

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Avaliação da qualidade do ar em espaços de um edifício de
Ciências**

Sara Isabel Feixeira dos Santos

Mestrado em Química

Dissertação orientada por:
Doutora Cristina Maria Roque R. de Oliveira
Professor Doutor José Manuel Florêncio Nogueira

2018

“Não é o trabalho, mas o saber trabalhar, que é o segredo do êxito no trabalho. Saber trabalhar quer dizer: não fazer um esforço inútil, persistir no esforço até ao fim, e saber reconstruir uma orientação quando se verificou que ela era, ou se tornou, errada.”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Doutora Cristina Oliveira, pela paciência, disponibilidade, simpatia, pelos inúmeros conhecimentos transmitidos, pelas oportunidades que me proporcionou de aprendizagem, por todo o apoio, a permanente boa disposição e amizade.

Ao Professor Doutor José Manuel Florêncio Nogueira a sua disponibilidade, simpatia, a transmissão de conhecimentos e a aprendizagem adquirida ao desenvolver a minha dissertação sob a sua orientação.

Aos meus pais, por todo o apoio e sacrifício prestados durante o meu percurso académico. Muito obrigada.

Ao Doutor Ricardo Bettencourt da Silva, pela ajuda determinante na parte das incertezas, pela constante disponibilidade, interesse e boa disposição.

À Bárbara Anes pela companhia, pela sua disponibilidade para me ajudar, por todo o carinho e preocupação.

Quero também agradecer ao Doutor Nuno Neng, ao Samir Ahmad e à Alessandra Ide pela ajuda prestada na análise dos VOCs, pela boa disposição, ensinamentos, disponibilidade, pelo ótimo ambiente de trabalho proporcionado e amizade.

Agradeço à Doutora Ana Marques pelo acolhimento no espaço académico.

Quero ainda agradecer à minha amiga Alexandra Fernandes, que me apoiou incondicionalmente nos momentos mais difíceis, estando sempre presente, apoiando-me e dando-me forças para não desistir. Obrigada pela tua amizade.

Ao meu namorado, João Oliveira, por todo o apoio, paciência constante e dedicação durante a realização desta dissertação, por estar sempre disponível para me ouvir e à sua família pelo apoio imensurável.

No fundo todo este trabalho é o reflexo de um conjunto de pessoas que tive o prazer de encontrar a nível académico que muito influenciaram na minha formação não só neste momento, mas também na construção do meu futuro. Tenho a agradecer todo o conhecimento que partilharam comigo. Um sincero obrigada a todos!

Resumo

O presente trabalho teve como principal objetivo, a verificação da qualidade do ar interior (QAI), no 5º piso do edifício C8 da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), nomeadamente em dois laboratórios de química (orgânica e organometálica) apresentando diferentes atividades laboratoriais e, ainda, no corredor do mesmo piso junto às escadas e ao elevador.

As recolhas de amostras decorreram entre dezembro de 2016 e março de 2017, com amostragens de cerca de 24 horas, exceto nos fins de semana que foram de 48 horas, tentando-se manter as mesmas condições de amostragem para todos os locais.

De todos os parâmetros que estão presentes na legislação portuguesa (Decreto-Lei 102/2013) para a verificação da QAI em edifícios, este trabalho debruçou-se sobre a matéria particulada (PM), mais especificamente as PM₁₀ e PM_{2,5} relativamente ao conteúdo mássico por m³ de ar, à composição da fração inorgânica e ainda aos compostos orgânicos voláteis (VOCs).

Para além da análise gravimétrica para determinação do conteúdo mássico das partículas amostradas, recorreu-se à cromatografia iónica (IC), com validação das gamas de concentração, para determinação da fração solúvel em meio aquoso, tendo sido analisados os catiões (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) e os aniões (F⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻). Foram estimadas as incertezas associadas à quantificação dos resultados. No sentido da identificação e semi-quantificação dos VOCs, recorreu-se à cromatografia em fase gasosa acoplada a espetrometria de massa (GC-MS).

Dos resultados obtidos, a análise gravimétrica mostrou que as massas das partículas PM₁₀ e PM_{2,5} não ultrapassaram os valores legalmente estabelecidos (50 µg/m³ e 25 µg/m³, respetivamente) pela legislação portuguesa. Na análise dos iões verificou-se que na fração grosseira (PM₁₀) se encontravam em maior quantidade o sódio (54±16 - 1566±470 ng/m³), o cloreto (95±29 - 3143±943 ng/m³), o cálcio (70±21 - 828±248 ng/m³) e o sulfato (58±18 - 898±269 ng/m³). Na fração fina (PM_{2,5}) o amónio (58±18 - 617±185 ng/m³). O nitrato (118±36 - 908±276 ng/m³ e 191±58 - 5262±1579 ng/m³, respetivamente nas frações grosseira e fina) encontra-se presente em ambas as frações.

Na análise dos VOCs verificou-se a presença, em todas as amostras estudadas, de alcanos e alcenos e ainda, de outros compostos orgânicos (amidas, cetonas, aldeídos, etc). Os alcanos mais abundantes foram o hexadecano (0,4 - 0,5 %), o tetracosano (2,4 - 1,8%), o octadecano (0,7 - 0,8 %), o hexacosano (1,6%) e o eicosano (0,2 - 2,4%). Como alcenos mais abundantes encontraram-se o 1-hexadeceno (0,7 - 7,8 %), o 1-octadeceno (0,4 - 2,8%), o 1-tetradeceno (0,2 - 1,6%), o 2-nonadeceno (1,0 - 1,2%) e o 3-eicoseno (0,8 - 1,5%). Ainda outros compostos orgânicos identificados foram a 9-octadecenamida (1,5 - 2,0%), o 1-tetradecanol (9,0%), o acetato de 1-heptadecanoílo (6,8%), o acrilato de dodecilo (10,2%) e o ácido propanoico (0,5 - 7,5%).

Por análise global dos resultados obtidos verificou-se que a QAI nos locais estudados se encontra em conformidade com a legislação portuguesa, sugerindo não representar risco para a saúde humana.

Palavras-Chave: QAI, PM, VOCs, IC e GC-MS.

Abstract

The main objective of the present work was to verify indoor air quality (IAQ) on the 5th floor of the Faculty of Sciences of the University of Lisbon (FCUL), in two chemistry laboratories (organic and organometallic) presenting different laboratory activities and also in the corridor of the same floor, next to the stairs and the elevator.

Sampling took place between December 2016 and March 2017, with sampling about 24 hours, except on weekends that were 48 hours, trying to maintain the same sampling conditions for all locations.

Of all the parameters that are present in the Portuguese legislation (Decreto-Lei 102/2013) for the verification of IAQ in buildings, this work was focused on particulate matter (PM), more specifically PM₁₀ and PM_{2.5} with respect to the content mass per m³ of air, the composition of the inorganic fraction and also the volatile organic compounds (VOCs).

In addition to the gravimetric analysis in the determination of the mass content of the sampled particles, Ionic chromatography (IC) with validation of the concentration ranges was used for the determination of the soluble fraction in aqueous medium. Cations (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) and anions (F⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ and SO₄²⁻) were analysed. The uncertainties associated with the quantification of the results were estimated. In order to the identification and semi-quantification of the VOCs, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was used.

From the results obtained, the gravimetric analysis showed that the PM₁₀ and PM_{2.5} masses didn't exceed the legally established values (50 µg/m³ and 25 µg/m³, respectively) by Portuguese legislation. In the analysis of the ions, the chloride (95 ± 29 - 3143 ± 943 ng/m³) was found to be higher in the coarse fraction (PM₁₀) than sodium (54 ± 16 - 1566 ± 470 ng /m³) calcium (70 ± 21 - 828 ± 248 ng /m³) and sulfate (58 ± 18 - 898 ± 269 ng /m³). In the fine fraction (PM_{2.5}) ammonium (58 ± 18 - 617 ± 185 ng /m³) was the most abundant. Nitrate is present in both fractions (coarse fraction 118 ± 36 - 908 ± 276 ng /m³ and fine fraction 191 ± 58 - 5262 ± 1579 ng /m³).

In VOCS analysis, alkanes and alkenes and other organic compounds (amides, ketones, aldehydes, etc.) were present in all studied samples. The most abundant alkanes were hexadecane (0.4 -0.5%), tetracosane (2.4 - 1.8%), octadecane (0.7 - 0.8%), hexacosane (1.6 %) and eicosane (0.2- 2.4%). The most abundant alkenes were 1-hexadene (0.7 - 7.8%), 1-octadecene (0.4-2.8%), 1-tetradecene (0.2-1.6%), 2-nonadecene (1.0-1.2%) and 3-eicosene (0.8-1.5%). Other organic compounds identified were 9-octadecenamamide (1.5-2.0%), 1-tetradecanol (9.0%), 1-heptadecanol-acetate (6.8%), dodecyl acrylate (10.2%) and or propanoic acid (0.5-7.5%).

The global analysis of the results obtained, shows that the IAQ in the studied sites follows the Portuguese legislation, suggesting that it does not represent a risk to human health.

Key-words: IAQ, PM, VOCs, IC and GC-MS.

Comunicações em congressos

O tema desenvolvido, constante deste trabalho, foi apresentado em conferências nacionais em formato de painel e de comunicação oral:

- Comunicações em Painel:

Santos, S.; Nogueira, J.M.F; Oliveira, C.; “Air quality assessment in some areas of C8 building”, Chem&Biochem Postgraduate Students Meeting, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa- Lisboa, Portugal, 9 de Fevereiro de 2017.

- Comunicação oral

Santos, S.; Nogueira, J.M.F; Oliveira, C.; “Avaliação da qualidade do ar em espaços de um edifício de ciências”, 10º Encontro Nacional de Cromatografia- 10ENC, Bragança, Portugal de 4-6 de Dezembro de 2017.

Índice

| | |
|---|------------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | ii |
| Abstract | iii |
| Comunicações em congressos | iv |
| Índice de figuras | vii |
| Índice de tabelas | x |
| Abreviaturas, acrónimos e símbolos | xi |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Aerossóis atmosféricos..... | 2 |
| 2.1. Processos de formação e as suas fontes emissoras | 3 |
| 2.2. Principais tipos de aerossóis atmosféricos | 4 |
| 2.3. Efeitos dos aerossóis atmosféricos na saúde | 5 |
| 3. Qualidade do ar interior (QAI) | 7 |
| 4. Legislação acerca da qualidade do ar | 8 |
| 5. Métodos analíticos..... | 9 |
| 5.1. Fundamentos da cromatografia | 9 |
| 5.2. Cromatografia iónica (IC) | 11 |
| 5.3. Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)..... | 15 |
| 6. Validação do procedimento analítico | 17 |
| 6.1. Gama de trabalho/ Linearidade..... | 17 |
| 6.2. Limiares analíticos: limites de deteção e quantificação | 18 |
| 6.3. Seletividade | 19 |
| 6.4. Precisão da medição | 19 |
| 6.5. Veracidade e exatidão da medição | 20 |
| 6.6. Incerteza da medição | 20 |
| 6.6.1. Abordagem subanalítica ou “passo a passo” | 20 |
| 6.6.2. Especificação da mensuranda e do procedimento de medição | 21 |
| 6.6.3. Identificação das fontes de incerteza | 21 |
| 6.6.4. Quantificação das componentes de incerteza | 22 |
| 6.6.4.1. Incerteza associada a uma pesagem | 22 |
| 6.6.4.2. Incerteza associada a uma medição de volume..... | 22 |
| 6.6.4.3. Incerteza associada a volumetrias sucessivas | 23 |
| 6.6.4.4. Incerteza associada a resultados obtidos por métodos instrumentais de análise..... | 24 |

| | |
|--|----|
| 6.6.4.5. Cálculo da incerteza combinada e da incerteza expandida | 25 |
| 7. Calibração analítica | 25 |
| 8. Objetivos | 26 |
| 9. Metodologia experimental..... | 26 |
| 9.1. Descrição da localização do edifício | 26 |
| 9.2. Locais de amostragem | 27 |
| 9.3. Materiais, equipamentos e reagentes | 28 |
| 9.4. Preparação dos calibradores | 30 |
| 9.4.1. Validação das gamas de trabalho | 30 |
| 9.4.2. Curvas de calibração | 38 |
| 10. Apresentação e discussão dos resultados | |
| 10.1 Análise gravimétrica..... | 39 |
| 10.1.1. Estimativa da incerteza dos resultados da análise gravimétrica | 40 |
| 10.2 Análise de iões | 43 |
| 10.2.1. Estimativa da incerteza dos resultados da análise dos iões..... | 49 |
| 10.2.2. Contribuição percentual das várias fontes de incerteza | 52 |
| 10.3 Análise dos VOCs | 52 |
| 11. Conclusões | 54 |
| 12. Perspetivas futuras..... | 55 |
| 13. Referências bibliográficas | 56 |
| 14. Anexos..... | 61 |
| Anexo A | 61 |
| Anexo B..... | 63 |
| Anexo C..... | 65 |

Índice figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Comparação do tamanho das PM ₁₀ e PM _{2,5} com os diâmetros de um fio de cabelo e um grão de areia | 3 |
| Figura 2.1.1 - Distribuições típicas do tamanho e das fontes dos aerossóis..... | 4 |
| Figura 2.3.1 - Locais de deposição das partículas no sistema respiratório humano..... | 6 |
| Figura 2.3.2 - Entrada da matéria partícula no tracto respiratório e a localização das partículas PM ₁₀ e PM _{2,5} no corpo humano | 7 |
| Figura 3.1 - Parâmetros que interferem na qualidade do ar interior. | 8 |
| Figura 5.1 - Separação de uma mistura (A e B) e respetivos parâmetros de retenção (t_R – tempo de retenção; W- largura do pico medida na base do pico) | 10 |
| Figura 5.2.1 - Exemplo esquemático de um sistema de IC. (A- Depósito de Eluente, B- Bomba, C- Válvula de Injeção, D- Pré-Coluna, E- Coluna, F- Supressor, G- Descarte, H- Detetor, I- Recolha de dados). | 12 |
| Figura 5.2.2 - Funcionamento da válvula de injeção- a) válvula de injeção na posição Carga ; b) na posição Injeção | 13 |
| Figura 5.2.3 - Exemplo de um supressor elétrico..... | 14 |
| Figura 5.2.4 - Esquema de funcionamento de um supressor catiónico de membrana aniónica | 14 |
| Figura 5.2.5 - Exemplo de um módulo de supressão química..... | 15 |
| Figura 5.3 – Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um detetor de massa (GC-MS) | 16 |
| Figura 6.6.3.1 - Diagrama de causa - efeito ou “espinha de peixe” | 22 |
| Figura 9.1.1 - Localização do Edifício C8 no <i>campus</i> da FCUL | 27 |
| Figura 9.3.1 – Representação esquemática do processo de amostragem, tratamento e análise dos extratos dos filtros | 29 |
| Figura 9.4.1 – Representação esquemática do processo de preparação dos calibradores a partir de soluções-mãe de cada ião | 30 |
| Figura 9.4.1.1 – Folha de Excel “01_Initial_LOD” usada para a estimativa inicial do LD do ião sódio | 32 |
| Figura 9.4.1.2 – Folha de Excel “02_Narrow_Calib” usada para determinar o intervalo de calibração mais estreito do ião sódio | 33 |
| Figura 9.4.1.3 – Folha de Excel “03_Homoscedast” utilizado para a avaliação inicial de sinais da homoscedasticidade de sinais da determinação do ião sódio | 34 |
| Figura 9.4.1.4 – Folha de Excel “04_Calib_Preparation(II)” usada para definir o procedimento de preparação de calibradores para a determinação da concentração do ião sódio..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 9.4.1.5 a) e b)- Folha de Excel “05_LSRM_Validation” usada para realizar o teste ANOVA-LOF da regressão de mínimos quadrados e o teste de Levene para verificação da homocedasticidade dos calibradores..... | 36 |
| Figura 9.4.1.6 – As diferentes seções da folha de Excel “06_Analysis”. A seção a) é usada para sinais de calibradores, a b) para entrar sinais de amostragem e coletar resultados, c) representam as incertezas absolutas e relativa da interpolação do sinal da amostra na curva de calibração e os limites estimados de detecção e quantificação | 37 |
| Figura 9.4.1.7 – Diagrama ilustrativo da validação das gamas de trabalho dos catiões e aniões para o trabalho proposto..... | 38 |
| Figura 9.4.2.1 – Reta de calibração do ião sódio obtida no dia 15 de março de 2017 | 38 |
| Figura 10.1.1- Resultados da análise gravimétrica das PM ₁₀ dos três locais amostrados | 39 |
| Figura 10.1.2 - Resultados da análise gravimétrica das PM _{2,5} dos três locais amostrados..... | 40 |
| Figura 10.1.1 - Diagrama de causa-efeito para identificação das fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do resultado final da massa | 40 |
| Figura 10.2.1 - Exemplo de um cromatograma relativo à análise de catiões..... | 43 |
| Figura 10.2.2 - Exemplo de um cromatograma relativo à análise de aniões..... | 43 |
| Figura 10.2.3 - Exemplo de uma curva de calibração para o cálculo da concentração do ião magnésio nas soluções aquosas resultantes da extração das PM _{10-2,5} das amostras estudadas..... | 44 |
| Figura 10.2.4 - Exemplo da curva de calibração para o cálculo da concentração do ião cloreto nas soluções aquosas resultantes da extração das PM _{2,5} das amostras estudadas | 44 |
| Figura 10.2.5 - Resultados da análise dos catiões para a fração grosseira (PM _{10-2,5}) para os três locais amostrados..... | 47 |
| Figura 10.2.6 - Resultados da análise dos catiões para a fração fina (PM _{2,5}) para os três locais amostrados..... | 47 |
| Figura 10.2.7 - Resultados da análise dos aniões para a fração grosseira (PM _{10-2,5}) para os três locais amostrados..... | 48 |
| Figura 10.2.8 - Resultados da análise dos aniões para a fração fina (PM _{2,5}) para os três locais amostrados..... | 48 |
| Figura 10.2.1.1 - Diagrama de causa-efeito para identificação das fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do resultado final da concentração mássica, C..... | 49 |
| Figura 10.2.1.2 - Diagrama circular que demonstra que a incerteza da extração (1) é maior que as restantes componentes da incerteza necessárias para o cálculo. 1 - incerteza padrão relativa do factor de extração; 2 - incerteza padrão relativa associada à concentração dos iões diluídos no extrato; 3 - incerteza padrão relativa do factor de diluição; 4 - incerteza relativa do volume de ar amostrado; 5 - incerteza padrão relativa associada ao volume pesado na balança | 52 |
| Figura 10.3.1 - Cromatograma exemplificativo dos VOCs relativos às amostras analisadas por GC-MS (Amostra do Laboratório A)..... | 53 |
| Figura A.1 - Exemplos de curvas de calibração para os catiões propostos para estudo..... | 61 |

