos filtros

Subsiste na norma critérios de aceitação dos filtros. Os critérios são indicativos de eventuais problemas de climatização que podem surgir na sala de pesagens, e alertam o operador se o filtro deve ou não ser amostrado, ou se deve ser sujeito a novo condicionamento.

Os critérios são função do tipo de amostragem (LVS ou HVS) e consideram a diferença de massa dos filtros durante as diferentes sucessões de pesagens (Tabela 3.2).

Se os critérios não forem respeitados, as massas dos filtros são consideradas inválidas, e o filtro deve ser novamente condicionado (por pelo menos 24h) ou em último caso descartado (para filtros não amostrados).

Tabela 3.2. Critério de pesagem dos filtros

	ANTES DA AMOSTRAGEM	DEPOIS DA AMOSTRAGEM
AMOSTRAGEM LVS	$m_{1a} - m_{2a} \leq 0,000040g$	$m_{1s} - m_{2s} \leq 0,000060g$
AMOSTRAGEM HVS	$m_{1a} - m_{2a} \leq 0,000500g$	$m_{1s} - m_{2s} \leq 0,000800g$

Legenda:

m_{1a} : média das massas obtidas na 1ª sucessão de pesagens dos filtros não amostrados (g)

m_{2a} : média das massas obtidas na 2ª sucessão de pesagens dos filtros não amostrados (g)

m_{1s} : média das massas obtidas na 1ª sucessão de pesagens dos filtros amostrados (g)

m_{2s} : média das massas obtidas na 2ª sucessão de pesagens dos filtros amostrados (g)

Nota:

Os Filtros não amostrados com variações de massa superior a 40 µg e 500 µg para amostras LVS e de HVS são equivalente a um aumento da concentração em cerca de 0,7µg/m³, no fluxo nominal de 24h.

Os filtros amostrados com variações de massa acima de 60 µg e 800 µg para amostras LVS e HVS são equivalente a um aumento da concentração em cerca de 1 µg/m³, no fluxo nominal de 24h.

Quanto aos filtros brancos de campo e filtros brancos de laboratório os critérios de aceitação são os mencionados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Critério de pesagem dos filtros brancos

	FILTRO BRANCO DE CAMPO	FILTRO BRANCO DE LABORATÓRIO
AMOSTRAGEM EM LVS	$ m_a - m_s \leq 0,000060 \text{ g}$	$m_{1a} - m_{2a} \leq 0,000040 \text{ g}$
AMOSTRAGEM EM HVS	$ m_a - m_s \leq 0,0000800 \text{ g}$	$m_{1a} - m_{2a} \leq 0,000500 \text{ g}$

Sendo:

m_a : média de massas de filtros brancos de campo antes da amostragem (g)

m_s : média de massas de filtros brancos de campo após a amostragem (g)

m_{1a} : média das massas da primeira sucessão de pesagem (g)

m_{2a} : média das massas da segunda sucessão de pesagem (g)

A massa dos filtros (amostrado e não amostrado) corresponde à média das médias dos pesos obtidos nas sucessões de pesagens, ou seja:

$$m_{fi} = \frac{m_{1i} + m_{2i} + m_{ni}}{n_i} \quad (1)$$

i= (filtro não amostrado; filtro amostrado)

m_{1i} : média das massas do filtro obtida na primeira sucessão de pesagem (g)

m_{2i} : média das massas do filtro obtida na segunda sucessão de pesagem (g)

m_{ni} : média das massas de filtros obtida na n sucessão de pesagem (g)

m_f : massa final do filtro (g)

Frequências de calibrações aos equipamentos

É necessário realizar: manutenções, calibrações e testes de calibrações frequentes aos equipamentos, envolvidos no processo de obtenção da concentração de PM, para que haja um controlo de qualidade e sejam asseguradas (dentro dos limites impostos pela Diretiva 2008) as incertezas das medições.

Na Tabela 3.4 indicam-se as frequências das verificações e calibrações dos equipamentos. Esses procedimentos são considerados como um mínimo necessário que mantem o nível de qualidade exigido pela diretiva 2008.

Tabela 3.4. Frequências das verificações e calibrações dos equipamentos

Calibração, verificação e manutenção	Frequência	Requisitos
Manutenção regular do sistema de amostragem	Recomendado pelo fabricante	Conforme necessário
Verificação dos sensores de temperatura e pressão no amostrador	De 3 em 3 meses	± 3 K ± 1 kPa
Calibração dos sensores de temperatura e pressão no amostrador	Anual	$\pm 1,5$ K $\pm 0,5$ kPa
Verificação interna do caudal do amostrador	De 3 em 3 meses	5 %
Calibração interna do caudal do amostrador	Anual	1%
Verificação do vazamento do sistema de amostragem	Anual	1 %
Verificação dos sensores temperatura e umidade relativa da sala de pesagens	De 6 em 6 meses	± 1 K $\pm 3\%$ de HR
Calibração dos sensores temperatura e umidade relativa da sala de pesagens	Anual	Padrão de referência
Calibração da balança de pesagem	Anual	Padrão de referência

3.2.1.1. Método de referência – descrição do procedimento usado

O cálculo das concentrações das partículas atmosféricas PM no método de referência padronizado seguiu na íntegra a metodologia da norma EN 1234:2014.

O procedimento para a aquisição das concentrações foi dividido por fases: a primeira fase inclui o armazenamento, manuseamento, condicionamento e pesagem dos filtros não amostrados; a segunda fase refere-se ao transporte e da amostragem e, a última fase, é o condicionamento, pesagem dos filtros amostrados e determinação da concentração de PM. (As fases estão esquematizadas na Figura 3.8).

As pesagens dos filtros foram realizadas em duas sucessões com 6 repetições cada uma, em uma sala própria com condições de temperatura e humidade relativa controladas (19-23°C e 45-55%). Os períodos de condicionamento e os critérios mencionados pela norma foram verificados e cumpridos.

As pesagens dos filtros não amostrados e amostrados foram concretizados na sala de pesagens com recurso a uma balança eletrónica digital A&D de modelo GR202.

O controlo e a monitorização das condições presentes na sala de pesagens foi possível com recurso a um termohigrómetro GE que facultava a temperatura e a humidade relativa em intervalos de 15 minutos. Posteriormente esses valores são registados em um ficheiro informático LEM data log, tratados e guardados pelo técnico.

Os filtros são constituídos por fibra de vidro para ambas as frações estudadas, com diâmetro de 150 mm para PM_{10} , e 47 mm para $PM_{2,5}$.

O manuseamento e armazenamento dos filtros foi feito através de pinças de plástico ou metálicas e a placas de Petri de vidro proporcionais ao tamanho dos filtros. Quanto ao transporte, os filtros foram transportados em placas de *Petri* numa caixa térmica.

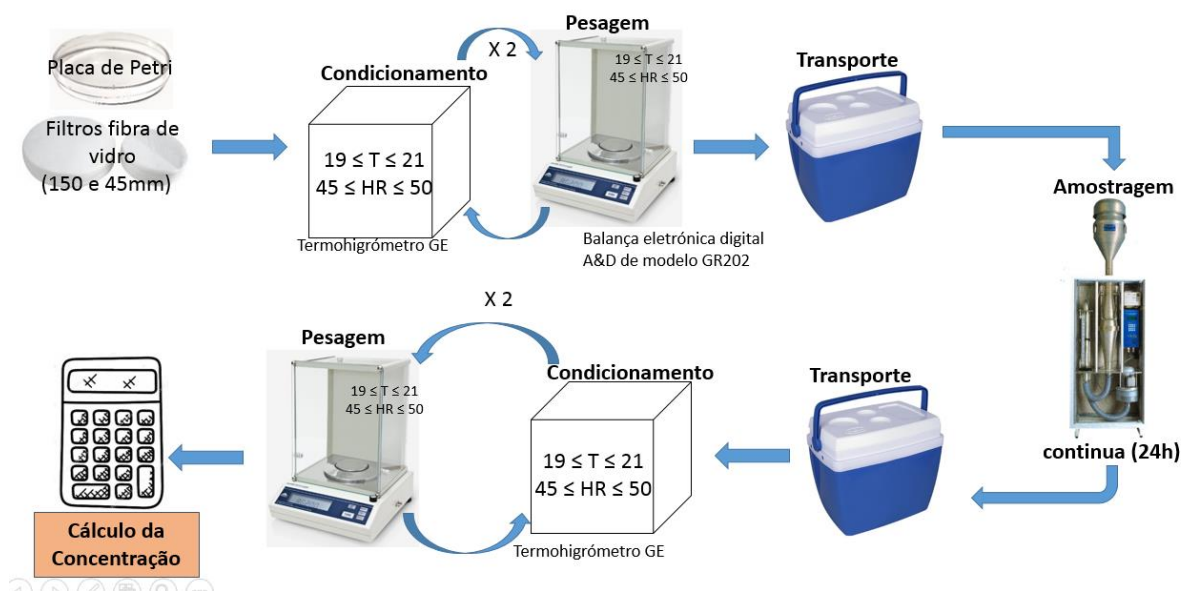


Figura 3.8. Esquema das etapas seguidas na metodologia de referência.

3.2.1.2. Método adaptado

A determinação das concentrações PM no método adaptado teve como base a metodologia da norma EN 1234:2014, contudo não se fez o controlo de todas as suas variáveis, tais como: do condicionamento e da pesagem dos filtros a 19-21°C e 45-55% de HR, da realização de pelo menos 2 sucessões de pesagens, da utilização de brancos de laboratório e de brancos de campo e dos critérios de massas.

Este método é menos trabalhoso pelo fato de ser executado em 3 fases mais acessíveis: pesagens dos filtros imediatamente antes/após a amostragem; transporte e amostragem; e a determinação da concentração de PM (Figura 3.9)

As pesagens foram realizadas através de uma balança analítica digital Mettler toledo AG245, em uma sala não climatizada e, portanto, não controlada para fins de armazenamento e condicionamento dos filtros.

Para o estudo do efeito do ambiente no peso dos filtros, são feitas 4 pesagens no total, em dias diferente com 3 repetições, onde se fez a comparação das duas primeiras sucessivas pesagens dos filtros não amostrados e a comparação das duas segundas pesagens sucessivas dos filtros amostrados.

A noção das condições de temperatura e humidade relativa da sala foi dada pelo higrómetro HD 8501H.

Os filtros usados foram de fibra de vidro para ambas as frações com 150 mm de diâmetro.

Quanto ao manuseamento e armazenamento dos filtros recorreu-se a pinças de plástico ou metálicas e a placas de Petri de vidro proporcionais à dimensão dos filtros. Os filtros foram armazenados na sala de pesagem e transportados em placas de *Petri* numa caixa térmica.

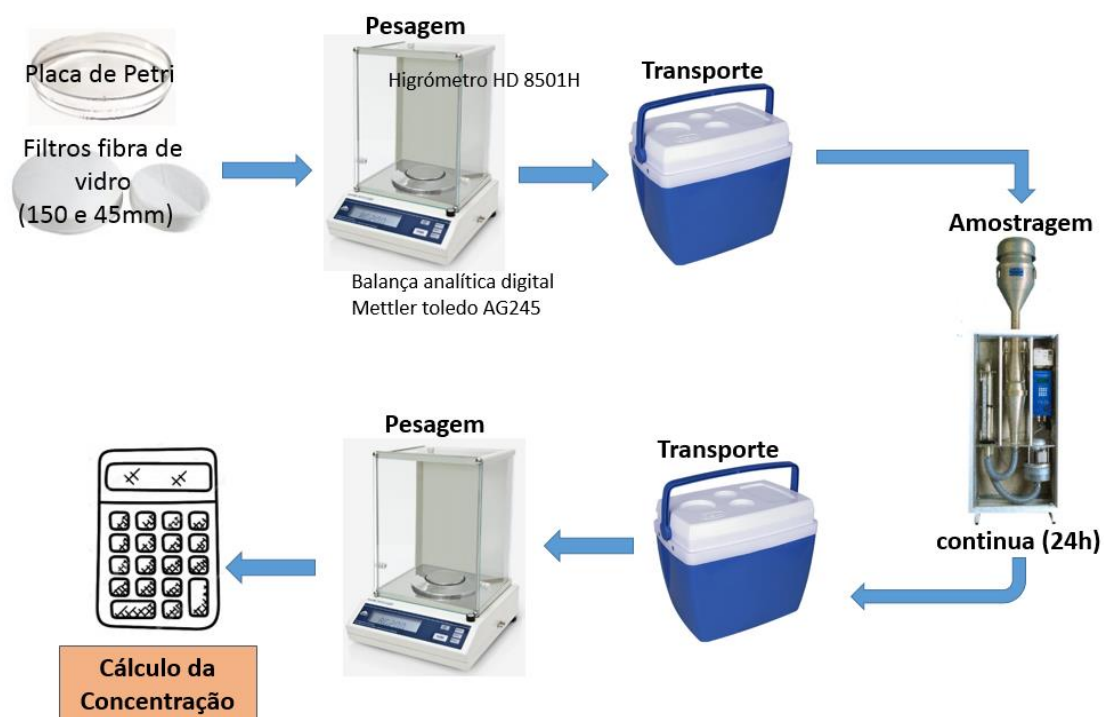


Figura 3.9. Esquema das etapas seguidas no método adaptado.

3.3. Método de amostragem utilizado

A amostragem de PM_{10} e $PM_{2,5}$, pelo método gravimétrico, foi efetuada num período de 5 meses (fevereiro a junho) no ano de 2018, por quatro amostradores (3 em HVS - Digital HD 77 e, 1 em LVS - Sven Lekel). Todos os amostradores operaram em paralelo, com ciclos de 24 horas de funcionamento e 48 horas de pausa.

Foram amostrados 39 filtros em cada amostrador, obtendo no final o total de 156 amostras, que são no final pesadas para a determinação da massa de matéria PM colhida.

3.3.1. Princípio de funcionamento dos amostradores

Os amostradores gravimétricos são instrumentos que usam forças inerciais e gravimétricas, e que recorrem às propriedades dinâmicas das partículas, com o objetivo de as caracterizar em função do seu diâmetro aerodinâmico.

O princípio do funcionamento dos amostradores gravimétricos é sempre o mesmo, devido a isso, é feita uma breve descrição teórica do seu funcionamento, acompanhado pelo esquema (Figura 3.10), que ilustra a parte interna da cabeça de um amostrador gravimétrico padrão.

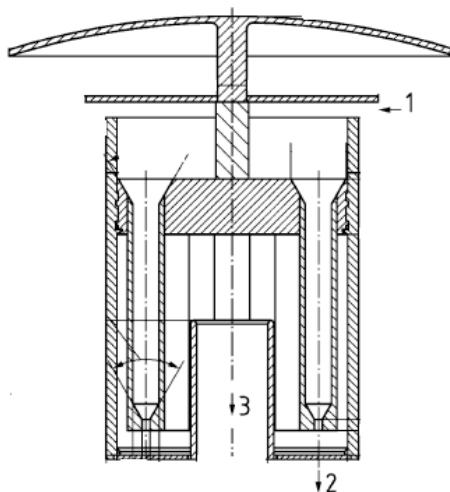


Figura 3.10. Ilustração interna da cabeça do amostrador. Fonte: adaptação da norma EN 1234:2014.

O ar atmosférico é composto por partículas de diversas dimensões, com massas diretamente proporcionais ao seu tamanho. A recolha de amostras de PM é iniciada com a sucção do ar para dentro da cabeça do amostrador, que resulta do funcionamento do motor (o ar entra no ponto 1 da Figura 3.10), que oferece às partículas a mesma quantidade de movimento, independentemente das suas massas (Equação 2).

Posteriormente, o ar entra em uma câmara, com diversos aceleradores circulares, de forma cônica e afunilada, de comprimento e largura determinados segundo a norma. Os aceleradores podem ser trocados conforme o intervalo de diâmetros das partículas que se quer amostrar, eles são os responsáveis pelo aumento da velocidade das partículas e pela sua colisão sobre um prato de impacto lubrificado (ilustrado pelo número 2 na Figura 3.10). As partículas mais pequenas, de menor massa, para a mesma quantidade de movimento que recebem, adquirem maior velocidade e são projetadas para fora do prato, por sofrerem uma colisão elástica, causada pelo impacto (ponto 3 da figura), e vão

cair no filtro que as recebe. Já, as partículas maiores, de maior massa (maior diâmetro) adquirem menor velocidade que as partículas mais pequenas, e ao colidir no prato são agarras pelo lubrificante, onde ficam com a energia passiva (devido à colisão inelástica) e tornam-se estáticas.

$$\vec{Q} = m \times \vec{v} \quad (\text{equação 2})$$

Sendo:

Q: quantidade de movimento ($\mu\text{g.m/s}$)

m: massa da partícula (μg)

v: velocidade da partícula (m/s)

Nota:

Pode-se constatar, pela Equação 2, que para a mesma quantidade de movimento, as massas e as velocidades tem de ser inversamente proporcionais. Ou seja, partículas de massas diferentes podem ter a mesma quantidade de movimento, caso a velocidade da partícula mais leve seja maior à velocidade da partícula mais pesada.

Sendo a intensidade da aspiração do ar igual que oferece a mesma quantidade de movimento para todas as partículas PM, as partículas mais pequenas, com menor massa, são aceleradas e ganham maior velocidade comparativamente com as partículas de maiores dimensões, maiores massas, maiores diâmetros.

A eficiência de separação dos diâmetros de PM é função da massa das partículas e das velocidades do jato de impacção. A uma determinada velocidade, a eficiência de remoção é tanto quanto maiores as dimensões das partículas (Figuras 3.11 e 3.12).

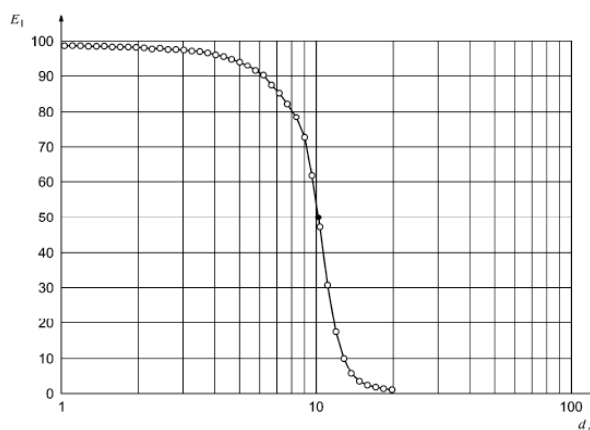


Figura 3.11. Eficiência do impactor padrão em relação ao diâmetro aerodinâmico de amostragens para PM_{10}

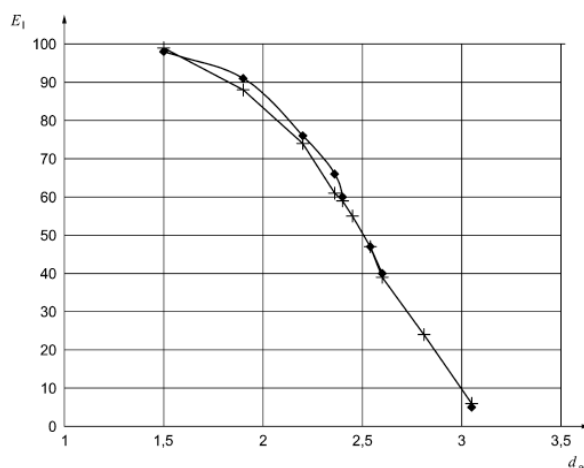


Figura 3.12. Eficiência do impactor padrão em relação ao diâmetro aerodinâmico para amostragens de $PM_{2.5}$

3.3.2. Coletor de elevado caudal

O amostrador Digital DH 77 (Figura 3.13) é um amostrador HVS manual com capacidade de amostrar 6 a 60 m^3/h de ar. As partículas atmosféricas são colhidas através de um filtro com diâmetro total e útil de 150mm e 140mm.

O fluxo de ar é controlado através de um rotâmetro calibrado por um gasómetro.

O controlo do tempo exato da amostragem e do registo da temperatura e humidade relativa ambiente durante o período de amostragem é feito através de uma unidade de microprocessador integrado no equipamento, por este meio, a quantidade de ar que flui através do filtro é definido com elevada precisão.

O Digital DH77 foi utilizado na amostragem de PM_{10} (no método de referencia padronizado e no método adaptado) e $PM_{2.5}$ (no método adaptado) (Tabela 3.6).

Tabela 3.5. Identificação dos amostradores Digital DH77 usados para PM.