Figura A.2 - Exemplos de curvas de calibração para os aniões propostos para estudo.....62

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 9.4.1.1 - Gama de trabalho (mg/L) para os catiões esperados nas amostras..... | 31 |
| Tabela 9.4.1.2 - Gama de trabalho (mg/L) para os aniões esperados nas amostras | 31 |
| Tabela 10.1.1 - Valores de concentração mássica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM_{10} em cada amostra, para os diferentes locais amostrados, com a respetiva incerteza expandida ($k = 2$, n.c. $\sim 95\%$) | 42 |
| Tabela 10.1.2 - Valores de concentração mássica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $\text{PM}_{2,5}$ em cada amostra, para os diferentes locais amostrados, com a respetiva incerteza expandida ($k = 2$, n.c. $\sim 95\%$) | 42 |
| Tabela 10.2.1 – Exemplo dos valores das concentrações (mg/L) de cada catião obtido através das retas de calibração com a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$) no Corredor. (N.Q. – Não quantificável) | 45 |
| Tabela 10.2.2 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada catião no Corredor e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$). (N.Q. – Não quantificável) | 46 |
| Tabela 10.2.3 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada anião no Corredor e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$). (N.Q. – Não quantificável) | 46 |
| Tabela 10.3.1 - Comparação média dos compostos identificados nos três locais de amostragem | 53 |
| Tabela B.1 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada catião no Lab. A e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$). (N.Q. – Não quantificável) | 63 |
| Tabela B.2 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada anião e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$) no Lab. A (N.Q. – Não quantificável) | 63 |
| Tabela B.3 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada catião no Lab. B e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$). (N.Q. – Não quantificável) | 64 |
| Tabela B.4 – Valores das concentrações mássicas (ng/m^3) de cada anião c no Lab. B e a respetiva incerteza associada ($k = 2$ n.c $\sim 95\%$). (N.Q. – Não quantificável) | 64 |
| Tabela C.1 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no corredor | 65 |
| Tabela C.2 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no Laboratório A..... | 66 |
| Tabela C.3 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no Laboratório B | 68 |

Abreviaturas, acrónimos e símbolos

APA- Agência Portuguesa do Ambiente

APIRAC- Associação Portuguesa da Indústria de Refrigeração e Ar Condicionado

AVAC - Aquecimento, ventilação e ar condicionado

b – Declive da curva de calibração

C' - Concentração média do analito

C - Concentração de analito

$C_{\text{adição}}$ - Concentração adicionada

CHA - Comissão de Higiene Ambiental

c_s - fase estacionária

c_M - fase móvel.

c_{inter} - representa a concentração da amostra estimada por interpolação

FCUL - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

FID - Detetor de ionização de chama

G - Condutância da solução

IC - Cromatografia Iónica

K - Coeficiente de distribuição entre duas fases

K - Constante da célula

k' - Factor de capacidade

k – Condutividade elétrica

k - Factor de expansão

$F_{\nu p; \nu 1}^{95\%}$ - Valor crítico de um teste-F bilateral

GC-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

I_{bk} - Sinal do branco

I_t - Média dos n sinais do calibrador

LD - Limite de deteção

LQ - Limite de quantificação

MMQ- Método dos Mínimos Quadrados

M - Número de leituras de calibradores utilizados no traçado da curva de calibração

m – Massa de partículas por metro cúbico de ar amostrado

m_p - Massa das partículas amostradas

n - Número de leituras utilizadas para determinar o teor da amostra

N - Número de pratos teóricos/ eficiência

OMS - Organização Mundial de Saúde

PM - Material particulado (Particulate matter)

PM_{10} - Material particulado de diâmetro aerodinâmico \leq a $10 \mu\text{m}$

$PM_{2,5}$ - Material particulado de diâmetro aerodinâmico \leq a $2,5 \mu\text{m}$

$PM_{10-2,5}$ - Material particulado de diâmetro aerodinâmico entre 10 e $2,5 \mu\text{m}$

p - Número total de calibradores

P_c - Pressão do ar durante a calibração do caudalímetro

P_s - Média da pressão atmosférica durante a amostragem

QAI - Qualidade do ar interior

\hat{q}_p - Quantidade do nível de calibração mais alto do intervalo de calibração mais estreito

q_1 - Quantidade do nível mais baixo da gama de calibração

q_t - Quantidade do calibrador

RCCTE - Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios

R_s - Resolução

RSECE - Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios

SCE - Sistema Nacional de Certificação Energética

$S_{y/x}$ - Desvio-padrão da resposta instrumental

s_{I_p} - Desvio padrão da repetibilidade do sinal no calibrador mais alto

s_{I_1} - Desvio padrão da repetibilidade do sinal no calibrador mais baixo

s_{It} - Desvio padrão dos n sinais do calibrador

s_y - Desvio padrão residual da curva de calibração

$s'_{\text{Min}(i,j)}$ - Desvio padrão relativo da repetibilidade do sinal

t_M - tempo morto

t_R - Tempo de retenção

t'_R - Tempo de retenção ajustado

T_c - Temperatura do ar durante a calibração do caudalímetro

T_s - Média da temperatura do ar durante amostragem de ar

t - Tempo de amostragem

ν_t - Número de graus de liberdade

US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

u_{Bal}^{Cal} - Incerteza associada à calibração da balança

u_{Bal}^{Rep} - Incerteza associada à repetibilidade da balança

u_m - Incerteza associada a uma pesagem unitária

u_V^{Cal} - Incerteza associada à calibração do material volumétrico

u_V^{Rep} - Incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico

u_V^{Temp} - Incerteza associada ao efeito da temperatura

u_V - Incerteza padrão associada ao volume

u_{FV} - Incerteza associada à solução diluída

u_{inter} - Incerteza associada à interpolação do sinal da amostra na curva de calibração

u_E - Incerteza padrão associada à concentração dos padrões de calibração

u'_{Rij} - Incerteza relativa dos pares consecutivos (i,j) de calibradores

U - Incerteza expandida

VOCs - Compostos orgânicos voláteis

V_{ar} - Volume de ar amostrado

W - Largura do pico do cromatograma

x_i - Concentração de cada um (i) dos n calibradores das M leituras

\bar{x} - Valor médio das concentrações dos calibradores das N leituras

\bar{y}_a - Valor médio das n leituras da amostra

\bar{y} - Valor médio das M leituras dos calibradores

α - Fator de seletividade

θ - Fluxo de ar medido no caudalímetro

1. Introdução

Durante as últimas décadas tem havido uma preocupação crescente na comunidade científica sobre os efeitos da qualidade do ar interior na saúde. A importância dada aos problemas associados à qualidade do ar interior (QAI) deve-se às alterações do modo de vida das pessoas e da construção de novas tipologias de edifícios. As alterações nos projetos de construção concebidas para melhorar a eficiência energética significaram que as casas e os edifícios modernos são frequentemente mais isolados, impedindo a passagem do ar, do que as estruturas antigas. Além disso, os avanços na tecnologia de construção originaram uma maior utilização de materiais de construção sintéticos que, embora tenham dado origem a construções mais confortáveis e com custos de funcionamento mais baixos, podem também proporcionar ambientes interiores em que os contaminantes são aí produzidos levando a que as suas concentrações possam ser superiores às encontradas no exterior. Embora as preocupações com os efeitos da qualidade do ar na saúde pública estejam geralmente associadas à poluição atmosférica no exterior dos edifícios, é um fato que atualmente as pessoas passam a maior parte do seu tempo em ambientes interiores, quer seja nas suas casas, nos locais de trabalho, escolas, em zonas comerciais e de lazer, etc. [1].

A QAI é reconhecida como umas das maiores ameaças à saúde humana uma vez que o tempo de permanência em ambientes interiores é de aproximadamente 90%, podendo os níveis de poluentes serem até 100 vezes superiores aos do exterior. Em 2009, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) classificaram a poluição do ar interior entre os cinco principais riscos ambientais para a saúde pública, nomeadamente em escolas [2,3].

Nos últimos anos, a QAI tem sido considerada como uma das principais causas para o desconforto, degradação da saúde e baixo desempenho dos ocupantes de estabelecimentos de ensino. O ambiente interior de um edifício é um sistema complexo que envolve diversos parâmetros com impacto direto na saúde e conforto dos utilizadores. Diversos espaços podem ser definidos num edifício com diferentes condições ambientais. As trocas de ar com os compartimentos vizinhos ou com o ar exterior estão limitadas pelos componentes do edifício e pelas estratégias operacionais e de uso (ventilação mecânica, ventilação natural). O conforto associado à QAI está relacionado com uma complexa combinação de fatores, como as fontes de poluição do ar (interiores ou exteriores: físicas, químicas e biológicas) e as suas interações, as condições ambientais, os materiais e a estrutura do edifício, as atividades desenvolvidas, o comportamento, número de ocupantes e o seu comportamento, os sistemas de aquecimento, ventilação e de ar condicionado (AVAC), a taxa de renovação de ar e até mesmo a perceção sensorial de cada indivíduo [4].

A preocupação crescente com a QAI, a existência de sistemas de climatização sem manutenção e a sua relação com problemas de saúde levou ao estabelecimento de exigências legais em edifícios, que foram publicadas no Decreto-Lei n.º 79/2006. Este exige que nas auditorias à QAI seja efetuada a inspeção higiénica aos sistemas AVAC, a verificação do plano de manutenção e a monitorização dos seguintes poluentes: partículas suspensas no ar (PM_{10}), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), formaldeído (CH_2O), compostos orgânicos voláteis (VOCs), bactérias, fungos e radão. Só mais tarde, no Decreto-Lei n.º 118/2013 foram introduzidas as partículas suspensas no ar - $PM_{2,5}$ [5,6].

Vários estudos têm vindo a ser realizados para verificar de que modo os aerossóis afetam o normal funcionamento dos sistemas biológicos, e em particular o seu impacto na saúde humana, principalmente devido à inalação das partículas de menor dimensão ($PM_{2,5}$). Este poluente apenas afeta a saúde humana quando se trata de partículas inaláveis ($PM_{10-2,5}$) e respiráveis ($PM_{2,5}$). Entre estas partículas, as consideradas mais perigosas para o ser humano são as respiráveis dado que estas não ficam

retidas no trato respiratório superior e passam aos alvéolos pulmonares podendo mesmo chegar a entrar na corrente sanguínea [7].

Os VOCs podem classificar-se em compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e associados à matéria particulada. Existem milhares de compostos químicos, naturais e sintéticos que podem ser designados VOCs. Estes compostos geralmente são perceptíveis pelos efeitos sensoriais, como por exemplo: irritação nos olhos e nas vias respiratórias e dores de cabeça. Estes podem ser libertados por diferentes tipos de fontes como: tintas, revestimentos, gasolinas, carpetes, agentes de limpeza, fotocopiadoras com processo líquido, fontes de combustão, tecidos, entre outros. Nos edifícios novos as concentrações de VOCs geralmente são mais elevadas do que nos edifícios mais antigos, pelos materiais novos instalados nos edifícios serem uma maior fonte de contaminação do ar e por estes serem termicamente mais isolados [8].

2. Aerossóis atmosféricos

Os aerossóis atmosféricos (matéria particulada), são definidos como a matéria sólida ou líquida em suspensão no ar, com um diâmetro aerodinâmico menor que 100 μm . Uma das formas de caracterizar as partículas é através do seu tamanho aerodinâmico. Consoante o seu diâmetro, as partículas podem ser divididas em duas grandes categorias: a primeira define a fração grosseira como a fração onde se encontram as partículas com o diâmetro aerodinâmico superior a 1 μm e a segunda é a fração fina cujas partículas têm diâmetro inferior a 1 μm .

No entanto, diversos autores consideram diferentes classificações, tendo-se optado pela definição que considera que a fração grosseira são partículas menores que 10 μm , enquanto a fração fina corresponde a partículas de aerossol de diâmetro inferior a 2,5 μm [9].

A matéria particulada consiste numa mistura com características físicas e químicas que variam por localização. Quando estão presentes em espaços interiores são, em geral, provenientes de fontes interiores e exteriores: as partículas provenientes de fontes exteriores entram no edifício por infiltração natural e pelas entradas de ar exterior. O próprio sistema de ventilação mecânico pode ser uma fonte de partículas devido aos aditivos usados na fase de humedificação, aos desinfetantes, os inibidores de crescimento biológico, aos materiais isolantes empregues nas tubagens e condutas, etc. [10].

Os constituintes químicos mais comuns das partículas incluem sulfatos, nitratos, ião amónio, outros iões inorgânicos, nomeadamente sódio, potássio, cálcio, magnésio e cloreto, carbono orgânico e elementar, metais (cádmio, cobre, níquel e zinco) e vários tipos de compostos orgânicos voláteis, entre eles os hidrocarbonetos aromáticos. As partículas podem apresentar características biológicas com componentes alergénicos e compostos microbianos [9].

A figura 2.1 ilustra a comparação dos diâmetros de um fio de cabelo humano e de um grão de areia com partículas da fração grosseira (PM_{10}) e da fração fina ($\text{PM}_{2,5}$), para que melhor se compreenda o quão pequenas são estas partículas.

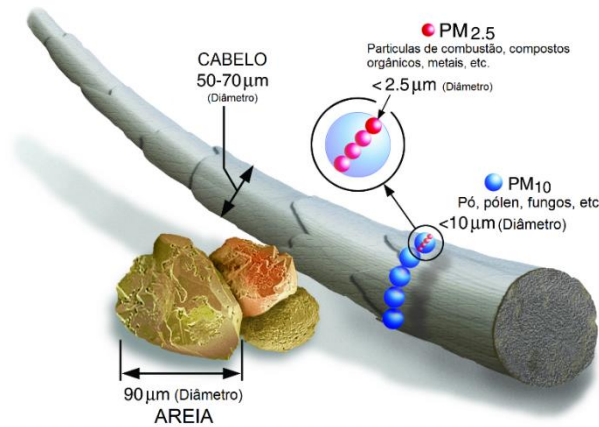


Figura 2.1 - Comparação do tamanho das PM₁₀ e PM_{2.5} com os diâmetros de um fio de cabelo e de um grão de areia [11].

2.1. Processos de formação e fontes emissoras

Uma das formas de classificar os aerossóis é segundo o modo como são emitidos para a atmosfera, ou seja, o seu processo de formação. Segundo este critério os aerossóis podem ser primários ou secundários. Os aerossóis primários são emitidos diretamente para a atmosfera estando intimamente relacionados com os tamanhos característicos da fração grosseira. Os aerossóis secundários são produto de reações químicas e distinguem-se por terem, em geral, diâmetros característicos da fração fina.

Considerando um pequeno volume de gás e partículas na atmosfera e acompanhando o seu movimento, verifica-se que os processos físicos e químicos que determinam a forma da sua distribuição de tamanho podem ser resumidos em processos que ocorrem por nucleação, condensação e coagulação, assim como por processos de transporte, como a difusão e a sedimentação [12].

Na figura 2.1.1 ilustra-se, de uma forma simples, como as partículas da gama de nucleação rapidamente passam a ser de acumulação, pois permanecem na atmosfera durante um longo período de tempo e depositam-se lentamente no solo ou são depositadas pela ação da chuva. Já as partículas grosseiras depositam-se no solo rapidamente estando na atmosfera durante um curto período de tempo. A conversão de gás para partícula significa que começam como gases, mas são convertidas a partículas por reações químicas [13].

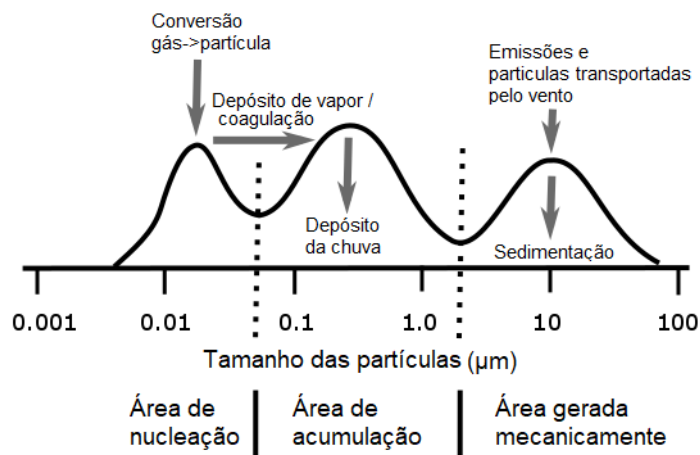


Figura 2.1.1 - Distribuições típicas do tamanho e das fontes dos aerossóis [adaptado de 13].

A fonte emissora do aerossol influencia as propriedades físicas (massa, tamanho, densidade) assim como a composição química das partículas. Os aerossóis têm origem natural (biogénica e mineral), ou antropogénica. Os aerossóis naturais são formados pela ação do vento, quando este está em contacto com o solo forma poeiras, com o mar origina o spray marinho, podem ter origem biológica (pólen, fungos e bactérias) e ainda ter origem nos materiais expelidos pelos vulcões, que são geralmente as cinzas vulcânicas [14]. Estes aerossóis são considerados de origem primária e em geral são originados por processos mecânicos. Os aerossóis com origem antropogénica são originados por ações humanas, nomeadamente através das indústrias e dos automóveis. Estas fontes estão associadas aos processos de combustão e a certas atividades industriais, como os transportes, a combustão de carvão, o processamento de cimentos e à metalurgia, levando a emissões de gases que na atmosfera se convertem em partículas, dando origem ao aerossol secundário [15,16].

Nas últimas décadas foram realizados estudos que demonstram que as emissões naturais constituem uma parte significativa das partículas no ar que é medido na Europa, mesmo considerando as áreas urbanas. Os aerossóis urbanos são uma mistura de emissões primárias com secundárias, sendo tipicamente constituídos por compostos inorgânicos, maioritariamente iões sulfato (SO_4^{2-}), amónio (NH_4^+), por poeiras contendo cálcio (Ca^{2+}) e potássio (K^+), por compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos e por metais, como o chumbo, ferro, zinco e cádmio [17].

2.2. Principais tipos de aerossóis atmosféricos

A composição química do material particulado do ar pode ser simples, se ele for homogéneo (constituído por um único composto químico), ou pode ser complexa, se ele for heterogéneo, podendo estar na fase sólida ou líquida. As suas concentrações são expressas geralmente em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A composição da matéria mineral dos aerossóis pode sofrer variação regional em função da geologia das áreas de onde provêm. Geralmente, são constituídos por silicatos, carbonatos de cálcio e magnésio, sílica, argilas e, em quantidades menores, sulfato de cálcio e óxidos de ferro. Estas contribuições de poeiras minerais para as partículas atmosféricas podem resultar de ressuspensão local de sólidos secos ou transportados a longas distâncias a partir de regiões áridas [16].

Os aerossóis marinhos são produzidos quando pequenas bolhas de ar na superfície do mar irrompem, formando gotas. Estas podem ser produzidas também aquando da rebentação das ondas na costa e favorecidas pela ação do vento. Uma vez na atmosfera as gotas evaporam dando origem à formação dos aerossóis marinhos. Estes sais apresentam tamanhos variáveis, pelo que o seu tempo de retenção na atmosfera pode variar entre os minutos e semanas. Estes aerossóis são de particular importância, pois em zonas marinhas remotas onde não ocorrem gases e partículas antropogénicas, são a única fonte de núcleos de condensação de gotas, essenciais para a ocorrência de precipitação. Estes são caracterizados por terem tamanhos típicos da fração grosseira e por serem constituídos, predominantemente, por sais com igual proporção à existente nas águas dos oceanos. As espécies maioritárias presentes neste aerossol são os iões cloreto (Cl^-), sódio (Na^+), sulfato (SO_4^{2-}), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+) e brometo (Br^-). No entanto, a concentração das espécies dos aerossóis marinhos, é diferente das da água do mar devido ao facto de logo após a sua emissão, os aerossóis marinhos sofrerem reações com outros constituintes da atmosfera, o que pode conduzir a um enriquecimento da composição do ião relativamente à água do mar dando origem à fração não marinha dos aerossóis com origem no mar, ou à libertação do aerossol marinho, o que conduz a concentrações iónicas menores do que as existentes na água do mar [9].

As zonas costeiras caracterizam-se por uma mistura de aerossóis de sal marinho proveniente da superfície do oceano, com diâmetro superior a 1 μm , e de emissões de gases e aerossóis de origem continental, com dimensões inferiores a 1 μm [17].

Na costa portuguesa estas duas influências são bastantes notórias dado a atividade antropogénica ser superior ao longo da costa (local onde se situam os grandes centros urbanos, indústrias mais importantes e vias rodoviárias de grande tráfego) mas também porque as elevadas temperaturas (principalmente nos meses de verão) favorecem a emissão de gases poluentes e gradientes de temperatura entre a superfície do mar e a do continente conduzindo a diferentes velocidades de brisas marítimas e, conseqüentemente, diferentes composições de sais marinhos [18].

Uma fração importante dos aerossóis resulta de mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos (aerossóis secundários) sendo os seus constituintes maioritários três grupos de compostos: de sulfato, de nitrato e orgânicos secundários (resultantes de reações químicas envolvendo VOCs.).

Os compostos de enxofre na atmosfera ocorrem em vários estados de oxidação, sendo os de forma reduzida mais reativos do que os de um estado de oxidação superior. Os sulfatos presentes na atmosfera são geralmente resultado da oxidação de precursores gasosos - SO_2 , e de origem secundária. O SO_2 é o poluente antropogénico mais abundante, atingindo os seus níveis máximos em zonas urbanas, resultando da combustão de combustíveis fósseis de elevado conteúdo em enxofre. No entanto, também a superfície dos oceanos constitui uma fonte biogénica deste gás, bem como as emissões vulcânicas. Os compostos de azoto na atmosfera, designados por NO_x , tal como os sulfatos, são de origem principalmente secundária. Os NO_x são considerados os óxidos mais importantes na atmosfera, e são provenientes de processos naturais: da reação de precursores gasosos naturais, emissões de solos (nitrificação - N_2O , fogos florestais - NO_2), trovoadas (NO) e as emissões biogénicas (NH_3) do solo das florestas tropicais, mas sobretudo de fontes antropogénicas, tais como a combustão de combustíveis fósseis, a produção de eletricidade, combustão a altas temperaturas (capazes de oxidar o N_2 atmosférico), do que se conclui que estes gases ocorrem mais facilmente em zonas urbanas [19].

O amoníaco, NH_3 , é um gás relativamente disponível na atmosfera, cujas fontes de emissão são principalmente dejetos de animais, fertilizantes dos solos e indústrias de pecuária, mas também produtos de reação da combustão de combustíveis fósseis [20].

2.3. Efeitos dos aerossóis atmosféricos na saúde

Os aerossóis atmosféricos podem ter efeitos graves para a saúde, sendo o sistema respiratório a principal via de entrada de partículas para o organismo. Estes encontram-se subdivididos em frações inaláveis, torácicas e respiráveis: a fração inalável é a fração de partículas que passa pelas narinas e pela boca e pode entrar no trato respiratório durante a inalação; a fração torácica é um conjunto de partículas que são suficientemente pequenas para passar pela laringe e entrar nos pulmões durante a inalação; e a fração respirável é constituída por partículas capazes de entrar nos alvéolos pulmonares durante a inalação podendo chegar mesmo à corrente sanguínea [15,21].

A deposição de partículas em diferentes partes do trato respiratório depende do tamanho, forma e densidade das partículas e os efeitos que podem produzir no organismo dependem do seu tamanho, morfologia, composição química, tempo de exposição e da suscetibilidade de cada pessoa/organismo [22].

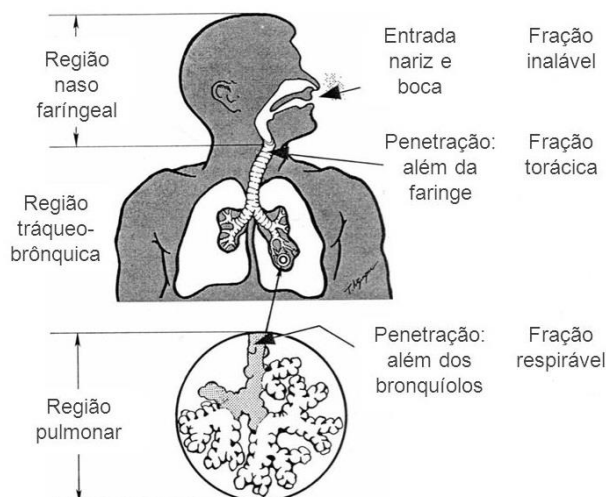


Figura 2.3.1 - Locais de deposição das partículas no sistema respiratório humano [adaptado 23].

As $PM_{10-2,5}$ (partículas inaláveis) ignoram as defesas naturais do corpo, no nariz e garganta, e depositam-se na região traqueo-branquial torácica. Podem ser eliminadas por tosse e espirro. As $PM_{2,5}$ (partículas respiráveis) sendo partículas com dimensões mais pequenas, são capazes de penetrar mais profundamente nos pulmões, viajando até aos alvéolos, o que pode causar problemas nos pulmões e no coração, por transportarem produtos químicos prejudiciais ao sistema sanguíneo. Estas podem permanecer nos pulmões por longos períodos de tempo [22].

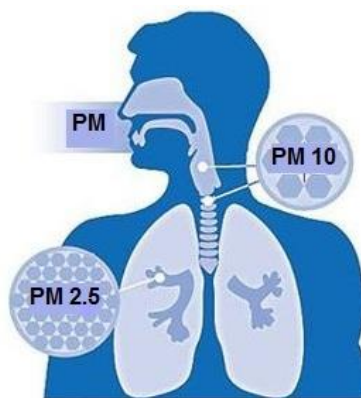


Figura 2.3.2 - Entrada da matéria particulada no tracto respiratório e a localização da penetração das partículas $PM_{10-2,5}$ e $PM_{2,5}$ nesse mesmo sistema.

Existem evidências dos efeitos da exposição a curto prazo das $PM_{10-2,5}$ na saúde respiratória, mas para a mortalidade, o factor de risco está associado às $PM_{2,5}$. As análises ao material particulado são bastante importantes pois estima-se que aproximadamente 3% das mortes por doenças cardiopulmonares e 5% das mortes por cancro do pulmão são atribuíveis, globalmente, às partículas [15,22].

3. Qualidade do ar interior (QAI)

Segundo a US EPA a QAI refere-se à “qualidade do ar interior e exterior dos edifícios e estruturas, especialmente no que respeita à saúde e conforto dos ocupantes de um edifício”. Um ar interior de boa qualidade melhora a saúde e o bem-estar das pessoas, o que se reflete na produtividade das mesmas [24].

O conceito de QAI é complexo e integra diversos agentes e interações de fatores. A OMS definiu a QAI como a natureza física e química do ar interior, que é respirado pelos ocupantes, que produz o estado completo mental, físico, social e bem-estar dos ocupantes e não meramente a ausência de doença e enfermidade [25].

O controlo é efetuado com a finalidade de evitar que os poluentes perigosos atinjam concentrações que possam colocar em risco a saúde dos ocupantes por forma a garantir o conforto dos mesmos. Quando se fala em poluição atmosférica, normalmente esta é associada a emissões provenientes dos veículos automóveis e das indústrias. No entanto, vários estudos referem que os ambientes interiores, como as habitações e os locais de trabalho, por vezes podem ter níveis de poluição superiores aos existentes no exterior. Inclusive, várias organizações nos Estados Unidos da América (ex. US EPA) e a OMS consideram a poluição do ar interior como um dos problemas de saúde mais relevantes, uma vez que pode aumentar significativamente o risco de doença [26].

O ar interior de um edifício resulta da interação de vários fatores, nomeadamente, da localização, dos sistemas de ventilação, fontes de contaminação (artigos de limpeza, substâncias libertadas pelo mobiliário, fontes de humidade, atividades desenvolvidas, poluentes exteriores, etc.), materiais de construção, equipamento utilizados pelos ocupantes e o número de ocupantes do edifício. Os principais parâmetros que afetam a QAI são a ocupação humana, tanto nas atividades que realizam como no tempo que passam no interior dos edifícios; os equipamentos e os materiais existentes, os sistemas de ventilação, e o ar exterior que circunda os edifícios, fazendo com que a QAI seja, normalmente, inferior à qualidade do ar exterior (figura 3.1.) [25].

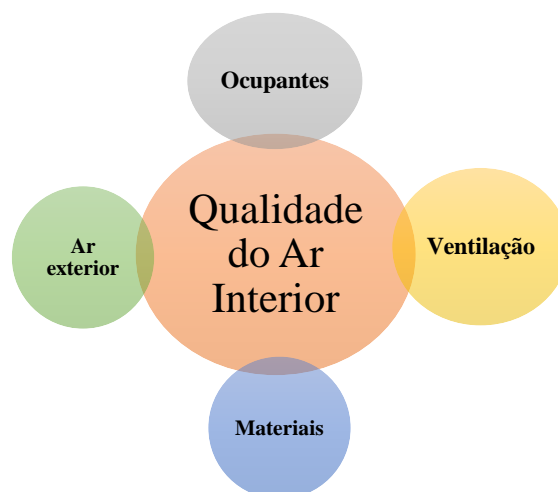


Figura 3.1 - Parâmetros que interferem na qualidade do ar interior. [adaptado de 27]

O tempo de exposição é também um parâmetro relevante, uma vez que exposições prolongadas a pequenas concentrações de poluentes podem provocar danos mais graves do que exposições a grandes concentrações num curto período de tempo. Para evitar estas situações é necessário que seja introduzido

uma quantidade suficiente de ar no espaço interior e que o sistema de ventilação seja distribuído por todo o edifício, havendo uma renovação progressiva do ar interior [27].

Para que haja um controlo da QAI foi criada em Portugal a Comissão de Higiene Ambiental (CHA) da Associação Portuguesa da Indústria de Refrigeração e Ar Condicionado (APIRAC) com o intuito de promover normas de boa conduta das empresas que trabalham com análises do ambiente interior de edifícios e com limpeza de sistemas de ar condicionado (AVAC).

4. Legislação acerca da qualidade do ar

A poluição do ar é referida na legislação portuguesa desde 1987, tendo em 2002 o Ministério do Ambiente tomado a iniciativa de implementar a primeira legislação referente à QAI nos edifícios não-industriais. No entanto, esta regulamentação permaneceu inativa até ser reintegrada em 2006 pela transposição nacional da Diretiva n.º 2002/91/CE para o Decreto-Lei n.º 78/2006 de 4 de abril que estabelece o SCE – Sistema Nacional de Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior nos Edifícios – SCE [28,29].

Em Portugal, a legislação existente para avaliar a qualidade do ar interior é regulada pelo Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios, RSECE (Decreto-Lei n.º 79/2006 de 4 de abril). Para além deste, foram criados documentos técnicos que descrevem as diretrizes relativas à QAI, nomeadamente um Guia Técnico da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), “Qualidade do ar interior em espaços interiores” (2010) e a Nota Técnica NT-SCE-02 (2009) que descreve as metodologias da avaliação da qualidade do ar de edifícios existentes [30,31,32].

A Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, estabelece o valor limite das concentrações no ar ambiente, e ainda, define as regras de gestão da qualidade do ar que lhe são aplicáveis. A identificação e avaliação de fenómenos naturais com influência nos níveis de qualidade do ar, assume particular importância para Portugal, tendo sido desenvolvida uma metodologia ibérica para desconto do contributo do transporte de poeiras dos desertos africanos nas concentrações de partículas para efeitos de avaliação do cumprimento dos valores limite de PM₁₀ (valor médio diário de 50 µg/m³, a não exceder em mais do que 35 dias num ano, e valor da média anual de 40 µg/m³) [33,34].

Até 2013 a avaliação da QAI das partículas suspensas no ar apenas considerava as PM₁₀; só com novos estudos é que passaram a ser consideradas as PM_{2,5} que, como referido no ponto 2.3, representam um maior risco para a saúde do que as PM₁₀. Nesse ano foi estabelecido o Decreto-Lei n.º 118/2013, de 20 de Agosto, que veio determinar os valores mínimos de caudal de ar novo por espaço, bem como os limiares de proteção e as condições de referência para os poluentes do ar interior dos edifícios, introduzidos pela Portaria n.º 353-A/2013 de 4 de Dezembro, indicando que o limiar de proteção para as PM₁₀ é de 50 µg/m³, para as PM_{2,5} é de 25 µg/m³ e para os VOCs é de 600 µg/m³, os quais dizem respeito a uma média de 8 horas [35,36].