	<i>Método de referência</i>	<i>Método adaptado</i>
PM_{10}	Touchscreen 180	Touchscreen 179
$PM_{2.5}$	-	145

OBS: O equipamento é o mesmo, o que difere é o numero da serie, que o identifica

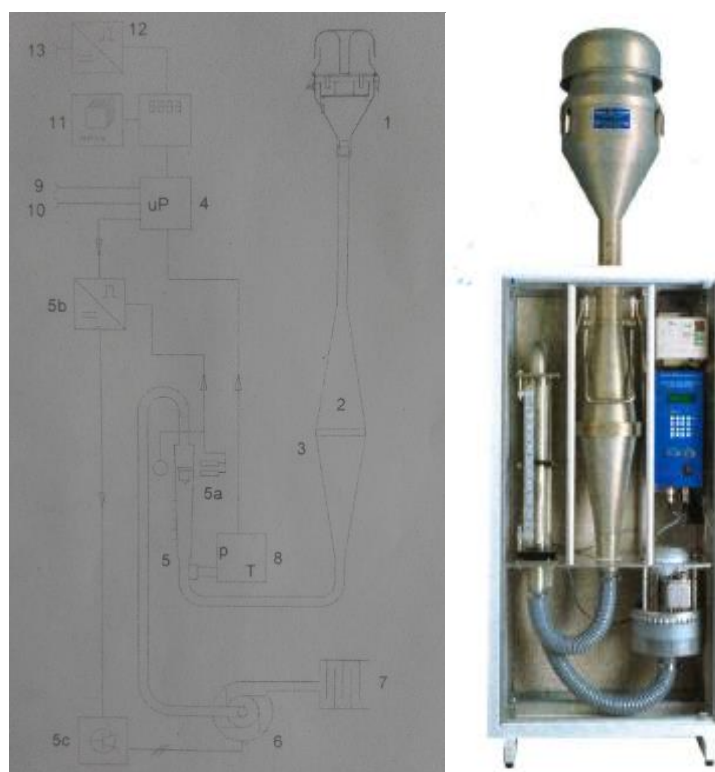


Figura 3.13. Esquema do sistema do amostrador Digitel DH77. Fonte: Manual do amostrador Digitel DH 77.

Legenda:

1: pré-separador; 2: câmara separadora; 3: suporte do filtro; 4: microprocessador; 5: medidor do fluxo; 5a: sensor de fluxo; 5b: controlo de fluxo; 5c: conversor de frequência; 6: ventildora; 7: amortecedor; 8: medidor de temperatura e pressão; 9: interface da impressora; 10: interface RS-232C; 11: interface do PC-card; 12: conversor dos dados do vento; 13: interface dos dados do vento.

As eficiências de separação do Digitel DH77 são apresentadas através de gráficos (Figura 3.14 e 3.15). Nota-se que quanto menor o fluxo de ar de entrada, menor o jato de impacção que, por sua vez, leva à menor separação de matéria particulada.

Pela observação dos gráficos conclui-se que o fluxo de ar amostrado deverá ser de 30 m^3/h para partículas atmosféricas de 2.5 e 10 μm de diâmetro aerodinâmico.

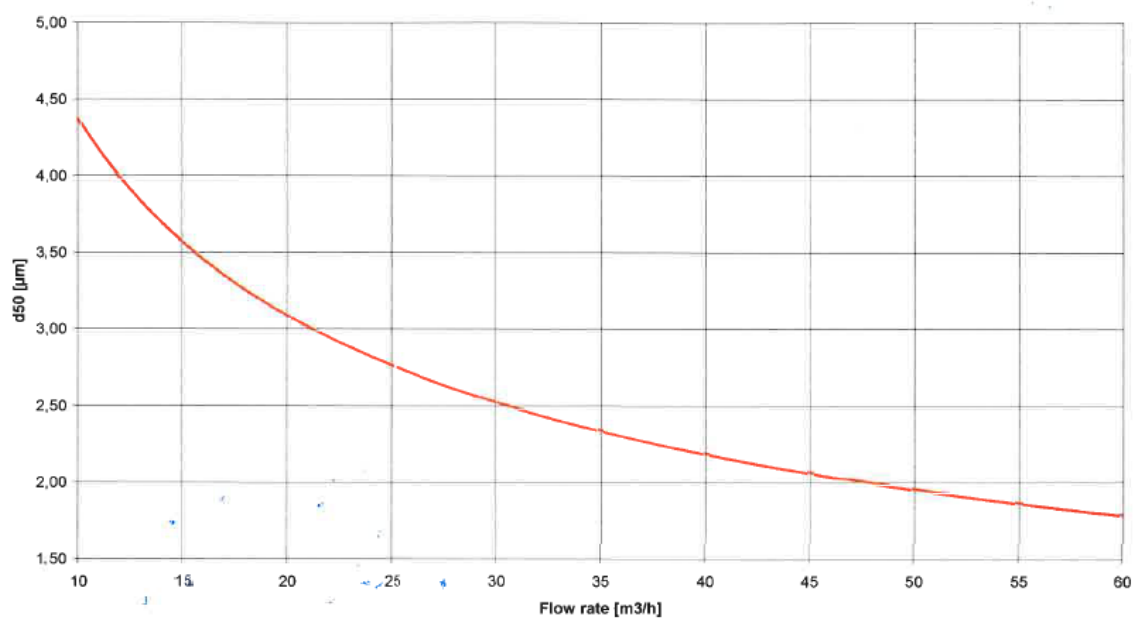


Figura 3.14. Eficiência de separação do Digital DH 77 para partículas $PM_{2.5}$. Fonte: Manual do Amostrador Digital DH77.

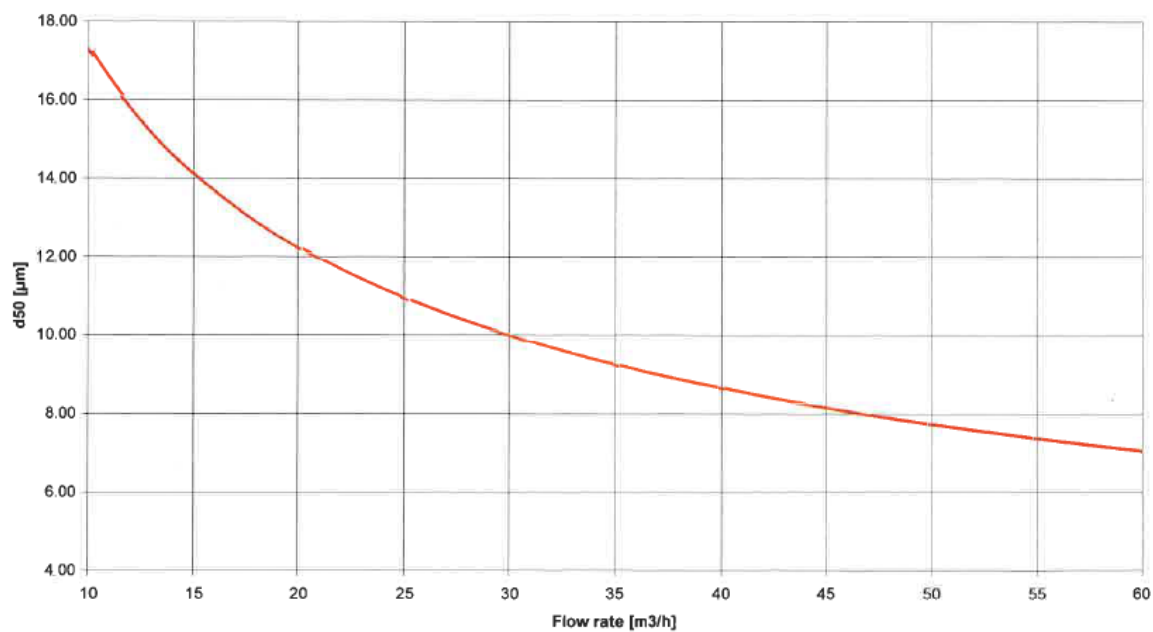


Figura 3.15. Eficiência de separação do Digital DH 77 para partículas PM_{10} . Fonte: Manual do Amostrador Digital DH77.

3.3.3. Coletor de baixo caudal

O amostrador *Sven lekel seq 47/50* é um amostrador LVS sequencial com capacidade de suporte de 17 filtros + 1 filtro branco de campo com 45mm de diâmetros, que ficam sobrepostos uns aos outros. Os filtros são ordenados dentro de dois compartimentos de forma cilíndrica, paralelos um ao outro. Conforme os dias de amostragem evoluem os filtros amostrados são transferidos para outro compartimento, onde ficam armazenados (Figura 3.16). A substituição dos filtros é feita automaticamente graças ao programa informático de controlo instalado no seu sistema. Após completo o ciclo de amostragem é feita a recolha dos filtros pelo técnico para determinação da massa colhida.

A vantagem da utilização do amostrador sequencial é a disponibilização de amostragens por períodos mais largos, superiores a 24h, sem que haja deslocação propositada do técnico até ao amostrador, para que a troca dos filtros seja efetuada.

Trata-se de um amostrador com caudal volúmico de amostragem máximo de $2,3m^3/h$.

Durante o armazenamento dos filtros no amostrador o risco de evaporação de matéria particulada volátil e o de formação de gelo é nulo, devido ao volume pequeno de ar disponível entre as sobreposições dos filtros e ao mecanismo de aquecimento dos filtros, que é acionado quando o sensor do amostrador deteta temperaturas ambientais abaixo do ponto de orvalho.

O *Sven* possui uma unidade de microprocessador integrado que controla o tempo exato da mudança dos filtros e que regista a temperatura e humidade relativa do ar ambiente durante a amostragem, o que permite definir com precisão as condições e a quantidade de ar que atravessa o filtro.

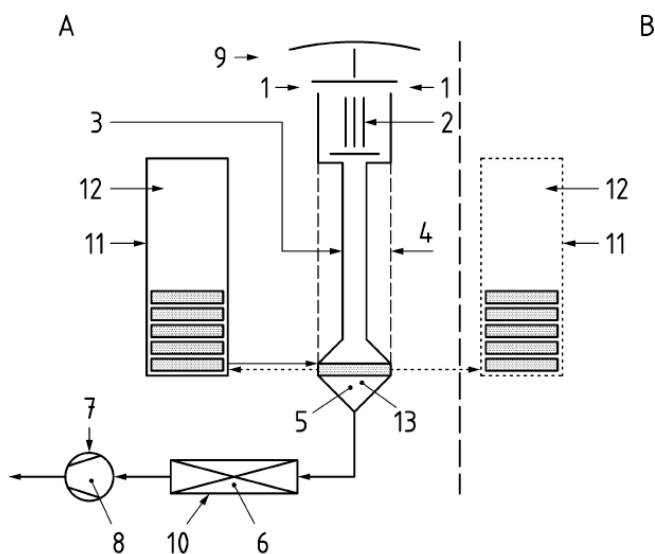


Figura 3.16. Desenho do amostrador sequencial (norma 1234:2014).