No sentido de promover sistemas de climatização mais eficientes e menos poluentes, foram aprovados no início de 2006 dois decretos-lei que transpõem para a ordem jurídica nacional as regras europeias em matéria de energia e da qualidade do ar interior:

- Decreto-Lei n.º 79/2006, de 4 de Abril, que aprova o Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização dos Edifícios, tem para além do objectivo de melhorar a eficiência energética dos

edifícios, de definir as condições de conforto térmico e de higiene que devem ser requeridas nos diferentes espaços dos edifícios, dependendo das respetivas funções desempenhadas em cada espaço. A monitorização regular das práticas da manutenção dos sistemas de climatização torna-se também uma condição necessária para a eficiência energética e da QAI dos edifícios. Esta norma visa implementar um sistema de certificação energética que assegure a melhoria do desempenho energético e da QAI nos edifícios. O Certificado de Desempenho Energético tem como uma das finalidades assegurar aos utentes que o edifício reúne condições para garantir uma adequada QAI de edifícios de serviços [5].

- Decreto-Lei n.º 80/2006, de 4 de Abril; que aprova o Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios (RCCTE), estabelecendo novas regras a observar no projeto de todos os edifícios de habitação e dos edifícios de serviços sem sistemas de climatização centralizados. Com estas alterações, pretende-se, entre outros fins, que as exigências de ventilação para garantia de qualidade do ar no interior dos edifícios possam vir a ser satisfeitas sem dispêndio excessivo de energia. É também um objectivo minimizar as situações patológicas que têm potencial impacto negativo na durabilidade dos elementos de construção e na QAI [37].

5. Métodos Analíticos

Para a determinação da massa da matéria partícula recolhida nos filtros, é realizada uma análise gravimétrica pesando os filtros antes e depois de amostrados sobre condições que assegurem uma humidade e temperatura constante, em geral são usadas balanças analíticas ou balanças micra analíticas. Para a análise de iões presentes no ar pode ser utilizada a Cromatografia Iónica (IC) acoplada a um detetor condutimétrico para determinar os catiões e aniões que possam estar presentes nas amostras. Para os VOCs é utilizada a Cromatografia Gasosa (GC) que pode ser acoplado a várias técnicas hifenadas, tai como o Detetor por Ionização de Chama (FID) e a Espectrometria de Massa (MS), sendo normalmente utilizado o GC-MS.

5.1. Fundamentos da cromatografia

De uma forma geral, a cromatografia engloba um conjunto de métodos físico-químicos que permite a separação dos componentes de uma mistura, através da sua distribuição entre duas fases, uma das quais é fixa (fase estacionária) enquanto a outra se move (fase móvel) numa determinada direcção. Assim, os analitos presentes numa mistura são separados pelas diferenças de velocidade de arrastamento na fase móvel, originadas pelas diferentes interações que cada componente da mistura tem com a fase estacionária, promovendo distribuições diferenciadas no equilíbrio entre as fases [38,39].

A separação dos componentes de uma mistura, em cromatografia, encontra-se para além de outros fatores experimentais, dependente das fases móvel e estacionária envolvidas no processo de separação. Assim, para um componente de uma mistura, pode-se falar em coeficiente de distribuição entre as duas fases (K), representado como a razão entre as concentrações do componente na fase estacionária (c_S) e na fase móvel (c_M) [38]:

$$K = \frac{c_S}{c_M} \quad (5.1.1)$$

Um analito com um valor de K elevado irá mover-se mais lentamente ao longo da coluna, uma vez que tem maior afinidade com a fase estacionária, resultando na separação deste com os componentes que têm maior afinidade com a fase móvel (valor de K menor). Para que ocorra separação, de dois componentes de uma mistura têm que existir diferenças na sua distribuição [40].

Na figura 5.1, apresenta-se a separação cromatográfica de dois componentes (A e B) de uma mistura binária, pretendendo ilustrar os principais termos de retenção associados [38].

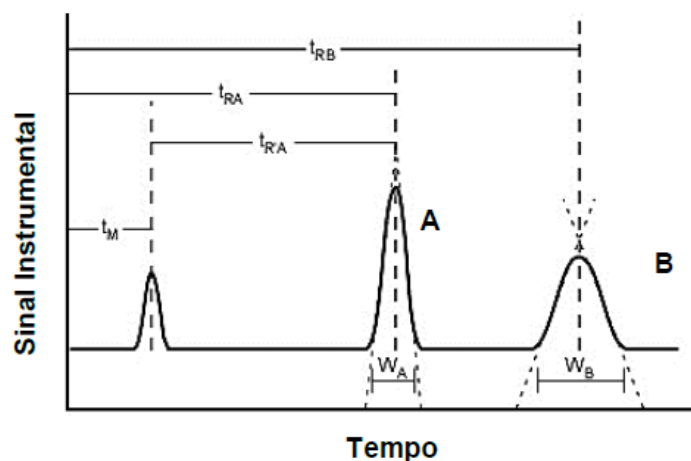


Figura 5.1 - Separação de uma mistura (A e B) e respetivos parâmetros de retenção. (t_R – tempo de retenção; t_M - tempo morto; W - largura do pico medida na base do pico)

O fator de capacidade (k'), é uma medida do grau de retenção que um determinado composto adquire quando sujeito a uma técnica cromatográfica. Quando um composto não é retido, pela fase estacionária, este será eluído no tempo morto (t_M). Por outro lado, quando um composto é retido eluirá posteriormente, atravessando a coluna num tempo de retenção (t_R) superior, sendo o tempo de retenção ajustado (t'_R) o tempo que o composto despense na fase estacionária. Assim, a equação 5.1.2 que descreve o fator de capacidade (k'), que é uma medida do grau de retenção de um determinado composto numa coluna cromatográfica, pode ser escrita como:

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (5.1.2)$$

Por sua vez, o fator de seletividade (α) exprime o grau de separação entre dois componentes adjacentes de uma mistura, e ocorre quando o seu valor é superior a 1. Este parâmetro, relaciona-se com a fase estacionária e com as condições operacionais, e pode ser traduzido pela razão dos fatores de capacidade dos dois componentes (A e B), através da equação 5.1.3 [38]:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \quad (5.1.3)$$

A eficiência da técnica cromatográfica pode ser associada à eficiência da coluna cromatográfica. A eficiência da coluna é expressa, através de um termo associado ao conceito de destilação fracionada - o número de pratos teóricos. Neste sentido, o número de pratos teóricos (N), é considerado uma grandeza que exprime o número de equilíbrios que ocorrem durante a separação, sendo tanto maior quanto maior for N [38], e que pode ser calculada pela equação 5.1.4:

$$N = 16 \times \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (5.1.4)$$

Quando se recorre a uma técnica cromatográfica o objetivo principal é que todos os componentes de uma dada mistura sejam separados. Assim, a medida de separação entre dois componentes adjacentes de uma mistura é designada por resolução (R_s), podendo ser calculada pela equação 5.1.5:

$$R_s = \frac{1}{4} \times \sqrt{N} \times \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \times \left(\frac{k'_B}{k'_B + 1} \right) \quad (5.1.5)$$

A resolução (R_s), encontra-se dependente de três fatores fundamentais, nomeadamente o fator de capacidade (k'), a seletividade (α), e a eficiência (N). Para ocorrer uma boa resolução o seu valor deverá ser igual ou superior a 1,5.

5.2. Cromatografia Iónica (IC)

A cromatografia iónica é um método eficiente de separação e determinação de iões, baseado em equilíbrios de troca iónica, entre os iões da fase móvel, que é um líquido, e os iões da fase estacionária, que é um sólido (normalmente uma resina de troca iónica) [41].

Em IC a fase estacionária consiste numa matriz insolúvel à qual está ligado um permutador iónico que contém locais iónicos fixos e associados a estes locais estão iões de carga oposta - os designados contra-iões. A matriz que se utiliza é uma resina cuja superfície tem locais ativos - locais iónicos fixos. Os equilíbrios que ocorrem são equilíbrios de troca iónica entre o contra-ião do permutador e os iões de igual carga do eluente e da amostra. A partir do momento em que a coluna está equilibrada com o eluente, ou seja, quando o contra-ião passa a ser o ião de competição, procede-se à injeção da amostra, pelo que irão dar-se novos equilíbrios [30]

O sistema de IC é constituído, essencialmente, por um eluente, uma bomba, um injetor ou válvula de injeção, uma pré-coluna, uma coluna de separação, um supressor e um detetor, figura 5.2.1.

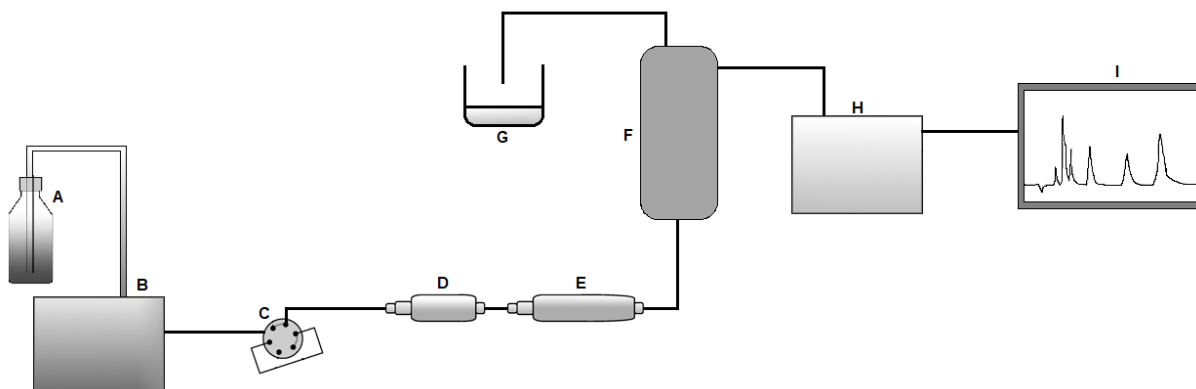


Figura 5.2.1 - Exemplo esquemático de um sistema de IC. (A- Depósito de Eluente, B- Bomba, C-Válvula de Injeção, D- Pré-Coluna, E- Coluna, F- Supressor, G- Descarte, H- Detetor, I- Recolha de dados).

O eluente é constituído por iões de competição que têm como função competir com iões da amostra pelos locais ativos da fase estacionária (resina), e separar os iões da mistura, em bandas bem definidas. Na escolha de um eluente tem que se ter em atenção a compatibilidade com o modo de deteção utilizado, a natureza e concentração do ião de competição e o seu pH. O ião de competição do eluente deverá ter um coeficiente de seletividade elevado para poder remover os iões da amostra retidos na resina. No entanto se for demasiado elevado corre-se o risco de os iões da amostra terem uma menor afinidade para a resina do que os iões do eluente. O pH do eluente pode modificar a forma sob a qual os iões do eluente e do soluto se encontram, modificando o poder de eluição do eluente e, relativamente aos solutos, pode mudar a sua ordem de eluição se a carga do ião depender do pH [38].

Uma elevada concentração do eluente irá deslocar todos os equilíbrios no sentido da remoção dos iões de soluto da fase estacionária, diminuindo assim os tempos de retenção dos componentes e atingindo-se análises mais rápidas. No entanto não deve ser demasiada pois os picos eluídos mais cedo podem não se apresentar bem resolvidos (correndo-se o risco de saírem coeluídos).

A velocidade do eluente também afeta o tempo de retenção dos iões. Um aumento da velocidade faz diminuir o alargamento das bandas por difusão, mas também faz aumentar o alargamento devido à transferência de massa. Se a velocidade aumentar, os iões emergem da coluna mais cedo. Para que se obtenham cromatogramas com picos bem resolvidos, mas sem que, no entanto, as análises sejam muito demoradas e para que os alargamentos das bandas sejam minimizados, deve-se estimar uma relação ótima entre todos os fatores [38].

As bombas podem funcionar no modo de gradiente ou no isocrático. Neste caso o eluente é bombeado para a pré-coluna e, posteriormente, para a coluna a um fluxo e concentração constantes, definidas pelas condições de análise. Se a composição do eluente for variável diz-se de gradiente.

Geralmente são usadas bombas isocráticas e pneumáticas, nas quais um *piston* avança sob pressão constante de um gás aplicado, hélio ou azoto, deslocando assim o líquido da bomba [38,43].

A válvula injetora, ou injetor, é o dispositivo que permite injetar a amostra que se quer analisar. A quantidade injetada é sempre constante devido à presença de um *loop*, eliminando-se assim o erro de operador. A válvula funciona da seguinte maneira:

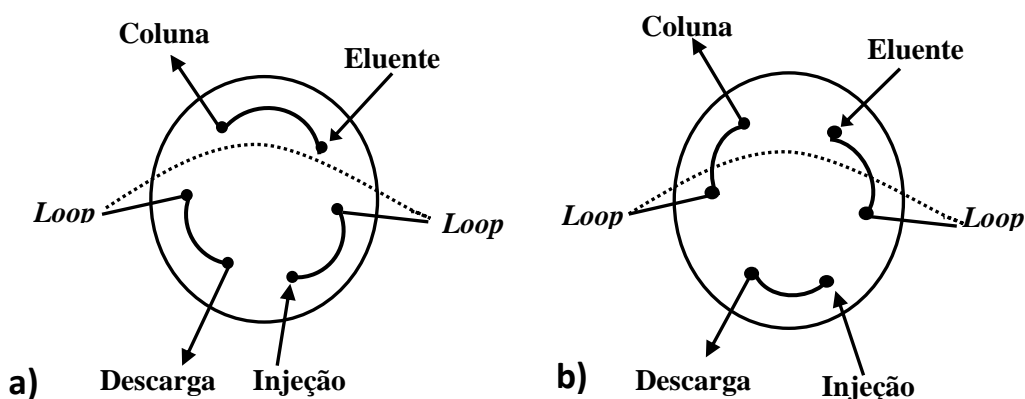


Figura 5.2.2 - Funcionamento da válvula de injeção- a) válvula de injeção na posição **Carga**; b) na posição **Injeção**.

A amostra é injetada na válvula de injeção quando esta se encontra na posição **Carga (a)**, enchendo o *loop*. Através de comando via computador, faz-se rodar a válvula para a posição **Injetar (b)** e toda a solução contida no *loop* é arrastada para as colunas através do fluxo de eluente. A passagem contínua de eluente força o estabelecimento de equilíbrios sucessivos e força também o movimento dos iões até à saída das colunas - dá-se a separação. É estritamente necessário não deixar que alguma bolha de ar entre na coluna ou que esta sofra diferenças rápidas de pressão, pois, caso contrário, o empacotamento da resina pode sofrer alterações e modificar a capacidade da coluna.

O problema mais difícil de controlar é a contaminação da resina. Por vezes algumas espécies contaminantes podem ficar retidas muito tempo, diminuindo a capacidade da coluna, e serem eluídas muito mais tarde, dando origem a picos anómalos e conduzindo a falsas interpretações. Outras espécies, como por exemplo agentes oxidantes, podem mesmo reagir e deteriorar a matriz da resina. Torna-se necessário, portanto, ter o maior cuidado na preparação das amostras e reagentes e utilizar numa posição anterior uma coluna mais pequena com a mesma constituição da coluna separadora, uma pré-coluna. A pré-coluna tem como função reter quaisquer possíveis contaminantes, protegendo, assim a coluna de separação. A introdução desta coluna faz aumentar, o tempo de retenção dos iões e, como consequência, o tempo de análise. Uma vez que são mais pequenas e produzidas com menor exigência na qualidade do empacotamento as pré-colunas são mais fáceis de lavar e mais baratas [36].

Na separação de componentes de uma amostra ocorrem equilíbrios sucessivos entre os iões a analisar e os iões da fase estacionária. Para uma coluna de troca aniónica, os contra-íões têm carga negativa, A^- , ocorrendo a troca [44]:



Para uma coluna de troca catiónica ocorrem reações do mesmo tipo, mas com iões de cargas opostas. A solução electroneutralizada tem de ser mantida durante o processo de troca de iões e como resultado a troca é estequiométrica, isto é, o anião monovalente A^- desloca o ião monovalente oposto E^- .

Como existe elevada concentração de eluente e, conseqüentemente, diminuição de sensibilidade usam-se supressores para contornar o problema do detetor de condutividade. O supressor é colocado entre a coluna cromatográfica e o detetor (figura 5.2.3). A sua função é reduzir a contribuição dos iões

do eluente e realçar, simultaneamente, a dos iões da amostra para a condutividade total da solução diminuindo o ruído de fundo. Através destes dois processos é aumentada a sensibilidade do método [38].

Na figura 5.2.3 mostra-se, a título de exemplo, um supressor elétrico para a análise de catiões.



Figura 5.2.3 - Exemplo de um supressor elétrico.

A membrana supressora é composta por duas membranas regeneradoras com fluxo regenerante nos dois lados externos e duas membranas de troca iónica internas no centro. Os eléctrodos situam-se ao longo do canal regenerante. O eluente da coluna de separação circula entre as duas membranas de troca iónica. O regenerador (eluente) circula na direcção oposta através dos canais externos das membranas, figura 5.2.4. O eluente é convertido em água, enquanto a condutividade da amostra é aumentada devido à substituição dos iões positivos por iões OH^- que são melhores condutores [45].

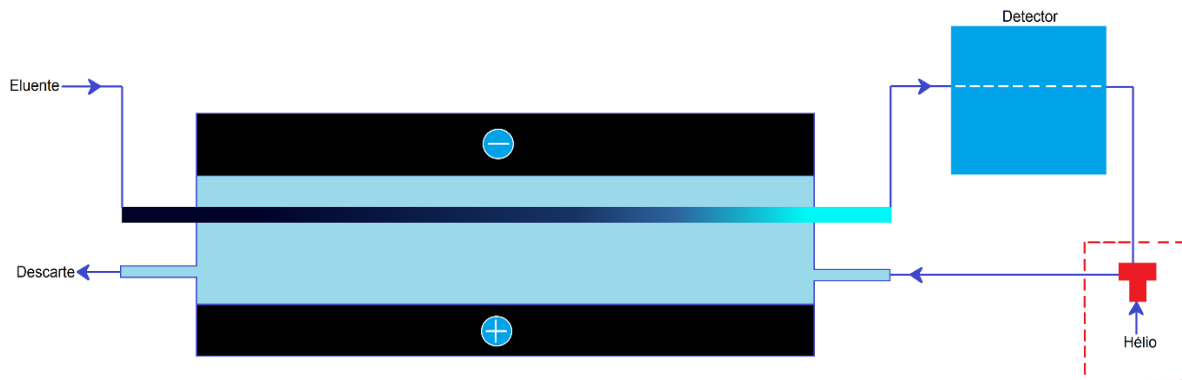


Figura 5.2.4 - Esquema de funcionamento de um supressor catiónico de membrana aniónica [adaptado de 45].

Para além dos supressores eléctricos existem também supressores químicos como o que é apresentado na figura 5.2.5. É constituído por três cartuchos cheios de material permutador de aniões. O primeiro cartucho é usado para supressão, simultaneamente, o segundo cartucho é regenerado com um ácido diluído (geralmente ácido sulfúrico) e o terceiro cartucho é enxaguado com o eluente ou água. Antes de cada análise o supressor é rodado 120° de modo a que um cartucho regenerado e enxaguado esteja disponível, para uma nova análise [46].

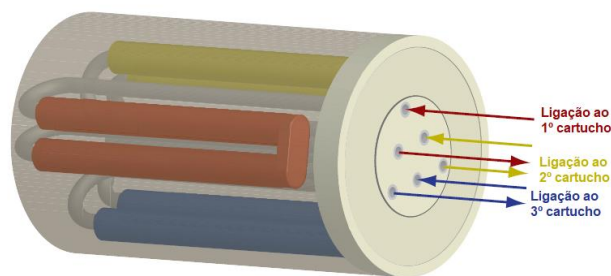


Figura 5.2.5 - Exemplo de um módulo de supressão química. [adaptado de 46]

Na análise de aniões, cada ião específico presente na análise é substituído por um protão com uma condutividade equivalente que é cinco vezes superior à condutividade do ião da amostra, aumentando, significativamente, a condutividade da solução amostra e também a força do sinal.

Em IC podem ser utilizados vários tipos de detetores consoante o processo de troca iónica que se quer estudar. Porém o mais comum é o condutimétrico, que apresenta duas grandes vantagens: é muito simples em termos de construção e operação, e proporciona boas respostas devido a todos os iões possuírem condutividade elétrica. Na deteção condutimétrica, é medida a condutância da solução (G). A condutância medida é corrigida através da constante da célula (K), para produzir a condutância que seria medida numa célula com elétrodos de 1 cm^2 de área e afastados entre si por 1 cm . Com esta correção, obtém-se a condutividade (k) dada em S cm^{-1} [45].

$$k = K \times G \quad (5.2.1)$$

O sinal medido no detetor é adquirido através do *software* (no computador) e registado num gráfico em função do tempo, obtendo-se assim um cromatograma, onde se podem observar os picos ou bandas correspondentes aos componentes e identificá-los consoante o seu tempo de retenção. Dado que o sinal do detetor é proporcional à concentração do analito, as áreas e alturas dos picos dão informação sobre a concentração dos analitos correspondentes. Contudo, não sendo um método absoluto, é necessário o uso de calibradores (padrões) de concentração conhecida para se poderem fazer também análises quantitativas, através de curvas de calibração.

5.3. Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)

As técnicas cromatográficas, podem ser classificadas atendendo à fase móvel utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. Assim, quando um gás é utilizado como fase móvel, podemos classificar o sistema como um cromatógrafo em fase gasosa / cromatografia gasosa (GC). Um sistema de GC é basicamente constituído por um injetor, uma coluna cromatográfica colocada num forno e um detetor, controlados por *software* adequado [39].

A figura 5.3 ilustra um esquema simplificado dos componentes básicos de um sistema de GC que neste caso específico se encontra acoplado a um detetor de massa (GC-MS).

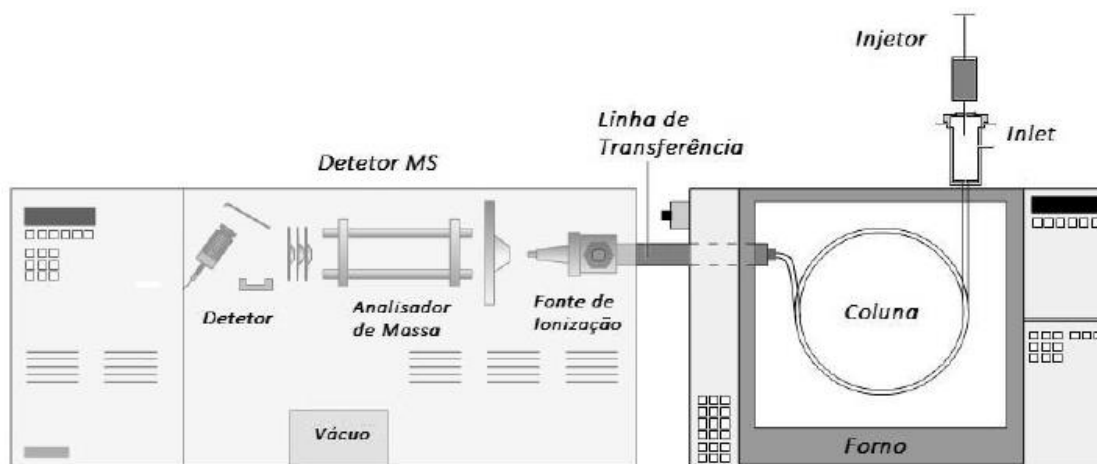


Figura 5.3 – Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massa (GC-MS).

Existem diversos tipos de sistemas de injeção, sendo que os mais utilizados operam, frequentemente, por vaporização isotérmica com (*split*) ou sem repartição de fluxo (*splitless*) ou sob vaporização com temperatura programada (PTV). Na injeção no modo *split*, a amostra é imediatamente vaporizada após a introdução no injetor e repartida, entrando uma pequena parte para a coluna, sendo a outra eliminada através de uma válvula (razão de *split*). A injeção em modo *splitless* é a metodologia de injeção preferencial no que diz respeito a análise vestigial, uma vez que toda a amostra injetada é introduzida na coluna. Por outro lado, o modo de injeção PTV oferece uma maior sensibilidade analítica devido à possibilidade de injeção de grandes volumes de amostra [47]. Numa metodologia de injeção PVT (*solvent vent*), a amostra é injetada num *liner* frio. Durante a injeção e após a eliminação do solvente, a amostra fica retida no *liner*, sendo o injetor posteriormente aquecido rapidamente e os analitos transferidos para a coluna cromatográfica, onde são separados posteriormente [39].

Existem dois tipos de colunas para GC, as colunas de empacotamento e as colunas capilares. A grande maioria das análises realizadas recorre a colunas capilares de sílica fundida, recobertas com polimida (plástico resistente a altas temperaturas) de modo a suportar e proteger a coluna da humidade atmosférica. As colunas capilares oferecem maior resolução, menores tempos de análise e maior sensibilidade do que as colunas empacotadas.

Ao nível de deteção, existem diferentes detetores que podem ser utilizados consoante as necessidades de aplicação pretendidas, dos quais se destacam o detetor de ionização de chama (FID), de condutividade térmica (TCD), de captura eletrónica (ECD), de azoto-fósforo (NPD) e o detetor de massa (MS). Um detetor ideal deve ser sensível, seletivo, estável, reprodutível e dar resposta linear numa gama alargada de concentrações para os analitos em estudo. O GC pode ser acoplado a MS, tendo vantagens acrescidas em termos de identificação espectral, sensibilidade e seletividade. Esta técnica hifenada tem a capacidade de responder a todos os compostos orgânicos voláteis e semivoláteis [38].

Na hifenação GC-MS, a amostra é introduzida no injetor do cromatógrafo em fase gasosa, e após a separação (na coluna) os VOCs entram, por intermédio de uma interface, na câmara de ionização onde são bombardeados por um feixe de eletrões, ocorrendo a ionização e posterior fragmentação. A fonte de ionização mais comum num sistema GC-MS é a eletroionização (EI). No entanto, esta fonte de ionização, poderá ser demasiado “brusca” para alguns analitos que tendem a fragmentar facilmente,

podendo optar-se, nestes casos, por uma fonte de ionização química, que ioniza os compostos alvo de uma forma mais “suave” [48].

O conjunto de iões previamente formados é, posteriormente, desviado e acelerado na direção do analisador de massa, por ação de um campo elétrico e/ou magnético onde são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Os analisadores de massa mais comuns são o quadrupolo, a armadilha de iões (*ion trap*) e o tempo de voo. Os iões separados são transferidos para o detetor, genericamente um multiplicador de elétrons que apresenta um tempo de resposta rápido (da ordem dos nanosegundos), capaz de adquirir elevadas correntes, utilizando uma tensão de aceleração a fim de transformar a corrente iónica numa corrente eletrónica suscetível de ser medida, originando um gráfico (espectro) da abundância em função da razão m/z . Os espectros poderão ser obtidos utilizando o modo de varrimento contínuo (*full-scan*), que permite a identificação de compostos em amostras desconhecidas com recurso a bibliotecas espectrais de referência ou o modo de monitorização de iões previamente selecionados (SIM), modo de elevada sensibilidade e seletividade, que permite a quantificação vestigial do composto alvo [37].

6. Validação do procedimento analítico

A validação de procedimentos analíticos define-se como “a verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido” e tem como principal objectivo “demonstrar que um procedimento permite a quantificação do analito na matriz em estudo com uma incerteza adequada” [49]. Para demonstrar que o procedimento é apropriado para a finalidade pretendida é necessário a validação do procedimento analítico no qual se está a trabalhar e a avaliação de diversos parâmetros de desempenho, que são apresentados de seguida.

6.1. Gama de trabalho/Linearidade

A gama de trabalho de um procedimento analítico indica o intervalo de concentrações do analito na amostra, em que é possível obtê-lo com uma dada precisão e exatidão. Esta gama pode ser avaliada através do teste de homogeneidade de variâncias, quando o procedimento utilizado envolve o traçado de uma curva de calibração [50].

O teste de homogeneidade das variâncias pode ser aplicado de acordo com as normas ISO 8466-1 e 8466-2 para modelos lineares e modelos polinomiais de grau 2, respetivamente. A aplicação do teste de homogeneidade das variâncias dá uma resposta quanto ao ajuste da gama de trabalho. Para tal são realizados dez ensaios independentes sobre o primeiro e o último calibrador (padrão de calibração).

Obtidos os resultados determinam-se as variâncias associadas, e procede-se à avaliação da existência ou não de diferenças estatisticamente significativas entre elas nos limites da gama de trabalho, recorrendo-se ao teste F. O resultado do valor F calculado, F ou F_{cal} é comparado com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor-Fisher para $n - 1$ graus de liberdade, F_{tab} ou $F_{crítico}$.

Se $F_{cal} \leq F_{tab}$, as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada. Se pelo contrário $F_{cal} > F_{tab}$, as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao primeiro e último calibrador permitam obter $F_{cal} \leq F_{tab}$ [50].

A linearidade pode ser avaliada através do teste de ajuste do modelo linear à resposta do método [50].

6.2. Limiares analíticos: limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como “a menor quantidade de analito presente numa amostra, que pode ser detetada” [49], podendo ser determinado por vários métodos. Na validação, o mais usual é utilizar o resultado de 10 ensaios em branco independentes ou 10 brancos fortificados, sendo LD dado pela expressão 6.2.1:

$$LD = x_0 + 3s \quad (6.2.1)$$

Sendo, x_0 a média dos valores dos brancos, e s o desvio-padrão dos ensaios. Quando o procedimento envolve o uso de uma reta de calibração o mais correto é determinar LD com base no desvio-padrão da resposta instrumental e no declive, aplicando a expressão 6.2.2:

$$LD = \frac{3 \times S_{y/x}}{b} \quad (6.2.2)$$

Onde $S_{y/x}$ representa o desvio-padrão da resposta instrumental, que por sua vez pode ser o desvio-padrão dos resultados dos brancos ou o desvio-padrão residual da curva de calibração; b representa o declive da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) é “a menor concentração ou massa de analito que pode ser determinada quantitativamente, por um determinado procedimento, com uma fiabilidade razoável” [49] e, tal como para o LD, existem várias formas para a sua determinação. Pode ser determinado a partir dos valores dos brancos através da expressão 6.2.3:

$$LQ = x_0 + 10s \quad (6.2.3)$$

Ou a partir dos parâmetros da reta pela expressão 6.2.4:

$$LQ = \frac{10 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (6.2.4)$$

Os limiares analíticos são característicos do procedimento analítico e devem ser atualizados sempre que ocorram alterações em fatores de influência como: analista, reagentes, equipamento, ambiente, ou caso se altere a curva de calibração [51,52,53].

6.3. Seletividade

A seletividade é “a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes” [49]. Esta característica está relacionada com o procedimento utilizado, mas depende, do tipo de compostos a analisar. Para se poder dizer que um procedimento é específico este tem de permitir discriminar o analito relativamente a outras substâncias, eventualmente presentes na amostra a analisar, ou seja, quando oferece garantias que a grandeza medida provém apenas do analito, sendo necessário averiguar a possível interferência de outras substâncias presentes na amostra, utilizando para o efeito uma amostra complexa.

A influência dos interferentes de matriz é avaliada por um teste de recuperação, equação 6.3.1:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(C' - C)}{C_{\text{adição}}} \times 100 \quad (6.3.1)$$

Onde C' é a concentração média do analito na amostra com adição, C a concentração de analito na amostra e $C_{\text{adição}}$ é a concentração adicionada.

Para esta avaliação utiliza-se uma série de amostras, com a mesma matriz, em que apenas varia a concentração do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. Convém que as amostras sejam analisadas em duplicado e em condições de repetibilidade.

Um método analítico pode ser considerado seletivo quando na prática os resultados dos ensaios de recuperação apresentarem taxas de recuperação próximas de 100%, no entanto é importante definir critérios de aceitação baseados em dados e factos credíveis e adequados às características do método relativamente às taxas de recuperação pois a tolerância desses intervalos depende de método para método. Em muitas situações práticas consideram-se aceitáveis taxas de recuperação com variações de 10 ou 20%. Nos casos em que a seletividade não é assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão comprometidas [50].

6.4. Precisão da medição

A precisão ou fidelidade da medição é definida, como “o grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou objetos similares, sob condições específicas, geralmente expresso através do desvio-padrão, coeficiente de variação ou variância. As condições específicas referidas podem ser a repetibilidade, a precisão intermédia ou a reprodutibilidade da medição” [49].

A repetibilidade inclui o mesmo procedimento, o mesmo operador, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, bem como medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares durante um curto período de tempo. O desvio-padrão da repetibilidade da medição quantifica os efeitos aleatórios que afetam a medição e nunca podem ser eliminados. Os efeitos aleatórios apenas podem ser minimizados quando se reporta a média de diversos resultados.

A precisão intermédia abrange o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo de um período extenso de tempo, no

entanto pode ocorrer a variação de outras condições, como por exemplo, novas calibrações, padrões, operadores e sistema de medição.

A reprodutibilidade inclui diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares. Com este parâmetro é possível avaliar a variabilidade de medições obtidas quando o mesmo *item* é analisado por laboratórios diferentes [49].

6.5. Veracidade e exatidão da medição

A veracidade ou justeza da medição é definida como “o grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos e repetidos e um valor de referência”. Este termo é qualitativo, visto não ser possível realizar um número infinito de ensaios, e reflete os efeitos sistemáticos da medição. Caso o erro sistemático de medição seja conhecido este poderá ser subtraído aos resultados de medição produzindo assim resultados não afetados por efeitos sistemáticos.

A exatidão é definida como “o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensuranda, que reflete o efeito combinado dos efeitos aleatórios e sistemáticos que afetam a medição”. Este termo é qualitativo, ou seja, não pode ser quantificado. Uma medição é mais exata que outra se o valor da grandeza medida estiver mais próximo do valor convencionado como verdadeiro [49].

6.6. Incerteza da medição

Segundo o VIM a incerteza da medição é definida como “o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, que é expresso com uma incerteza padrão ou incerteza padrão relativa” [49].