Legenda:

..... Entrada de ar da bainha e sistema recipiente; _ _ _ caminho sistemático do filtro branco/ filtro amostrado; 1: entrada da amostra de ar; 2: impactores; 3: tubo de conexão; 4: entrada do ar na bainha (opcional); 5: suporte do filtro; 6: dispositivo de medição de fluxo; 7: bomba; 8: sistema de controlo de fluxo; 9: Medição da temperatura T_a e Pressão P_a ; 10: medição da temperatura e Pressão; 11: troca de amostras e armazenamento de filtros; 12: medição da temperatura de armazenamento; 13: medição da temperatura do ar próximo ao filtro.

O amostrador *Sven lekel seq 47/50* fez amostragens de $PM_{2.5}$ no método de referencia padronizado.

Quanto menor o fluxo de ar de entrada, menor o jato de impacção que, por sua vez, leva à menor separação de matéria particulada e, por tanto, a um intervalo mais amplo de diâmetros colhida pelo filtro.

Para partículas de 2.5 μm de diâmetro aerodinâmico o fluxo de ar amostrado deverá ser 2,3 m^3/h .

3.4. Determinação analítica

3.4.1. Análise gravimétrica

As concentrações mássicas de PM devem ser expressos em $\mu g/m^3$, com o volume de ar correspondente às condições ambientais perto da entrada de ar durante o período de amostragem.

A concentração de PM é calculada através da Equação 3.

$$C = \frac{m_2 - m_1}{Q \times t} \quad (3)$$

Sendo:

$m_2 - m_1$: ganho de massa do filtro (μg)

$Q \times t$: Volume de ar amostrado (m^3)

m_2 : média das massas obtidas das sucessões de pesagem do filtro amostrado (μg)

m_1 : média das massas obtidas das sucessões de pesagem do filtro não amostrado (μg)

Q: Caudal volumétrico de ar às condições ambientes durante a amostragem (m^3/h)

t: período de tempo em que ocorreu a amostragem (h)

3.4.2. Estudo do desempenho do método

O cálculo da concentração de PM requer três medidas de entrada que afetam diretamente a quantidade de saída alusiva à concentração (Figura 3.17). Por sua vez essas quantidades são afetadas por inúmeros fatores, tais como:

- Mudanças no desenho da cabeça do amostrador;
- A taxa de fluxo de ar na amostragem;
- Perda de massa no filtro, devido à deposição de PM no sistema pneumático do amostrador entre a cabeça e o filtro;
- Perda de massa descontrolada no filtro devido a volatilização de água e de partículas voláteis em qualquer momento entre a colheita e a pesagem;
- Alterações no peso dos filtros devido, por exemplo, à adsorção de água e compostos semi-voláteis,
- Adição falsa ou perda de material, flutuabilidade ou eletricidade estática.



Figura 3.17. Medidas de entrada para o cálculo da concentração de PM.

A norma europeia tem como o intuito de minorar os efeitos desses fatores no resultado das medições e de reduzir as incertezas das concentrações, para que a qualidade e o controlo de qualidade dos resultados seja garantida.

Os procedimentos de garantia/controlo de qualidade são em função da frequência das atividades realizadas: as atividades praticadas a cada medição (manipulação, manuseio, condicionamento e pesagem dos filtros) e as atividades praticadas com menor frequência (calibrações, limpezas e testes ao sistema de amostragem). É importante salientar que os valores medidos pelos equipamentos usados são altamente dependentes das condições e das características que apresentam, por isso devem ser verificados e calibrados.

O desempenho da metodologia padronizada considera assim três vertentes:

- A determinação da incerteza dos valores medidos pelos equipamentos usados;
- A enumeração das fontes individuais de incerteza e
- A comparação da incerteza obtida com o objetivo de qualidade dos dados exigidos pela Diretiva 2008/50/CE (Tabela 3.9).

3.4.2.1 Método de referência

No método controlado a incerteza total é representada pela combinação de todas as incertezas individuais decorrentes de cada medição. As fontes individuais de incerteza (representada na Tabela 3.7) são independentes, e todas elas contribuem para o quadrado da incerteza combinada u_c , definida pela Equação 4.

$$u_c^2 = \sum(u_i)^2 \quad (4)$$

Quando se aplica um fator de cobertura k à incerteza combinada, adquire-se uma incerteza expandida, definida pela Equação 5.

$$U = k \cdot u_c \quad (5)$$

A quantidade U é tal que existe uma probabilidade de 95% de que o verdadeiro valor da concentração PM esteja dentro do intervalo $\pm U$ do valor medido (k toma o valor 2 quando é aplicado um número suficiente de graus de liberdade).

Depois de identificadas e enumeradas todas as incertezas individuais e calculada a incerteza expandida, fez-se a comparação com os objetivos da qualidade de dados da diretiva 2008/50/CE.

Tabela 3.6. Enumeração das fontes de incerteza individuais para a metodologia padronizada controlada

Componente	Contribuição para a incerteza do resultado	
	LVS	HVS
a) Massa de partículas amostradas	63 μg	
1. Desempenho da cabeça do amostrador	Insignificante	Insignificante
2. Perda no transporte dentro do tubo de conexão	Insignificante	Insignificante
3. Eficiência do filtro na colheita de PM	Insignificante	Insignificante
4. Perda de matéria semi-volátil entre a colheita e a pesagem	Zero por convenção	Zero por convenção
5. Equilíbrio e calibração da balança	$\frac{25}{\sqrt{3}}$ μg	$\frac{100}{\sqrt{3}}$ μg
6. Massa do filtro não amostrado		

Componente (continuação)	Contribuição para a incerteza do resultado	
	LVS	HVS
i. Efeito da humidade relativo no filtro em branco	$\frac{40}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{500}{\sqrt{3}}$ µg
ii. Flutuabilidade do peso entre as pesagens	$\frac{3}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{30}{\sqrt{3}}$ µg
iii. Efeitos das forças elétricas estáticas durante a pesagem (quando o uso de filtros de PTFE)	Insignificante	Insignificante
iv. Equilíbrio e deriva zero da balança	$\frac{10}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{100}{\sqrt{3}}$ µg
7. Massa do filtro amostrado		
i. Efeito da exposição do filtro branco de campo	$\frac{60}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{800}{\sqrt{3}}$ µg
ii. Efeito da humidade relativa do ar na matéria particulada	$\frac{60}{\sqrt{12}}$ µg	$\frac{800}{\sqrt{3}}$ µg
iii. Efeito da histerese devido à sorção de vapor de água presente no ar	46 µg	
iv. Interação dos filtros com gases	Não considerado	Não considerado
v. Flutuabilidade dos pesos entre as pesagens	$\frac{3}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{30}{\sqrt{3}}$ µg
vi. Efeitos das forças elétricas estáticas durante a pesagem (quando o uso de filtros de PTFE)	Insignificante	Insignificante
vii. Contaminação ou perda de matéria entre as pesagens de filtros não amostrados e amostrados	Insignificante	Insignificante
viii. Equilíbrio da balança: deriva zero	$\frac{10}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{100}{\sqrt{3}}$ µg
b) Caudal volúmico do amostrador	1,7%	
1. Calibração – precisão do padrão de transferência usado para a calibração	$\frac{3}{\sqrt{3}}$ %	$\frac{3}{\sqrt{3}}$ %
2. Deriva – desvio líquido do caudal necessário do valor calibrado ao longo da amostragem	Insignificante	Insignificante
c) Tempo de amostragem – imprecisão da medição de dispositivos de temporização modernos	Insignificante	Insignificante
d) Variação entre o tempo medido e o tempo real durante o qual o filtro foi amostrado à taxa de fluxo requerida	$\frac{2}{\sqrt{3}}$ µg/m ³	$\frac{2}{\sqrt{3}}$ µg/m ³

3.4.2.2 Método adaptado

A verificação da equivalência do método adaptado considera a norma EN 16450:2017. Que consistiu na obtenção de uma regressão ortogonal ($y=a+bx$) entre as concentrações de PM (obtidas pelo método controlado versus as concentrações obtidas pelo método adaptado) e pela determinação da incerteza do método.

A regressão ortogonal requer no mínimo 40 pares de amostras, ou 32 pares caso não exista 20% das concentrações de PM do método de referência superiores a 28 e 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} e $PM_{2,5}$.

A equivalência entre os métodos é declarada quando as constantes da reta ortogonal, a e b, seguem as duas condições a seguir:

- ✓ o declive, b, seja insignificamente diferente de 1 e $|b - 1| \leq 2 u_b$;
- ✓ a interseção, a, seja insignificamente diferente de zero e $|a| \leq 2 u_a$.

Sendo:

U_b : incerteza do declive da reta ortogonal

U_a : incerteza da interseção da reta ortogonal

Caso os critérios enunciados não sejam cumpridos, são feitos ajustes à reta, onde se procede à calibração dos dados descritos no Anexo C da norma EN 16450:2017.

Tais calibrações não são necessárias caso:

- ✓ $0,980 \leq b \leq 1,020$
- ✓ $-1\mu\text{g}/\text{m}^3 \leq a \leq 1\mu\text{g}/\text{m}^3$

O cálculo das constantes a e b e as suas incertezas, u_a e u_b , foram obtidas pelas Equações 6,7 e 8,9 (anexo B da norma EN 16450:2017)

$$b = \frac{S_{yy} - S_{xx} + \sqrt{(S_{yy} - S_{xx})^2 + 4S_{xy}^2}}{2 S_{xy}} \quad u_b^2 = \frac{S_{yy} - \left(\frac{S_{xy}^2}{S_{xx}}\right)}{S_{xx} \times (n-2)} \quad (6 \text{ e } 7)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad u_a^2 = u_b^2 \times \frac{\sum x_i^2}{n} \quad (8 \text{ e } 9)$$

Sendo:

x: valores da concentração de PM obtidos pelo método controlado;

y: valores da concentração de PM obtidos pelo método adaptado;

S_{xx} : variância dos valores da concentração de PM no método controlado;

S_{yy} : variância dos valores da concentração de PM no método adaptado;

S_{xy} : variância entre os valores das concentrações entre o método controlado e adaptado

Quando os critérios não se verificam recorre-se a ajustes da reta ortogonal, através de operações aritméticas que envolvem os valores das concentrações de PM do método

controlado (anexo C da norma EN 16450:2017) e procede-se ao cálculo das novas constantes c e d e às das suas incertezas. Posteriormente, calcula-se a incerteza combinada, a incerteza relativa (Equação 10) e a incerteza expandida (Equação 11) do método adaptado. A incerteza combinada é em função dos ajustes efetuados à reta (Tabela 3.8).