A incerteza da medição inclui componentes provenientes de efeitos sistemáticos e aleatórios. Os efeitos sistemáticos são associados, por exemplo, a perdas de analito na preparação das amostras que por vezes não são corrigidos sendo incorporados como componentes de incerteza. Os efeitos aleatórios refletem a concordância de medições replicadas em diversas condições de medição relevantes para a incerteza da medição realizada. Ambas as componentes podem ser quantificadas através de avaliações designadas do Tipo A, que envolvem uma avaliação estatística de dados experimentais ou do Tipo B, a partir de outras fontes de informação não experimentais.

As abordagens subanalítica (“passo a passo” ou “bottom-up”), supralaboratorial (ou baseada em informação interlaboratorial) e supra-analítica (ou baseada em dados de avaliação e/ou controlo da qualidade da metodologia analítica obtidos em ambiente intralaboratorial) são os três tipos de abordagens mais usadas na quantificação de incerteza de medições em química.

6.6.1- Abordagem subanalítica ou “Passo a Passo”

A abordagem subanalítica baseia-se na identificação, quantificação e combinação de todas as fontes de incerteza responsáveis pelos efeitos sistemáticos e aleatórios isolados que afetam a qualidade da medição.

A avaliação da incerteza envolve as seguintes etapas:

- i) Especificação da mensuranda e do procedimento de medição;
- ii) Identificação das fontes de incerteza;
- iii) Quantificação das componentes de incerteza;
- iv) Cálculo da incerteza combinada ($u_c(x)$);
- v) Cálculo da incerteza expandida (U_c).

Esta abordagem permite estimar a contribuição de cada fonte de incerteza identificada para a incerteza da medição calculada, que pode ser usada para otimizar o método analítico do ponto de vista metrológico [54,55].

6.6.2- Especificação da mensuranda e do procedimento de medição

Segundo o VIM, a mensuranda é a “grandeza que se pretende medir”. Definir a mensuranda implica a descrição do estado do fenómeno, corpo ou substância de que a grandeza é uma propriedade, incluindo qualquer componente relevante e as entidades químicas envolvidas. A medição, incluindo o sistema de medição e as condições nas quais a medição é efetuada, pode alterar o fenómeno, corpo ou substância, e como tal, este também deve ser bem definido [49].

6.6.3. Identificação das fontes de incerteza

Para a identificação das fontes de incerteza, é importante analisar na íntegra o procedimento de medição, bem como os requisitos para o resultado da análise a efetuar, e por isso, este passo apresenta alguma complexidade.

Para uma boa perceção de todas as fontes que influenciam a incerteza final é recomendada a construção de um diagrama de causa-efeito (diagrama de Ishikawa ou “espinha de peixe”), figura 6.6.3.1. A construção deste diagrama evita o esquecimento ou repetição da contabilização de componentes de incerteza.

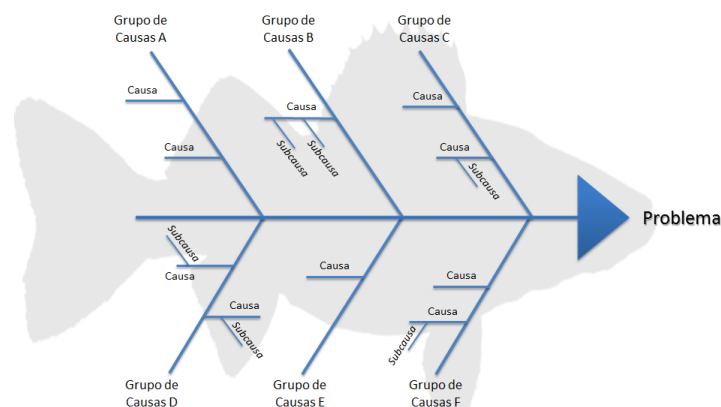


Figura 6.6.3.1- Diagrama de causa-efeito ou “espinha de peixe” [56]

6.6.4. Quantificação dos componentes de incerteza

Nas medições em química, etapas analíticas como a pesagem, medição de volumes, diluições e quantificação experimental estão quase sempre presentes. De seguida descreve-se a quantificação das incertezas associadas a estas etapas.

6.6.4.1. Incerteza associada a uma pesagem

A incerteza associada a uma pesagem unitária, u_m , pode ser estimada pela combinação linear das seguintes componentes:

- 1) Incerteza associada à calibração da balança, $u_{\text{Bal}}^{\text{Cal}}$;
- 2) Incerteza associada à repetibilidade da balança, $u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}$;

$$u_m = \sqrt{(u_{\text{Bal}}^{\text{Cal}})^2 + (u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2} \quad (6.6.4.1.1)$$

Para uma pesagem por diferença, u_m [$m = (\text{massa bruta}) - (\text{massa da tara})$], as incertezas referidas anteriormente são contabilizadas duas vezes porque as duas medições de massa são independentes em termos de repetibilidade da pesagem e de linearidade da resposta da balança [53].

$$u_m = \sqrt{2(u_{\text{Bal}}^{\text{Cal}})^2 + 2(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2} \quad (6.6.4.1.2)$$

6.6.4.2. Incerteza associada a uma medição de volume

A incerteza associada a uma medição de volume, u_v , resulta da combinação de três componentes:

- 1) Incerteza associada à calibração do material volumétrico, u_v^{Cal} ;
- 2) Incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico, u_v^{Rep} ;
- 3) Incerteza associada ao efeito da temperatura, u_v^{Temp} , se esta não for controlada.

A incerteza associada à calibração de material volumétrico convencional é estimada através da tolerância associada ao valor nominal do seu volume, fornecida pelo fabricante. Normalmente, a tolerância é fornecida sem o nível de confiança e sem qualquer indicação da distribuição que lhe está associada. Nestes casos considera-se que este volume segue uma distribuição retangular uniforme, equação 6.6.4.2.1.

$$u_v^{\text{Cal}} = \frac{\text{Tolerância do material}}{\sqrt{3}} \quad (6.6.4.2.1)$$

Pode-se considerar uma distribuição triangular para a tolerância associada ao valor nominal de uma pipeta, porque expressa uma maior probabilidade do volume do material estar próximo do valor nominal. Neste caso, o denominador da equação deve ser substituído por $\sqrt{6}$.

A incerteza associada à repetibilidade do material volumétrico é estimada pelo desvio padrão de medições de volume sucessivas, que é equivalente ao desvio padrão das massas de água medidas com o material volumétrico, assumindo que a densidade da água à temperatura ambiente é aproximadamente igual a 1.

A incerteza associada ao efeito da temperatura reflete o impacto da variação da temperatura do laboratório na medição. Esta variação pode ter uma distribuição normal (equação 6.6.4.2.2) ou uma distribuição retangular (equação 6.6.4.2.3).

$$u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times \alpha}{1,96} \quad (6.6.4.2.2) \qquad u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}} \quad (6.6.4.2.3)$$

O termo α representa o coeficiente de expansão volúmica do líquido ou solvente à temperatura de referência, normalmente 20 °C.

Habitualmente, quando a temperatura varia num intervalo de ± 4 °C em relação à temperatura de referência ou quando se efetua uma diluição através de duas medições de volumes imediatamente sucessivas considera-se que esta componente de incerteza é desprezável.

Quando é considerado o efeito da temperatura, isto é, quando a temperatura do laboratório sofre variações superiores a 4 °C em relação ao valor de referência, a incerteza padrão, u_V , associada ao volume, V , medido com o material volumétrico é calculada, através da equação 6.6.4.2.4 [53]:

$$u_V = \sqrt{(u_V^{\text{Cal}})^2 + (u_V^{\text{Rep}})^2 + (u_V^{\text{Temp}})^2} \quad (6.6.4.2.4)$$

6.6.4.3. Incerteza associada a volumetrias sucessivas

Considerando uma diluição de um volume inicial, V_i , para um volume final, V_f , a incerteza, u_{FV} , associada à solução diluída é calculada pela relação 6.6.4.3.1:

$$\frac{u_{FV}}{FV} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_f}}{V_f}\right)^2} = \sqrt{\frac{(u_{V_i}^{\text{Cal}})^2 + (u_{V_i}^{\text{Rep}})^2}{V_i^2} + \frac{(u_{V_f}^{\text{Cal}})^2 + (u_{V_f}^{\text{Rep}})^2}{V_f^2}} \quad (6.6.4.3.1)$$

Em que as componentes de incerteza associadas a V_i e V_f são estimadas de acordo com a equação 6.6.4.2.4, não considerando a componente da temperatura, u_V^{Temp} [55].

6.6.4.4. Incerteza associada a resultados obtidos por métodos instrumentais de análise

A incerteza associada a medições obtidas recorrendo a instrumentação analítica, resulta da combinação das seguintes fontes de incerteza:

- 1) Incerteza associada à interpolação do sinal da amostra na curva de calibração (u_{inter})
- 2) Incerteza associada à definição das referências (ex: padrões químicos) usadas na calibração do método instrumental de análise (u_E)

Normalmente, os métodos instrumentais de análise são usados em gamas de concentração onde a resposta instrumental é aproximadamente, proporcional ao teor de analito. Nestes casos, muitas vezes recorre-se ao modelo de regressão paramétrico linear não ponderado, geralmente conhecido por método dos mínimos quadrados (MMQ) para descrever a resposta instrumental.

Se os pressupostos do MMQ forem válidos, ou seja, se a resposta instrumental for homoscedástica e variar linearmente com o valor de analito, e se a incerteza associada à razão dos valores dos calibradores for significativamente inferior à precisão relativa da resposta instrumental, pode-se usar o modelo de regressão para estimar a incerteza de interpolação do sinal da amostra [53].

A incerteza de interpolação combina as incertezas associadas à calibração da instrumentação e à repetibilidade da leitura do sinal da amostra [53,54].

Considerando que a curva de calibração é descrita, de forma adequada, pelo modelo de regressão MMQ tem-se:

$$u_{inter} = \frac{s_y}{b} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{M} + \frac{(\bar{y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.6.4.4.1)$$

Onde o s_y é o desvio padrão residual da curva de calibração; b o declive da curva de calibração; M o número de leituras de calibradores utilizados no traçado da curva de calibração; n o número de leituras utilizadas para determinar o teor da amostra; \bar{y}_a o valor médio das n leituras da amostra; \bar{y} o valor médio das M leituras dos calibradores; x_i a concentração de cada um (i) dos n calibradores das M leituras e \bar{x} o valor médio das concentrações dos calibradores das N leituras dos calibradores.

A equação 6.6.4.4.1 representa a combinação da incerteza associada à interpolação com a incerteza associada à preparação dos calibradores (u_E):

$$u(c_{inter}) = c_{inter} \times \sqrt{\left(\frac{u_{inter}}{c_{inter}}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{c_E}\right)^2} \quad (6.6.4.4.3)$$

Em que c_{inter} representa a concentração da amostra estimada por interpolação e $\frac{u_E}{c_E}$ a incerteza padrão relativa associada à concentração dos padrões de calibração (habitualmente considera-se o padrão menos concentrado da curva de calibração para o cálculo da razão).

6.6.4.5. Cálculo da incerteza combinada e da incerteza expandida

Frequentemente são descritos dois casos específicos da combinação de incertezas padrão, de acordo com a lei geral de propagação de incertezas de componentes independentes, uma para somas ou diferenças, equação 6.6.4.5.1:

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (6.6.4.5.1)$$

E outra para modelos que envolvam produtos ou quocientes, equação 6.6.4.5.2:

$$u_c(y) = \sqrt{\left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_q}{q}\right)^2 + \dots} \quad (6.6.4.5.2)$$

A incerteza final da medição deve ser avaliada e expressa, de acordo com o definido no GUM pela equação 6.6.4.5.3:

$$\text{Resultado} = y \pm U [\text{unidades}] \quad (6.6.4.5.3)$$

Onde é referido que “a incerteza reportada é uma incerteza expandida calculada usando um factor de expansão k igual a 2, o que permite associar ao resultado um nível de confiança aproximadamente igual a 95%”.

A incerteza expandida (U_y) é calculada multiplicando a incerteza padrão combinada (u_y) pelo factor de expansão (k) (equação 6.6.4.5.4). Recomenda-se um valor de k igual a 2 ou 3 para expandir o nível de confiança para 95% ou 99%, respetivamente, para casos em que a incerteza combinada resulta de observações estatísticas com elevados números de graus de liberdade [54].

$$U_y = u_y \times k \quad (6.6.4.5.4)$$

7. Calibração Analítica

No VIM a calibração é definida como “uma operação que estabelece, sob condições específicas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas, e numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação” [49]. Geralmente uma calibração é expressa através de uma função ou equação (ex. equação da curva de calibração) que representa o perfil de distribuição do sinal medido com a concentração do analito, permitindo uma determinação quantitativa.

Uma calibração é realizada recorrendo a calibradores (ou materiais de referência). O tipo de calibração (externa ou interna) deve ser seleccionado tendo em conta a grandeza estudada, a matriz do

item analisado e os princípios do procedimento de medição. A calibração externa de instrumentação analítica é utilizada quando é possível preparar padrões com uma matriz equivalente à das amostras no que respeita ao desempenho da instrumentação. Esta calibração envolve o traçado de uma curva de regressão da resposta instrumental (*e.g* área ou altura do pico cromatográfico) em função da concentração do analito. Este tipo de calibração permite quantificar o analito dentro do intervalo de calibração, por interpolação do sinal da amostra ou dos itens estudados dentro da gama de calibração. Este método compara o sinal do analito a ser quantificado com os sinais dos calibradores) [49].

8. Objetivos

Uma vez que a FCUL se encontra próximo de uma zona de grande circulação automóvel (2ª Circular e Campo Grande), na rota dos aviões para o aeroporto de Lisboa (aeroporto Humberto Delgado), junto a um dos grandes jardins da cidade e na vizinhança do hipódromo pareceu pertinente monitorizar diversos parâmetros no sentido de se verificar a qualidade do ar de acordo com a legislação portuguesa (Decreto-Lei 102/2013), tendo já sido realizados diversos estudos sobre a qualidade do ar exterior na FCUL, de acordo com a legislação portuguesa anterior (Decreto-Lei 78/2006) [58-62], no sentido de estudar alguma da composição química dos aerossóis e respetiva quantidade na área circundante aos edifícios.

O presente trabalho surge na sequência dos referidos anteriormente, tendo como principal objectivo a monitorização da QAI, nomeadamente, através da determinação da quantidade de $PM_{10-2.5}$ e $PM_{2.5}$, bem como da composição da sua fração solúvel em meio aquoso e de VOCs, no 5º piso do edifício C8 da FCUL, em dois espaços laboratoriais (de química orgânica e organometálica), por poderem ser os que, eventualmente, apresentassem maior risco e, ainda, no corredor adjacente às escadas e ao elevador desse piso, por ser um espaço comum (de passagem) a muitos dos utentes do edifício. Pretende-se fazer um levantamento, por forma a ser possível verificar se estes espaços apresentam ou não risco para a saúde humana.

9. Metodologia experimental

9.1. Descrição da localização do edifício

O edifício C8, onde foi realizada a amostragem, encontra-se localizado no campus da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), é um edifício muito próximo da 2ª circular, apresenta proximidade a outras estradas secundárias com bastante tráfego, encontra-se na vizinhança da parte norte do jardim do Campo Grande e ainda adjacente à rota dos aviões que aterram ou levantam voo do aeroporto Humberto Delgado, bem como de uma estação de metropolitano à superfície, figura 9.1.1.



Figura 9.1.1 - Localização do edifício C8 da FCUL.

9.2. Locais de Amostragem

A amostragem foi realizada no 5º piso do edifício C8 da FCUL em três espaços distintos: laboratório A, laboratório B e no Corredor junto a estes dois laboratórios, ao elevador e à escada de acesso.

A amostragem iniciou-se no laboratório B, entre os dias 13 e 22 do mês de dezembro de 2016, tendo sido este o laboratório “teste” para inicialmente se verificar se as condições estabelecidas satisfaziam os requisitos desta amostragem. De seguida passou-se à amostragem no Corredor, que decorreu entre 13 de janeiro e 3 de fevereiro de 2017. Por último a amostragem realizou-se no laboratório A de 6 a 20 de março de 2017. Como o primeiro laboratório serviu de “teste” para aperfeiçoar as condições da amostragem e a forma de registo das mesmas, que foram aplicadas no segundo laboratório, foram feitas novas amostragens no laboratório B para igualar as condições dos dois laboratórios, tendo estas decorrido de 21 a 30 de março de 2017.

Devido ao facto de a bomba de vácuo produzir muito ruído, as amostragens apenas puderam ser realizadas durante a noite, altura em que ninguém se encontrava nos laboratórios, ficando os filtros a amostrar durante duas noites, sendo repostos novos filtros a cada dois dias. No Corredor como não havia restrições em termos de ruído, a amostragem era realizada durante o dia e noite, tendo os filtros sido recolhidos e repostos em dias alternados.

Foram colocados dois amostradores tipo Gent tanto no Corredor como nos laboratórios, num local onde se situasse mais ou menos acima do nível da cabeça dos utilizadores dos espaços.