Depois de determinada a incerteza expandida, fez-se a comparação com os objetivos da qualidade de dados da diretiva 2008/50/CE (Tabela 3.9)

Tabela 3.7. Cálculo da incerteza combinada no adaptado

Sem ajustes à reta:	$u_{yi}^2 = \frac{RSS}{(n-2)} - u_{RM}^2 + (a + (b-1)L)^2$
Com ajustes à reta:	$A = \frac{RSS}{(n-2)} - u_{RM}^2 + (c + (d-1)L)^2$
a) Ajustes no declive, b:	$u_{yi}^2 = A + L^2 \cdot u_b^2$
b) Ajustes na intercessão, a:	$u_{yi}^2 = A + u_a^2$
c) Ajustes em b e a:	$u_{yi}^2 = A + u_a^2 + L^2 \cdot u_b^2$

$$W^2 = \frac{u_{yi=L}^2}{L^2} \quad (10)$$

$$W = k \times w \quad (11)$$

Tabela 3.8. Objetivo de qualidade de dados pela Diretiva 2008/50/CE.

	Valor limite	Incerteza requerida pela UE (%)
PM₁₀	Diário: 50 µg/m ³	25
	Anual: 40 µg/m ³	-
PM_{2,5}	Diário: 30 µg/m ³	25
	Anual: 25 µg/m ³	25

4. Resultados

4.1. Concentração de PM

O resultado das concentrações mássicas de PM_{10} e $PM_{2,5}$ são ilustrados através de gráficos de barras (Figuras 4.1 e 4.2). São apresentados 39 pares de barras correspondentes a $n=39$ pares de amostras. Cada par é composto pela concentração obtida pela metodologia de referência padronizada controlada – MR, e a concentração obtida pela metodologia padronizada não controlada – MC.

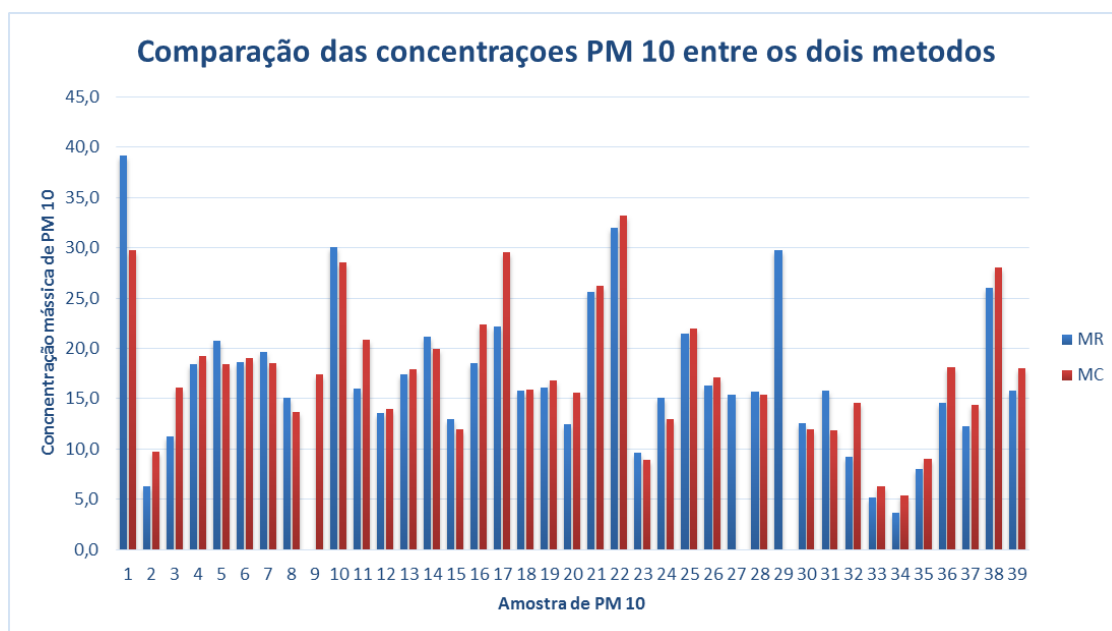


Figura 4.1. Concentrações de PM_{10} obtidas nas duas metodologias. MR – Método de Referência; MC – Método adaptado.

Como se pôde constatar no gráfico de barras, correspondente às concentrações diárias de PM_{10} entre o mês de fevereiro a julho da Figura 4.1, existem deficiências em determinados pares de dados, correspondentes às amostras: $i=9$, $i=27$ e $i=29$. Estas deficiências foram causadas por incidentes imprevistos e, por esse motivo, incontrolláveis, como: interrupção da amostragem devido a quebras de corrente elétrica, que resultou numa amostragem inválida por ser descontínua e inferior a 24h; e pela falha do amostrador no registo dos volumes de ar amostrados na memória interna do equipamento, que levou à impossibilidade do cálculo da concentração diária de PM existente na atmosfera nesses dias.

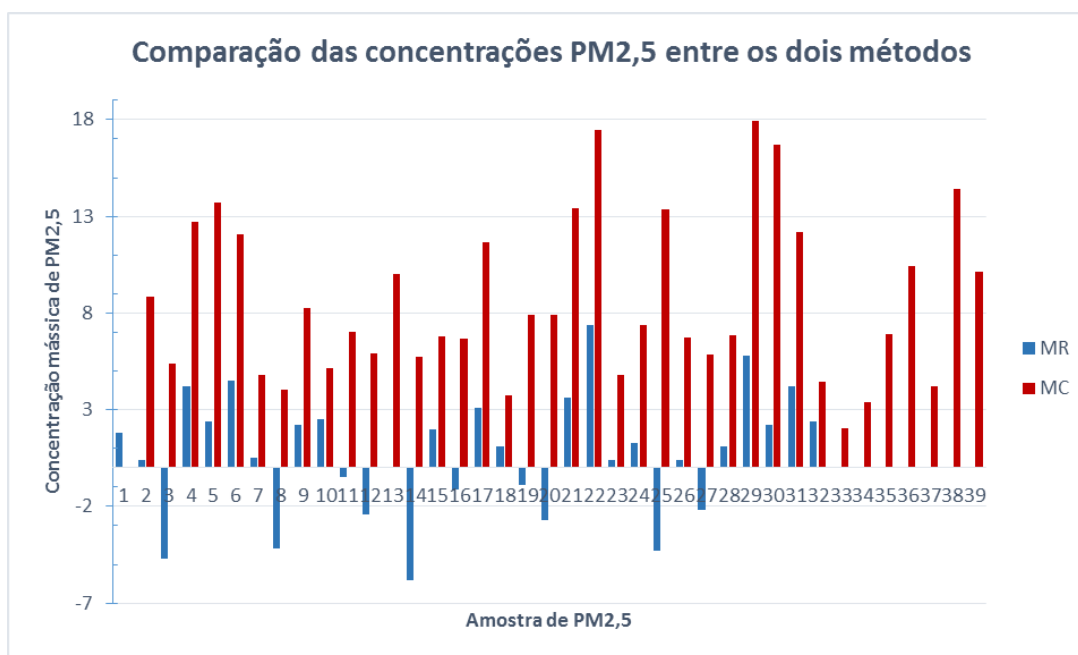


Figura 4.2. Concentrações de PM_{2,5} obtidas nas duas metodologias. MR – Método de Referência; MC – Método adaptado.

Nota: Na Figura 4.2 referente aos resultados das concentrações diárias de $PM_{2,5}$ é possível observar concentrações abaixo de $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas concentrações não foram consideradas no estudo, por se tratar de valores negativos, que representam valores sem sentido físico nem real. Por esse motivo procedeu-se à exclusão de tais amostras no total do conjunto de dados.

Nas concentrações diárias de $PM_{2,5}$ entre os meses de fevereiro e início de julho (Figura 4.2) pôde-se constatar inúmeras concentrações de PM negativas, todas elas obtidas pela metodologia de referência padronizada, que conduziu à invalidez dos resultados por não representarem nenhum sentido físico nem real levando à exclusão dos pares de dados $i=3; 8; 11; 12; 14; 16; 19; 20; 25$ e 27 .

Em tais amostras (obtidas pelo método de referência) foi detetada perda de massa nos filtros, depois do período de condicionamento dos filtros amostrados.

Presume-se que a perda tenha sido causada devido a oscilações sentidas na sala climatizada de humidade relativa do ar (Figura 5.3) que influenciou o peso dos filtros durante um período alargado de condicionamento (superior a 5 semanas). Observa-se ainda pelo gráfico da figura 5.3 que existiram períodos em que ocorreu descida acentuada de HR e aumento ligeiro da temperatura, por esse motivo, as partículas de água (ou outras partículas) adsorvidas pelas PM podem ter sido evaporadas, levando à descida de massa. Outra causa plausível foi o facto das pesagens de alguns filtros, não terem sido realizadas por um só técnico, o que fez ampliar o erro de leitura das massas. As pesagens desses filtros não amostrados foram realizados pelo próprio técnico da APA, e a pesagem dos filtros amostrados foram realizados pela mestranda. Aponta-se ainda como causa que a pessoa que efetuou a leitura das massas não aguardou o tempo

necessário para a estabilização do peso do filtro não amostrado na balança. A demonstração da variação das massas ao longo do tempo (de 15 em 15 min.) encontrava-se na posse da Agência Portuguesa, em um ficheiro Excel de um computador localizado na sala climatizada. Tal demonstração não é constada no trabalho devido à sua eliminação na base de dados, que por falha, não foi transferido atempadamente para um disco móvel próprio para posterior consulta.

Para além destes pares de dados foram eliminados os pares de amostras: i= 1; 13 e 33 a 39 devida à falha técnica do amostrador contínuo Sven Lelak, que por motivos desconhecidos, não transportou o registo dos valores correspondentes aos volumes de ar amostrados para o disco removível.

4.2. Incerteza do método

A cada resultado de medição da concentração de PM é associada uma incerteza. A incerteza de medição expressa quantitativamente a qualidade da medição. A incerteza do resultado de uma medição representa a dúvida que existe sobre o “verdadeiro valor” do mesmo. Embora sabendo que o resultado da medição não é perfeito, é possível obter informação fiável, desde que a medição venha acompanhada da respetiva incerteza. É importante salientar que os resultados das medições das concentrações são altamente influenciados por fatores externos (Figura 4.3). Quanto menor numericamente for a incerteza, maior é a qualidade do resultado da medição.

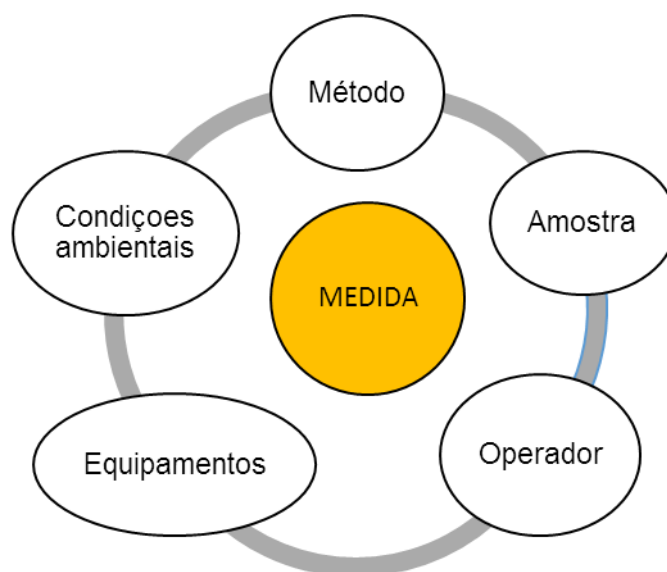


Figura 4.3. Fatores que interferem no resultado de uma medição e contribuem para a incerteza.

Como mencionado no capítulo anterior a incerteza das duas metodologias usadas é obtidas pela combinação de todas as incertezas individuais decorrentes de cada medição. A Tabela 4.1 apresenta as incertezas expandidas obtidas em cada método experimental.

Tabela 4.1 Incerteza das metodologias usadas para a obtenção das concentrações de PM (valores diários)

	Método de referência padronizado		Método adaptado	
	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Incerteza expandida (W)	8% ^(a)	11% ^(b)	23%	125%

^(a)Valor retirado da norma europeia EN 12341:2014 – Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or Pm_{2,5} mass concentration of suspended particulate matter.

^(b) Valor retirado da Nota Técnica – Determinação partículas atmosféricas PM_{2,5} em estações de qualidade do ar, ano 2011, edição: Agência Portuguesa do Ambiente.

Na realidade, para este caso particular da fase experimental, a incerteza expandida do método de referência padronizado deveria de considerar a incerteza associada à reprodutibilidade dos pesos e a incerteza associada à cabine. No capítulo 5 estão enunciadas pormenorizadamente quais as suas causas.

Para as partículas PM₁₀ o cálculo da incerteza da metodologia padronizada não controlada e o estudo da sua equivalência para com o método de referência padronizado controlado foi viável com recurso a 36 pares de amostras. Número acima do limiar exigido pela norma EN 16450:2017 (que exige no mínimo 32 pares de dados caso não exista 20% das concentrações de PM do método de referência superiores a 28 e 17 µg/m³ para PM₁₀ e PM_{2,5} respetivamente). Já o cálculo da incerteza da metodologia não controlada para as partículas PM_{2,5}, assim como o estudo da sua equivalência para com o método de referência padronizado não foi válido devido ao número insuficiente de pares de dados (21 pares), que revelou ser bastante abaixo do exigido pela EN 16450:2017.

5. Tratamento dos resultados

Perante as causas enunciadas anteriormente no caso das partículas PM_{10} e $PM_{2,5}$, optou-se pela exclusão dos pares de dados das amostras declaradas, por suscitarem problemas na análise e na avaliação de equivalência entre as metodologias usadas. Considerou-se assim $n=36$ pares de amostras de PM_{10} representadas pelo gráfico de barras da Figura 5.1 e $n=20$ pares de amostras de $PM_{2,5}$ apresentados no gráfico de barras ilustrado na Figura 5.2.

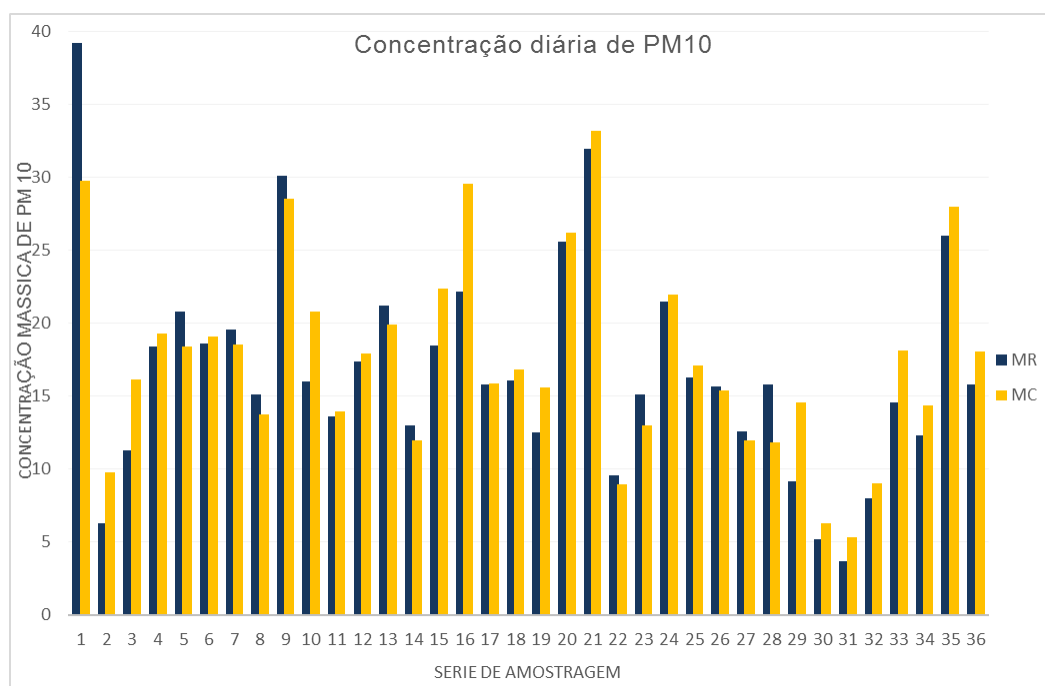


Figura 5.1. Concentração mássica de PM_{10} com a exclusão de pares de dados considerados inválidos

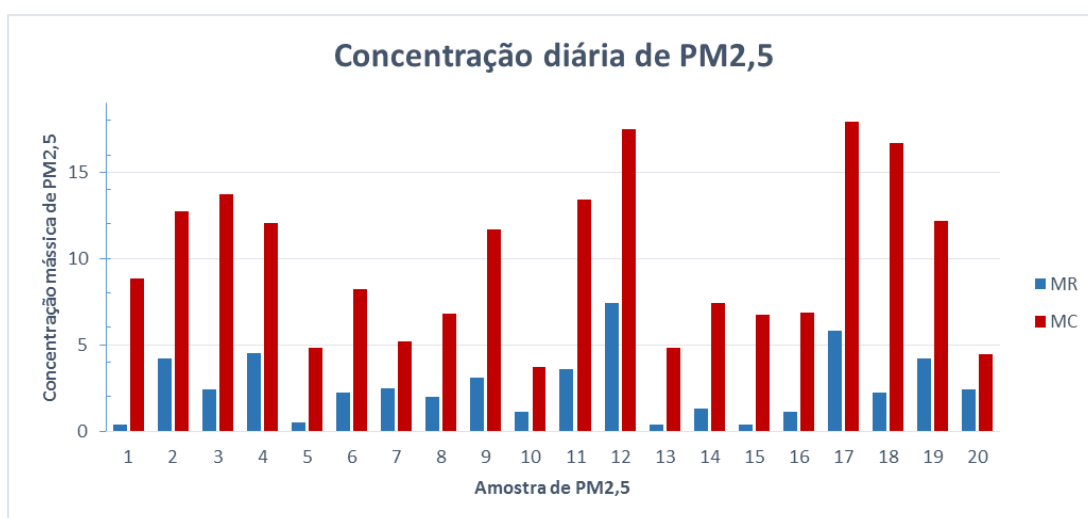


Figura 5.2. Concentração mássica de $PM_{2,5}$ com a exclusão de pares de dados considerados inválidos

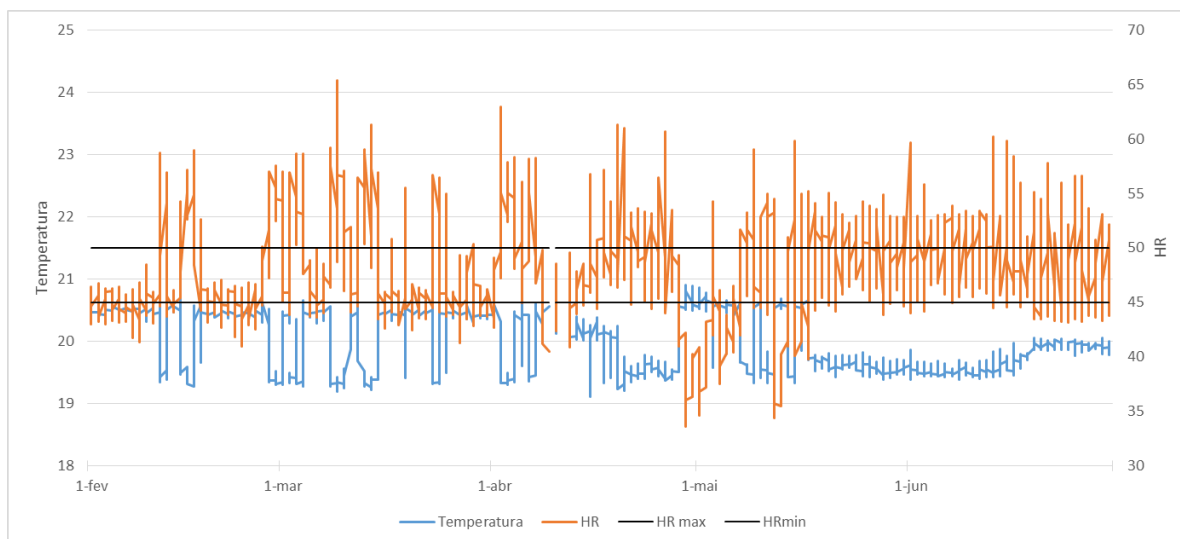


Figura 5.3. Climatização horária da sala de pesagens e de armazenamento dos filtros - Metodologia de referência padronizada controlada.