A amostragem foi de recolha ativa e a substituição dos filtros nos suportes foi efetuada manualmente. Além dos filtros recolhidos, foram também guardados filtros brancos, para posterior análise, pois estes permitem criar uma amostra para monitorizar a introdução de contaminantes no processo de análise das amostras recolhidas, sendo assim possível verificar se os filtros continham iões ou VOCs que pudessem introduzir erro na análise das amostras. Se existirem em quantidade mensurável, as suas massas são subtraídas às massas iónicas obtidas nas amostras.

9.3. Materiais, equipamentos e reagentes

As pesagens dos filtros e as necessárias para a preparação dos calibradores foram realizadas numa balança analítica Mettler Toledo XS205 com precisão de $\pm 0,1$ mg.

Durante a amostragem utilizou-se uma bomba de vácuo BOC Edwards XD5, que se encontrava ligada a um medidor de fluxo, Gilibrator da Giliary Instrument Corp, para controlar a quantidade de ar que entrava para os dois amostradores tipo Gent aos quais estava ligado, e que no seu interior continham um suporte de filtros onde foram colocados os filtros utilizados para a amostragem.

Para além do material corrente de laboratório foram utilizados filtros de Quartzo da Whatman®, com 47 mm de diâmetro e filtros Whatman Nuclepore® com porosidades de 8 μm (N8) e de 0,4 μm (N0,4) também com 47 mm de diâmetro. Os filtros foram pesados antes e após a amostragem e depois guardados em caixas de petri, Pall Corporation- Analyslide™ Petri Dishes, numa arca frigorífica até à realização das análises.

Para a realização deste trabalho foi necessário tomar precauções de modo a não contaminar as amostras a analisar, porque se analisaram concentrações muito baixas, da ordem dos $\mu\text{g/L}$. O manuseamento dos filtros foi realizado com luvas e pinças, numa câmara de ar limpo (Faster Two 30), para que as amostras não fossem contaminadas com o próprio ar do laboratório.

As extrações das partículas recolhidas nos filtros para a análise de aniões e de catiões foram realizadas com 10 mL de água em frascos de PTFE (Nalgene®) de 15 cm^3 , num banho de ultra-sons Branson 3200 Sotel, durante 45 min e a extração das partículas recolhidas nos filtros para a análise dos VOCs foi realizada em *vials* com 5 mL de *n*-hexano, com um grau de pureza de 99%, num agitador IKA-Vibrax-VXR a 2200 rpm, durante uma hora.

Utilizaram-se tubos de centrifuga (Whatman Vecta Spin3™) com um tubo interno onde é colocado um pequeno filtro de celulose (Whatman 41) pré-lavado, para filtrar as soluções-amostra depois de extraídas dos filtros.

Utilizaram-se *vials*, para guardar as amostras para a análise dos compostos orgânicos e um encapsulador para fixar bem as tampas. Para colocar nos *vials* o produto da extração dos compostos orgânicos e para injetar as amostras no cromatógrafo iónico foram utilizadas seringas de 2 mL.

Neste trabalho foram utilizados dois cromatógrafos iónicos diferentes, para serem realizadas, em simultâneo, as análises dos aniões e dos catiões.

Na análise dos catiões foi utilizado um cromatógrafo Dionex modelo DX500, que é constituído por uma bomba isocrática IP 20 e um detetor CD 20 com uma célula de condutividade elétrica e equipado com *software* PeakNet. Utilizou-se uma pré-coluna catiónica, IonPac® CG12, uma coluna catiónica, IonPac® CS12-A, um supressor elétrico catiónico CSRS-300 4 mm, como o da figura 5.2.3, e um *loop* de 25 μL . Como eluente foi usado o ácido metanossulfónico (MSA).

Na análise dos aniões foi utilizado um cromatógrafo 881 Compact ICpro da Metrohm®, com um detetor de condutividade elétrica e um supressor químico (ácido sulfúrico 100 mM e água ultrapura), equipado com o *software* MagIC Net 2.3. Utilizou-se uma pré-coluna aniónica, IonPac® AS14 4x50 mm, uma coluna aniónica, IonPac® AS14 4x250 mm e um *loop* de 100 μL . O eluente usado foi um tampão carbonato/hidrogenocarbonato de sódio (3,5 mM /1,0 mM)

Na figura 9.3.1 encontra-se representado, esquematicamente, o processo de amostragem, extração e análise dos filtros, para o caso da fração iónica.

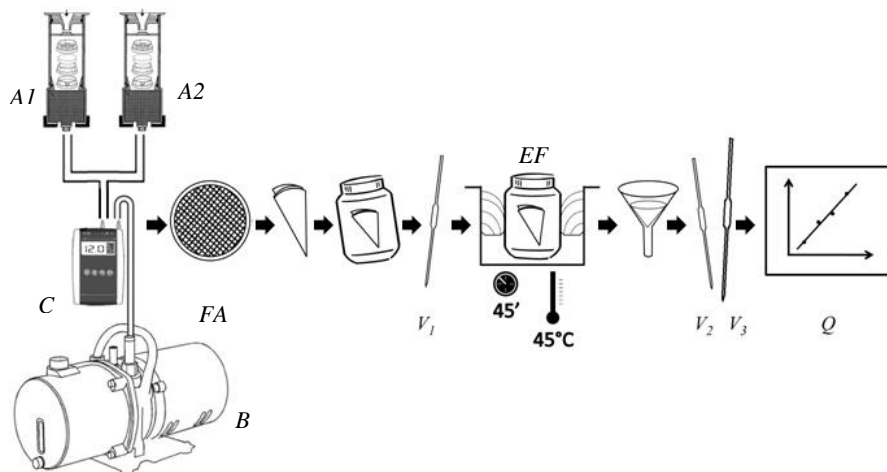


Figura 9.3.1 – Representação esquemática do processo de amostragem, tratamento e análise dos extratos dos filtros. (A1 e A2-Amostradores tipo Gent com os filtros, B- Bomba de vácuo, C-Medidor de fluxo, FA-Filtro amostrado, V1- Volume de extração, EF-Extração do filtro, V2 e V3- Volumes da diluição Q- Resultado da análise) [62].

Embora na figura esteja esquematizada a utilização de pipetas para os volumes de extração e de diluição, neste trabalho todos os volumes foram obtidos por pesagem, como irá ser referido no ponto 9.4.

Depois de analisados, os extratos dos iões foram guardados no frigorífico, aproximadamente a 5°C, para posterior análise, se necessário, e para evitar a perda de iões que fossem instáveis, nomeadamente o ião amónio.

As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas num sistema Agilent Technologies, constituído por um cromatógrafo gasoso (6890 Agilent Technologies System) equipado com amostrador automático (Agilent 7683) e injetor de vaporização de temperatura programada, acoplado ao detetor seletivo de massa (espectrofotometria de massa- Agilent 5973N). Todos os dados registados e o controlo instrumental foram efetuados a partir do *software* MSD ChemStation (G1701CA; Version C.Agilent Technologies).

No GC foi utilizada uma coluna capilar HP-5MS length (m) 30; I.D (mm) 0,25; espessura de filme (0,25 µm) e o injetor foi arrefecido com azoto líquido e selecionado no modo de injeção “*Splitless*” com volume de injeção de 1 µL e a uma temperatura de 280 °C.

A fase móvel utilizada foi hélio, mantido no modo de pressão constante a 9,82 psi. A temperatura do forno foi programada de 80 °C até 300 °C (20 °C/min) com tempo total de corrida de 22 min.

As temperaturas da linha de transferência, da fonte de ionização e do quadrupolo foram mantidas a 280 °C, 230 °C e 150 °C, respetivamente, tendo sido selecionado o “*solvent delay*” de 4 min. Foi usada ionização eletrónica (70 eV) numa gama de massa compreendida entre 35 e 550 Da no modo de varrimento contínuo, uma corrente de ionização de 34,6 µA e um potencial multiplicador de 1200 V.

Toda a água utilizada foi água ultrapura de tipo I, com resistividade superior a 18 MΩ cm, obtida com um sistema Milli-Q® Academic da Millipore®.

9.4. Preparação dos calibradores

Com o objectivo de se diminuïrem os erros e as incertezas associadas às leituras dos volumes medidos, todas as soluções foram preparadas por pesagem, considerando-se a densidade da água igual a 1,0 à temperatura ambiente. Inicialmente preparou-se uma solução intermédia para os cátions e outra para os aniões, a partir de soluções-mãe dos iões com concentração conhecida, já existentes.

A partir da solução intermédia foram preparados 4 calibradores, contendo 1, 3, 5 e 7 ml, respectivamente, ficando cada um dos calibradores com uma concentração conhecida. Na figura 9.4.1 apresenta-se uma representação esquemática da preparação dos calibradores de cátions.

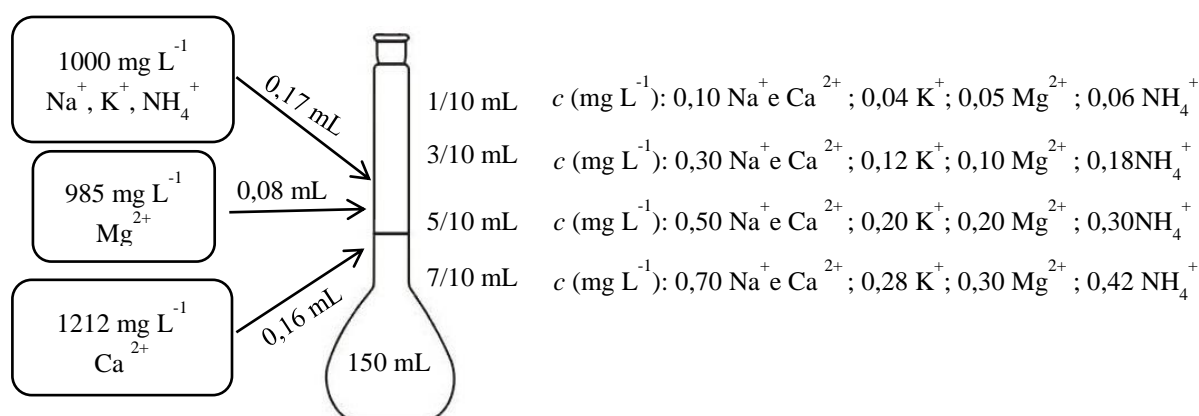


Figura 9.4.1- Representação esquemática do processo de preparação dos calibradores a partir de soluções-mãe de cada cátion (adaptado de [63]).

Os calibradores foram injetados diariamente (sob as mesmas condições em que foram analisadas as amostras) para traçar as curvas de calibração, uma vez que as condições do aparelho, como a temperatura, pressão e condutividade, podem sofrer pequenas variações de dia para dia.

9.4.1 Validação da gama de trabalho

Em trabalhos anteriormente realizados no laboratório, já tinham sido validadas gamas de trabalho para a determinação de cátions e aniões na fração solúvel em água de aerossóis atmosféricos.

Nas tabelas 9.4.1.1 e 9.4.1.2 apresentam-se as gamas de concentrações de cátions e aniões, respectivamente, a serem validadas neste trabalho.

Tabela 9.4.1.1- Gama de trabalho (µg/L) para os cátions esperados nas amostras.

| Cátions | | | | |
|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
| 100 | 60 | 40 | 15 | 100 |
| 300 | 180 | 120 | 45 | 300 |
| 500 | 300 | 200 | 75 | 500 |
| 700 | 420 | 280 | 105 | 700 |

Tabela 9.4.1.2 - Gama de trabalho ($\mu\text{g/L}$) para os aniões esperados nas amostras.

| Aniões | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| F ⁻ | CH ₃ COO ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| 100 | 100 | 200 | 100 | 200 | 200 | 100 | 100 |
| 300 | 300 | 600 | 300 | 600 | 600 | 300 | 300 |
| 500 | 500 | 1000 | 500 | 1000 | 1000 | 500 | 500 |
| 700 | 700 | 1400 | 700 | 1400 | 1400 | 700 | 700 |

Apesar de estas gamas já terem sido validadas em trabalhos anteriores, foi necessário verificar se elas eram válidas para o trabalho em questão. Para isso foram preparados 4 calibradores para os catiões e 4 para os aniões a partir de soluções-mãe com concentrações conhecidas, como descrito no ponto 9.4.

O calibrador mais baixo e o mais alto, foram analisados 10 vezes, enquanto os dois intermédios foram analisados 6 vezes. Os valores foram introduzidos num ficheiro Excel da autoria do Doutor Ricardo J.N Bettencourt da Silva, que permite verificar, de uma forma relativamente fácil, a validade das gamas estabelecidas [64]. Neste ficheiro existem várias folhas de cálculo:

Para a primeira folha “01_Initial_LOD” é preparado um calibrador com uma quantidade, q_t , duas a quatro vezes maior que o LD. Os sinais de dez repetições realizadas sob condições de repetibilidade (num curto período de tempo, pelo mesmo analista e usando o mesmo equipamento), vão permitir estimar o LD.

O cálculo do LD, na folha apresentada na figura 9.4.1.1, é realizado através da utilização da equação 9.4.1.1, exigindo apenas a introdução dos valores da quantidade, q_t , e dos sinais de q_t .

$$LD = 2t^{95\%;one} \frac{s_{I_t} \times q_t}{\bar{I}_t - I_{bk}} \left(\frac{4v_t}{4v_t + 1} \right) \quad (9.4.1.1)$$

Em que, s_{I_t} é o desvio padrão dos n sinais do calibrador; q_t , quantidade do calibrador, I_{bk} o sinal do branco (facultativo), \bar{I}_t a média dos n sinais do calibrador e v_t o número de graus de liberdade.

A quantidade q_t não deve ser maior do que cinco vezes LD ($q_t/LD \leq 5$) para garantir que a precisão estimada é equivalente ao valor de t -student em LD.

O procedimento descrito pode ser aplicado a diferentes métodos instrumentais de análise. O sinal do branco é inadequado para a estimativa de LD em métodos de separação, uma vez que não reflete a estabilidade do analito após a separação e a variabilidade da determinação da área ou altura do pico.

Os sinais instrumentais são verificados para detetar a presença de outliers isolados e emparelhados usando o teste de Grubbs, uma vez que frequentemente os valores discrepantes afetam a validação e a calibração dos parâmetros.

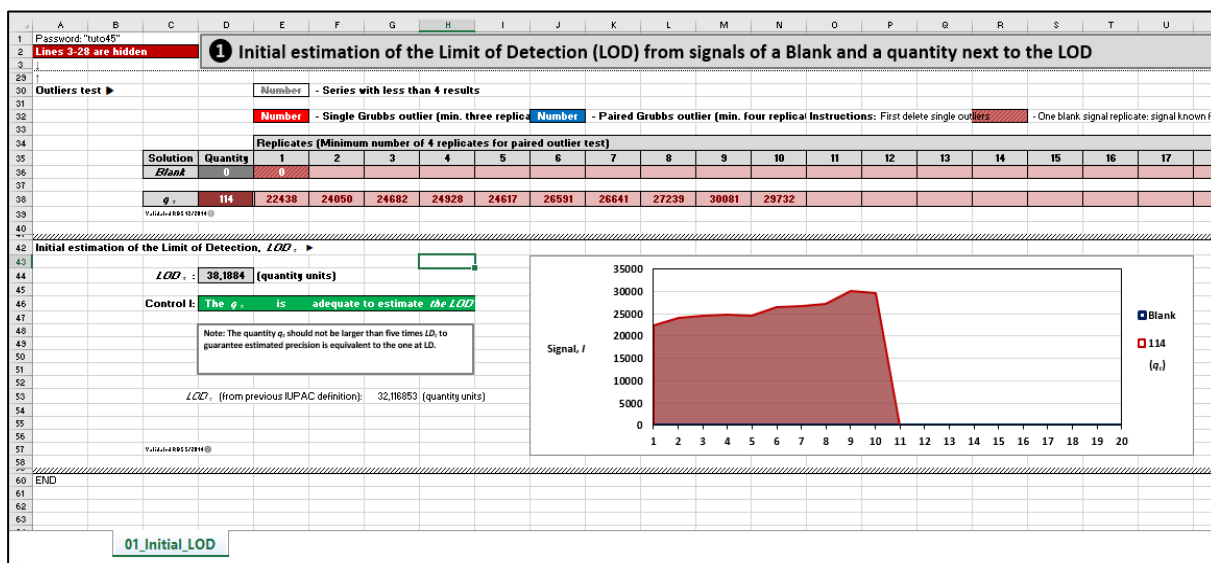


Figura 9.4.1.1- Folha do Excel “01_Initial_LOD” usada para a estimativa inicial do LD do ião sódio.

Na folha da figura 9.4.1.1 apresentam-se os valores dos sinais para a solução de 114 µg L⁻¹ de ião sódio. Sem outliers observados para as áreas dos picos, para um nível de confiança de 95%, o LD é de 38 µg L⁻¹ e ($q_s/LD = 3 \leq 5$). Neste caso, aparece uma mensagem a verde indicando que é cumprida a condição. Caso não seja, aparece uma mensagem a vermelho.

Na segunda folha “02Narrow_Calib” calcula-se o intervalo de calibração mais estreito, que é definido a partir do menor nível de calibração (quantidade- q_1) e do número de calibradores p . O resultado do cálculo indica qual deve ser o menor valor que o calibrador de maior concentração deve ter.