O gráfico da figura 5.3 é baseado em médias horárias de temperatura e HR, sentidas na sala climatizada, onde se procedia ao armazenamento e pesagem dos filtros no método de referência padronizado controlado, ao longo de toda a parte experimental decorrida entre os meses de fevereiro a junho. Pela sua observação apercebe-se que ocorreram pequenos desvios ao estabelecido pela norma EN 1234:2015, sendo que a HR não se manteve num padrão constante, demonstrando variadíssimas oscilações, assim como a temperatura ao início da experiência até meados de abril. Porém a temperatura respeitou o intervalo de valores pretendidos pela norma (19-21°C), ao contrário da HR (45-50% marcado por linhas a preto no gráfico). Observa-se ainda que os dois parâmetros exibem uma relação de proporcionalidade inversa, ou seja, quando a temperatura aumenta a HR diminui e vice-versa

6. Interpretação dos resultados

No estudo das **partículas PM_{10}** observou-se numa primeira abordagem preliminar que as concentrações obtidas pela metodologia de referência padronizada controlada e metodologia padronizada não controlada são análogas (Figura 5.1), com uma diferença máxima de $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mínima de $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma diferença média entre os resultados das duas metodologias de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os resultados revelaram um forte grau de relacionamento, que demonstrou uma relação linear positiva e quase perfeita, com um coeficiente de

correlação, r , igual a 0,916. Acrescenta-se que aproximadamente 84% da variabilidade das concentrações observadas são explicadas pelo modelo linear traçado e ilustrado na Figura 6.1. Contudo o modelo da Figura 6.1 não considera as incertezas associadas aos valores obtidos, o que levou a uma segunda abordagem através da reta dos mínimos quadrados, que abrange todas as incertezas de todos os resultados obtidos.

Durante a segunda abordagem e segundo a norma EN 16450:2017 (anexo C) a reta ortogonal que contabiliza todos os erros aleatórios das medições teve de ser ajustada, devido ao incumprimento do segundo e último critério enunciado no ponto 3.4.2.2, respeitante à variável a da reta ortogonal. A Tabela 6.1 exhibe as constantes da reta ortogonal, para os dados medidos e dados calibrados, assim como as suas incertezas associadas. As constantes e as incertezas foram calculadas a partir do anexo C – EN16450:2017. A Tabela 6.1 mostra ainda a verificação das condições enunciadas no ponto 3.4.2.2.

Tabela 6.1. Resultado das constantes a e b e das suas incertezas segundo o anexo C: EN16450:2017, verificação do cumprimento das condições exigidas para as partículas PM_{10} .

Dados medidos		Dados calibrados	
$a = 2,42$	$u_a = 1,14$	$c = 0$	$u_c = 1,14$
$b = 0,901$	$u_b = 0,062$	$d = 0,901$	$u_d = 0,062$
$a \approx 0$; $ a \leq 2 u_a$	Falso	Condição para a ordenada na origem	Verdadeiro
$b \approx 1$; $b - 1 \leq 2 u_b$	Verdadeiro	Condição para o declive da reta	Verdadeiro

Para que a equivalência entre os dois métodos possa ser assumida as duas condições descritas na Tabela 6.1 têm de ser respeitadas.

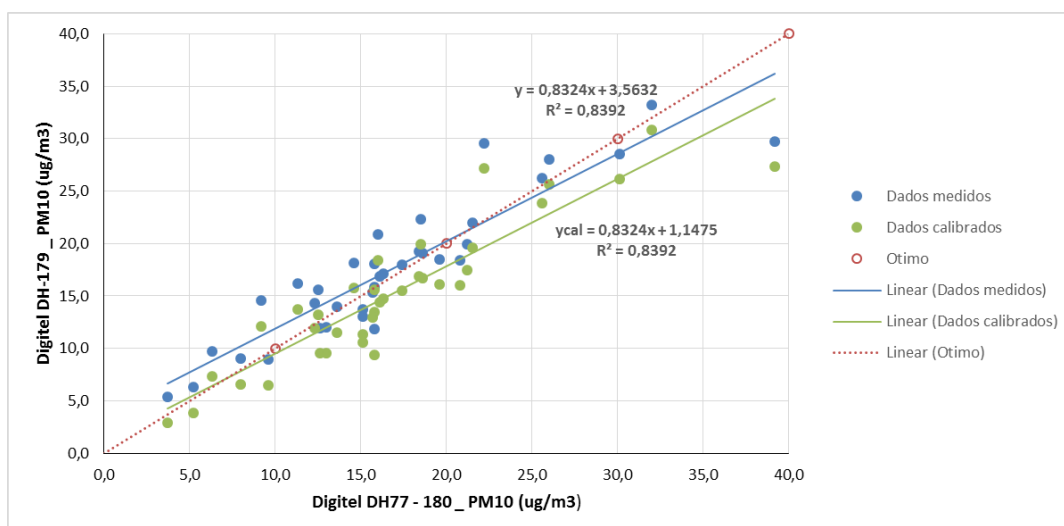


Figura 6.1 Gráfico dos resultados PM_{10} .

Perante a comparação dos resultados entre as duas metodologias usadas observou-se que as elevadas oscilações de temperatura e HR na sala de armazenamento e pesagem dos filtros (no método adaptado) não teve um impacto muito significativo que provocasse grandes diferenças nos resultados das concentrações entre os dois métodos. A temperatura da sala não controlada variou entre 17-29°C, enquanto a HR esteve compreendida entre 13 a 66 % (Figura 6.2). Valores bastante fora do intervalo imposto pela norma EN 12341:2014 (19-21°C e 45-50%). Porém grande parte das vezes que se efetuou as pesagens dos filtros, a temperatura e a HR estavam a 21°C e 49%, e a média das temperaturas e HR de todas as pesagens efetuadas foram de 22°C e 46%. Presume-se que seja por esse facto que os resultados das concentrações não diferem por muito, quando comparados com as concentrações obtidas pelo método de referência controlado, visto que estes valores se encontram inseridos no intervalo imposto pela norma, condições em que se pesaram os filtros no método de referência padrão controlado.

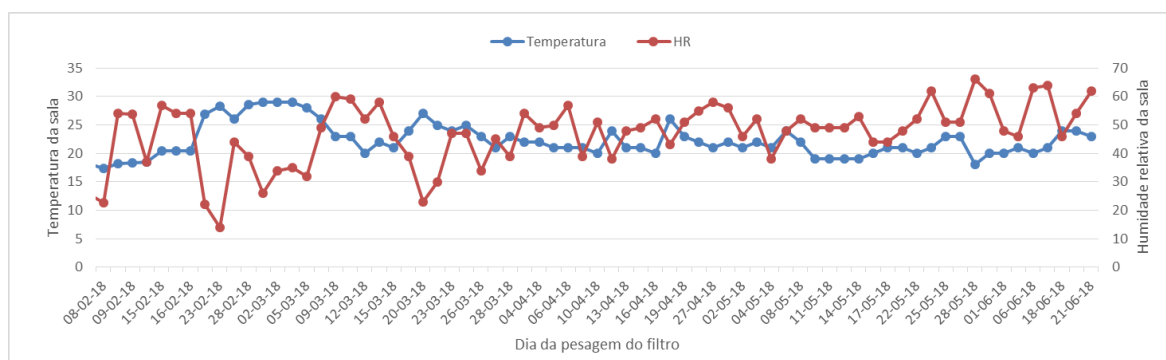


Figura 6.2. Condições da sala de pesagens - Método adaptado

Já no estudo das **partículas $PM_{2,5}$** através da análise Figura 5.2 observou-se que existe uma diferença acentuada nas concentrações obtidas pela metodologia padronizada controlada e não controlada. Com diferença máxima de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mínima de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma diferença média entre os resultados das duas metodologias de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Segundo a primeira abordagem preliminar os resultados revelaram um moderado grau de relacionamento, que demonstrou uma relação linear positiva, com um coeficiente de correlação, r , igual a 0,770. Acrescenta-se que apenas 59% da variabilidade das concentrações observadas são explicadas pelo modelo traçado (Figura 6.3). Pela abordagem mais severa, que considera todas as incertezas medidas e após o ajuste da reta ortogonal pela norma EN 16450:2017 - anexo C (devido ao incumprimento do primeiro e terceiro critério enunciado no ponto 3.4.2.2, respeitante à variável b , correspondente ao declive da reta ortogonal) ocorreu uma subida de 20% na explicação

da variabilidade das concentrações observadas (Figura 6.3). Porém a calibração feita aos dados não foi o suficiente, para que pudesse considerar o método adaptado equivalente ao método de referência padrão controlado. Resultado já esperado, visto que o número de pares de dados usados não respeitou o mínimo imposto pela norma EN 16450:2017. A Tabela 6.2 apresenta as constantes da reta ortogonal obtida através dos dados medidos e dos dados calibrados, assim como as suas incertezas associadas. Tanto as constantes da reta (dos dados medidos e dos dados calibrados) e as suas incertezas foram calculadas através do anexo C – EN16450:2017. A Tabela 6.2 mostra ainda o resultado da verificação das condições enunciadas no ponto 3.4.2.2.

Tabela 6.2. Resultado das constantes a e b e das suas incertezas segundo o anexo C: EN16450:2017, verificação do cumprimento das condições exigidas para as partículas PM 2.5.

Dados medidos		Dados calibrados	
a= 1,56	$u_a = 1,08$	c= 1,89	$u_c = 0,40$
b= 2,70	$u_b = 0,31$	d= 0,71	$u_d = 0,113$
$a \approx 0$; $ a \leq 2 u_a$	Verdadeiro	Condição para a ordenada na origem	Falso
$b \approx 1$; $ b - 1 \leq 2 u_b$	Falso	Condição para o declive da reta	Falso

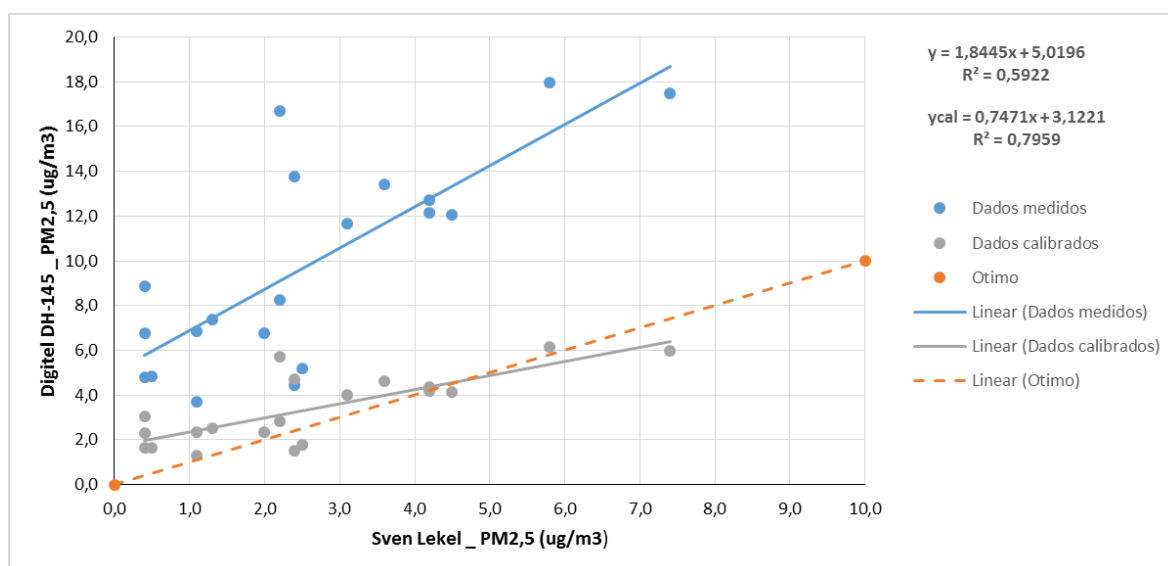


Figura 6.3. Gráfico dos resultados PM2.5

Após o insucesso no estudo das partículas $PM_{2,5}$, fez-se uma sùmula do procedimento efetuado. Julga-se que uma das causas associadas foi pelo facto da cabeça dos amostradores se encontrarem muito sujas. Tal facto tem consequência na separação dos

diâmetros das partículas, uma vez que a sujidade na cabeça do amostrador altera o caudal junto ao impactor que afeta a aceleração das partículas acabando por alterar a velocidade de impação. Porém esta suposição fica em aberto, uma vez que não se procedeu à medição do caudal quando se detetou a sujidade nos impactores PM_{2,5} (o caudal deve manter uma tolerância de $\pm 5\%$ ao valor nominal para medições de curta duração e $\pm 2\%$ para um período de 24 horas).

Quanto às concentrações diárias da metodologia não controlada serem muito superiores à da metodologia de referência padrão controlada dá-se ao caso de que em ambiente não controlado, em termos de temperatura e HR, a fração de partículas PM_{2,5} apresenta uma sensibilidade acrescida, visto que o intervalo de diâmetros é mais restrito. Estas partículas apresentam uma área superficial maior, com maior possibilidade de reação com as partículas presentes no ar circundante, o que leva ao aumento de suscetibilidade de adsorver os componentes presentes no ar, ou partículas de água suspensas, que conseqüentemente leva a um aumento de massa, que aumenta o resultado da concentração.

7. Avaliação do cumprimento dos objetivos da qualidade da Diretiva 2008/50/CE

De acordo com a Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e um ar mais limpo na Europa, que é transposta para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-lei nº102/2010, de 23 de setembro, recentemente alterado pelo Decreto-Lei nº43/2015, de 27 de março que estabelece os objetivos de qualidade do ar tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial de Saúde, destinados a preservar a qualidade do ar ambiente quando ela é boa e a melhorá-la nos outros casos, estabelece que a incerteza dos dados das concentrações de PM não pode atingir os 25% para que a qualidade dos dados seja boa e garantida. Segundo a incerteza calculada do método adaptado (MC) para as partículas PM₁₀, exposta pela Tabela 4.1, correspondente a 23% de incerteza, pode-se constatar que o objetivo da qualidade de dados da **Diretiva é cumprida no caso das PM₁₀**. O que não se verificou no estudo das partículas PM_{2,5}, com 125% de incerteza, que claramente não cumpre com a exigência da qualidade dos dados QA/QC. Porém esse valor é inválido, uma vez que para o seu cálculo não se usou o

mínimo de quantidade de dados exigidos pela norma EN 16450:2017, tornando **impossível tirar qualquer conclusão do método adaptado no caso de $PM_{2,5}$** .

8. Conclusão

Face ao objetivo principal e aos três pontos focais traçados na introdução, pôde-se concluir no estudo das partículas PM_{10} que:

- As concentrações obtidas nas duas metodologias (controlada e não controlada) são análogas com uma diferença média entre elas de $2\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- A metodologia não controlada (ou seja a metodologia que não procedia ao condicionamento dos filtros e, portanto, ao controlo das condições climáticas da sala onde se armazenava e se procedia à pesagem) depois de calibrada cumpre com os dois requisitos impostos pela norma EN 16540:2017 - norma respeitante aos sistemas de medição automatizados de medição de concentração de PM.
- A metodologia não controlada cumpre com os objetivos da qualidade de dados QA/QC exigidos pela Diretiva Europeia, uma vez que a incerteza dos dados do método corresponderam a $23\% \leq 25\%$ (15,3% maior quando comparado com o método de referência padronizado controlado)

Perante os três pontos enunciados, concluiu-se que foram respeitados os três requisitos que determinam a equivalência entre as duas metodologias. Sendo estes: os referentes às constantes da reta ortogonal a e b, segundo a norma EN 16450:2017 (exibidos pela Tabela 6.1) e o da qualidade de dados QA/QC enunciada pela Diretiva 2008/50/CE.

Embora tenha sido comprovada a equivalência do método adaptado para com o método de referência padronizado (após a sua calibração), nas partículas PM_{10} , o condicionamento dos filtros não deixa de ser dispensado, uma vez que a qualidade dos dados das concentrações de PM do método de referência são consideravelmente de maior qualidade. Embora o procedimento da metodologia de referência padrão seja mais

demorado, é o método mais fiável, com maior controle dos fatores que influenciam o resultado das concentrações PM e, portanto, com resultados de maior credibilidade.

Em suma, não é aconselhada a eliminação da etapa do condicionamento dos filtros, embora a sua eliminação representa-se a simplificação do processo de obtenção das concentrações de PM e na poupança de custos associados à energia gasta na climatização da sala.

Quanto às partículas $PM_{2,5}$ não se tirou qualquer conclusão, devido a problemas técnicos e a resultados inválidos (descritos anteriormente nos Capítulos 4 e 5).

Como esperado, para além das conclusões enunciadas, verificou-se que a temperatura e HR são fatores determinantes que influenciam em muito o resultado das concentrações de PM, uma vez que as partículas PM possuem um poder adsortivo elevado. Pois quando a temperatura é elevada e a HR no ambiente se encontra num índice baixo, as partículas PM no filtro podem volatilizar-se, o que resulta na perda de massa do filtro e em concentrações de PM mais baixas. Pelo contrário, se a temperatura for baixa e a HR no ambiente estiver num índice considerado alto, as partículas PM dispostas no filtro adsorvem as partículas que se encontram suspensas no ar, resultando num ganho de massa do filtro amostrado, que levará a concentrações de PM mais elevadas.

Para além disso, é de extrema importância realizar a verificação e a manutenção dos equipamentos para que não ocorram eventuais problemas nos resultados.

9. Referências bibliográficas

Almeida, S.M.L., 2004, *Composição e origem do aerossol atmosférico em zona urbano-industrial*, dissertação para grau de doutor, Universidade de Aveiro, Portugal

Câmara Municipal da Amadora, setembro de 2012, *Reorganização Administrativa Territorial do Município da Amadora*.

http://www.cmamadora.pt/images/TERRITORIO/INFORMACAO_GEOGRAFICA/PDF/FRGUESIAS/ra.pdf

Diretiva 2008/50/EC do Parlamento europeu e do conselho de 21 maio 2008 *on ambient air quality and cleaner air for Europe*, OJ L 152, 11.6.2008, p. 1–44, available from <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>

European Environment Agency, 2013 report, *Air quality in Europe*
Web:eea.europa.eu

European Environment Agency, 2017 report, *Air quality in Europe*
Web:eea.europa.eu

EN 1234:2014, *Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{10} or $PM_{2,5}$ mass concentration of suspended particulate matter*

EN 14907:2005, *Ambient air quality - Standard gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2,5}$ mass fraction of suspended particulate matter*

EN 12341:1998, *Air quality - Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*

Godish, T.. 1997. Air quality. 3rd ed. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. Andersen Instruments, Inc. 1988. "Instruction and operation high volume PM_{10} sampler". Andersen Instruments, Inc., Smyrna, GA.

Koutrakis, P. e Sioutas, C., 1996, "Physico-Chemical Properties and Measurement of Ambient Particles. In *Particles in Our Air Concentrations and Health Effects*". pg. 15-39. Editado por Wilson R. e Spengler J. Harvard University Press, Harvard.

Pfeiffer, R. L., 2005, "Sampling For PM_{10} and $PM_{2.5}$ Particulates", Publications from USDA-ARS / UNL Faculty. Paper 1393.

<http://digitalcommons.unl.edu/usdaarsfacpub/1393>

Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J-P, Seinfeld J.H., Adams P., 2000, “*Formation and cycling of aerosols in the global troposphere*”, *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N., 1998, “*Atmospheric chemistry and physics – From air pollution to climate change*”, John Wiley & Sons, inc. Wiley Interscience

USEPA. 1996. “*Air quality criteria for particulate matter*”. Executive Summary. USEPA 600/P-95/001aF.

<http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/execsum.html> (VerifiedDec., 2000).

WHO, 2006, “*Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution*”, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark

10. Anexos

Tabela A. Mortes Prematuras atribuídas a PM2.5

País	População (1 000)	Concentração Média anual	Mortes prematuras C ₀ = 2.5
Áustria	8 507	12.9	4 520
Bélgica	11 181	13.7	6 860
Bulgária	7 246	24	12 280
Croácia	4 247	15.6	3 750
Chipre	1 172 (d)	17	518
República Checa	10 512	18.6	9 430
Dinamarca	5 627	11.6	2 740
Estônia	1 316	8.7	540
Finlândia	5 451	7.4	1 440
França	63 798	11	27 170
Alemanha	80 767	13.4	54 180
Grécia	10 927	17	10 190
Hungria	9 877	17.3	10 310
Irlanda	4 606	9	1 070
Itália	60 783	15.8	50 550
Letônia	2 001	14.1	1 810
Lituânia	2 943	15.5	2 830
Luxemburgo	550	11.9	190
Malta	425	12	180
Países Baixos	16 829	13.8	9 240
Polónia	38 018	23	41 300
Portugal	9 919	8.7	3 710
Romania	19 947	17.5	20 680
Eslováquia	5 416	19.1	4 520
Eslovênia	2 061	15.1	1 440
Espanha	44 229	10.7	17 910
Suécia	9 645	7.6	2 510
Reino Unido	64 351	11.6	29 730
Andorra	77	10	30
Albânia	2 896	16.5	1 430
Bósnia e Herzegovina	3 827	15.3	2 910
Antiga Republica jugoslava da Macedónia	2 066	27.4	2 800
Islândia	326	6.6	50
Kosovo (b)	1 805	26.4	3 000
Liechtenstein	37	9	10
Mônaco	38	12.9	20

Montenegro	622	15.6	470
Noruega	5 108	7.2	1 030
San Marino	33	13.5	20
Servia	7 147	21.5	9 580
Suíça	8 140	11.6	3 340
Total (c)	534 471	14.1	356 000
EU-28 (c)	502 351	14.0	332 000

Fonte: Adaptação do EEA, 2017