Sendo $q_1 \leq 5$ LD, o nível mais alto de calibração q_p do intervalo de calibração mais estreito, é estimado pela equação 9.4.1.2:

$$\hat{q}_p = q_1 + 2(p - 1)t_{v_t}^{95\%} \left(\frac{S_{I_t} \times q_t}{\bar{I}_t - I_{bk}} \right) \quad (9.4.1.2)$$

Onde \hat{q}_p é a quantidade do nível de calibração mais alto do intervalo de calibração mais estreito; q_1 a quantidade do nível mais baixo da faixa de calibração; p o número total de calibradores.

Independentemente dos valores dos calibradores, as quantidades destes devem ser equidistantes e cobrir toda a gama de calibração.

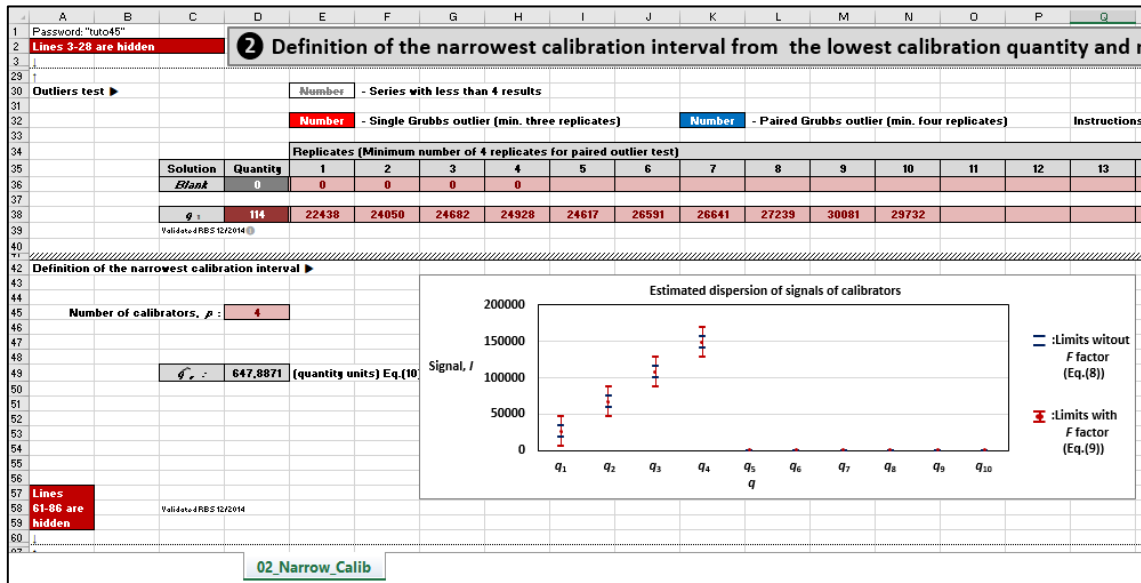


Figura 9.4.1.2 - Folha do Excel “02_Narrow_Calib” usada para determinar o intervalo de calibração mais estreito do íão sódio.

A folha “02_Narrow_Calib”, define o \hat{q}_p , a partir de q_1 , p e dos sinais replicados do calibrador com quantidade q_1 usando a equação 9.4.1.3.

$$q_p = q_1 + 2(p - 1)t_{v_1}^{99\%} \left(\frac{S_{I_1} \cdot q_1}{\bar{I}_1 - I_{bk}} \right) \sqrt{F_{v_1;v_1}^{95\%}} \quad (9.4.1.3)$$

A folha também apresenta uma representação gráfica da curva de calibração esperada e da dispersão dos seus sinais para um nível de confiança de 95%.

A figura 9.4.1.2 apresenta a folha utilizada para definir o intervalo de calibração mais estreito para a determinação de sódio com 4 calibradores. De acordo com a equação 9.4.1.3, q_p é 648 μgL^{-1} .

Na terceira folha “03_Homocedast” são introduzidos os sinais replicados dos calibradores mais baixo e mais alto, sendo calculado se esses valores são homoscedásticos. Os valores dos sinais foram obtidos aleatoriamente e a homoscedasticidade dos sinais é testada usando a equação 9.4.1.4:

$$\frac{S_{I_p}^2}{S_{I_1}^2} \leq F_{v_p;v_1}^{95\%} \quad (9.4.1.4)$$

Onde S_{I_p} é o desvio padrão da repetibilidade do sinal no nível de calibração mais alto; S_{I_1} é o desvio padrão da repetibilidade do sinal no nível de calibração mais baixo e $F_{v_p;v_1}^{95\%}$ é o valor crítico de um teste-F bilateral para um nível de confiança de 95%, v_1 e v_p os graus de liberdade do numerador e do denominador, respetivamente.

Se os sinais forem homoscedásticos pode-se planejar a preparação dos calibradores, se forem heterocedásticos a gama deve ser reduzida.

| Calibrator | Quantity | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| q_1 | 114 | 22438 | 24050 | 24682 | 24928 | 24617 | 26591 | 26641 | 27239 | 300 |
| q_p | 787 | 151991 | 153453 | 153653 | 153917 | 155625 | 154293 | 155169 | 155524 | 1548 |

| | |
|---|--|
| Confidence level (95 or 99%) for the homoscedasticity test: | 95% |
| Calculated F value, F (where $F \geq 1$): | Fcrit (95%): |
| F: 2,7463506 | 4,0258942 [Fcrit(v1,vp;95%=Fcrit(9;9;95%)] |
| Conclusion: | Signals are homoscedastic (i.e. have statistically equivalent variances) |

Figura 9.4.1.3 - Folha do Excel “03_Homoscedast” utilizado para a avaliação inicial da homoscedasticidade de sinais da determinação do ião sódio.

Esta folha é utilizada para a comparação de variâncias de sinais de determinação do ião sódio. Os sinais dos picos $114 \mu\text{g L}^{-1}$ e $787 \mu\text{g L}^{-1}$ são homoscedásticos, uma vez que $F(2,74)$ é menor do que $F_{vp;v1}^{95\%} = F_{\text{crit.}}(4,02)$. Quando os sinais são homoscedásticos aparece uma mensagem a verde.

A quarta folha “04_Calib_Preparation (II)” serve para testar a adequação da preparação dos calibradores à regressão do modelo dos mínimos quadrados, onde a razão das quantidades de qualquer par de calibradores deve estar associada uma incerteza insignificante, dada a repetibilidade do sinal.

Depois de serem inseridos os sinais de q_1 e q_p , figura 9.4.1.4-a) e os detalhes da preparação dos calibradores na figura 9.4.1.4-b), a incerteza relativa, $u'_{R_{ij}}$, de pares consecutivos (i,j) de calibradores é comparada com o desvio padrão relativo da repetibilidade do sinal, $s'_{\text{Min}(i,j)}$, usando a equação 9.4.1.5.

$$u'_{R_{ij}} = \frac{u_{R_{ij}}}{R_{ij}} \leq \frac{s'_{\text{Min}(i,j)}}{5} \quad (9.4.1.5)$$

A avaliação da preparação dos calibradores depende das características e do desempenho na utilização da balança (figura 9.4.1.4-b)). A conclusão final desta avaliação é descrita na figura 9.4.1.4-c).

A figura 9.4.1.4 apresenta as diferentes etapas da folha “04_Calib_Preparation(II)” usada para a preparação de calibradores para a medição da concentração do ião sódio.

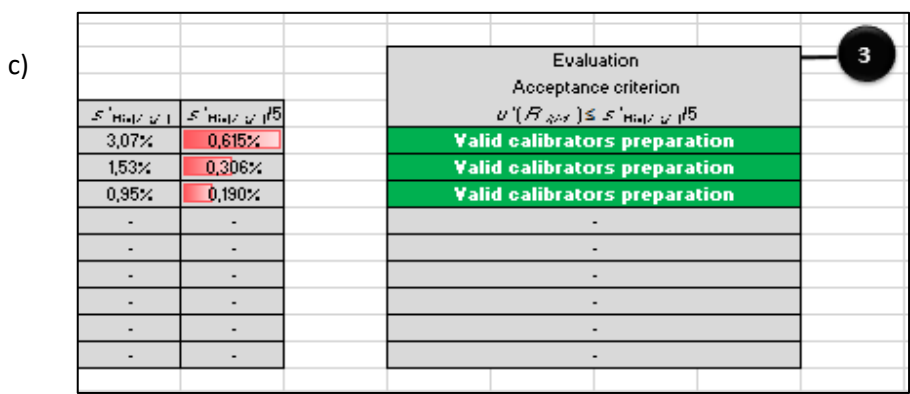
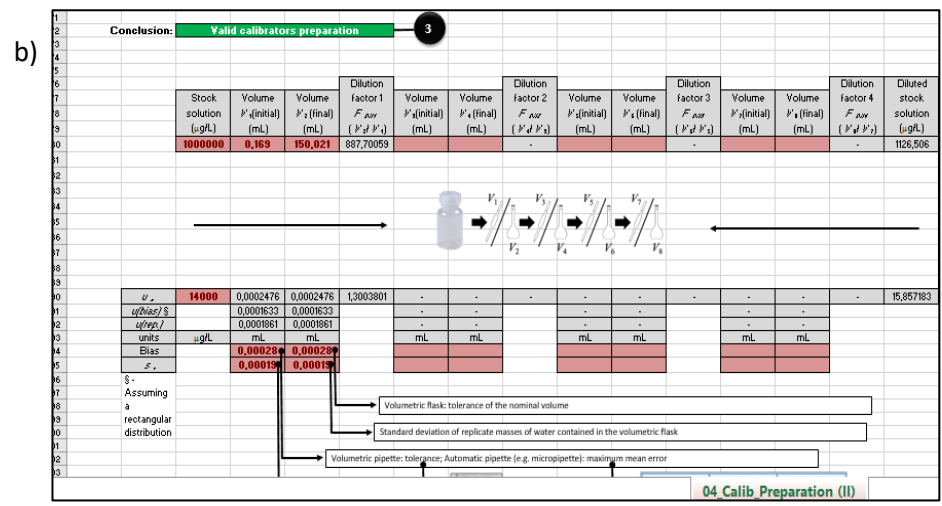
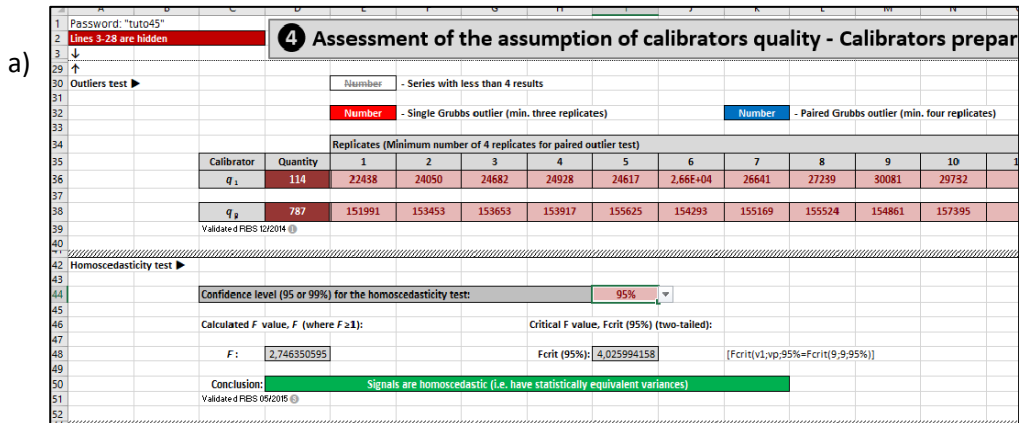


Figura 9.4.1.4 - Folha Excel “04_Calib_Preparation(II)” usada para definir o procedimento de preparação de calibradores para a determinação da concentração do ião sódio. a) sinais dos calibradores q_1 e q_2 ; b) detalhes da preparação dos calibradores; c) comparação de u_{Rij} com s'_{Min} usando a equação 9.4.1.5 e conclusão sobre a validade da preparação dos

Na quinta folha “05_LSRM Validation” são introduzidos os sinais replicados dos calibradores e realizados os testes ANOVA-LOF e de Levene para verificar se o modelo de regressão (MMQ) é adequado para descrever a curva de calibração.

Estes testes devem ser realizados com pelo menos seis repetições de sinais em cada nível de quantidade ($\sigma_e \geq 6$).

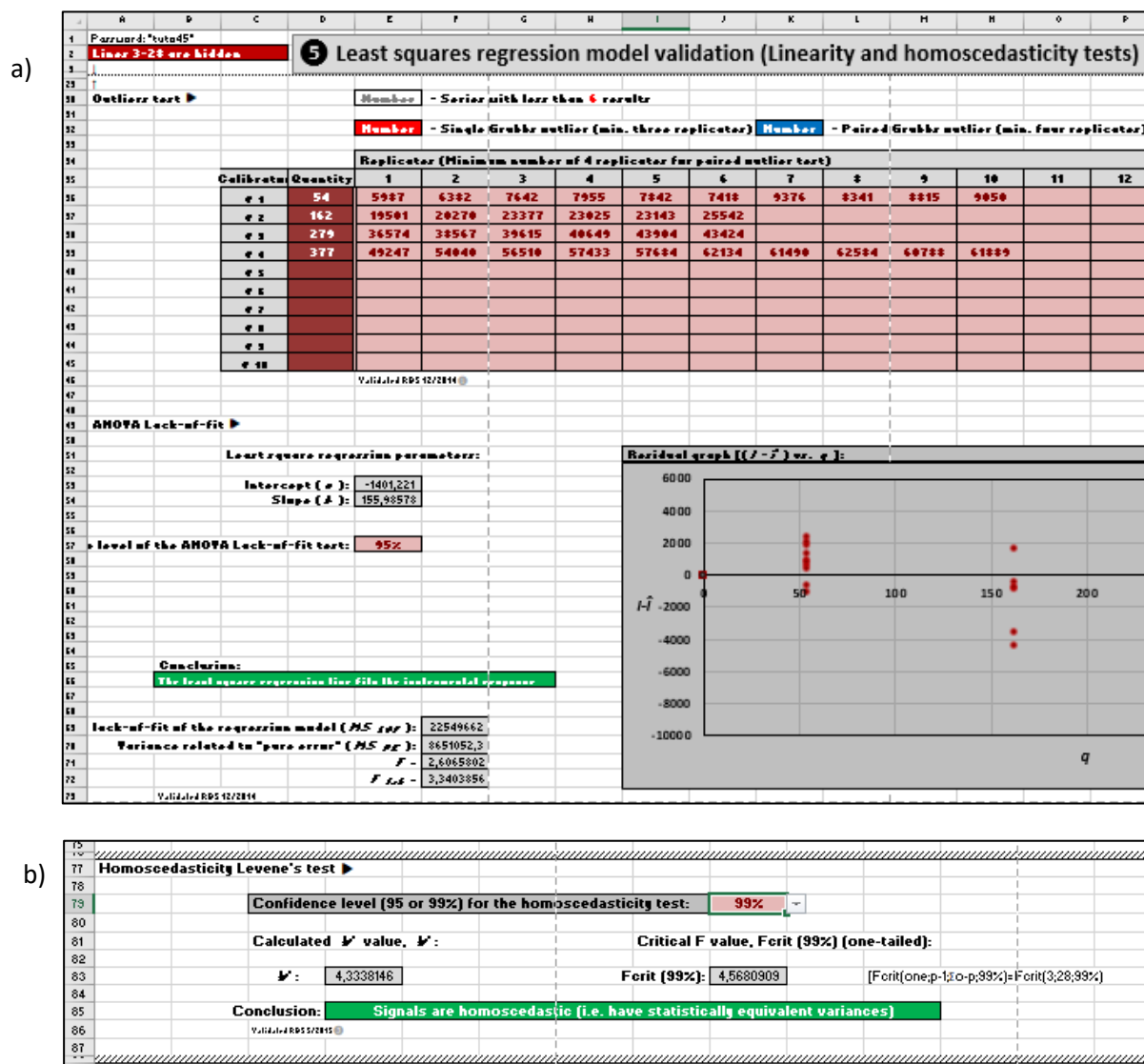


Figura 9.4.1.5 a) e b)- A folha do Excel “05_LSRM_Validation” usada para realizar o teste ANOVA-LOF da regressão de mínimos quadrados e o teste de Levene para a homocedasticidade dos calibradores.

Na figura 9.4.1.5 apresenta-se a folha “05_LSRM_Validation” para a calibração de ião amónio entre 54 e 377 μgL^{-1} . Foram preparados quatro calibradores equidistantes e recolhidos os sinais de 6 replicados para os calibradores intermédios e 10 replicados para os calibradores mais baixo e mais alto. Também apresenta o gráfico de residuais para ajudar na interpretação de dados estatísticos resultantes dos testes.

Depois de validado o procedimento de calibração, incluindo o esquema de preparação dos calibradores, é utilizada a folha “06_Analysis” para se obterem os valores de concentração das amostras, através de uma curva de calibração construída diariamente, a partir de um menor número de sinais dos calibradores utilizados na validação.

a)

| Calibrator | Quantity | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|----------|--------|--------|---|---|---|
| g 1 | 0,115 | 24593 | 24654 | | | |
| g 2 | 0,339 | 70026 | 69741 | | | |
| g 3 | 0,561 | 115329 | 114246 | | | |
| g 4 | 0,8 | 166359 | 164571 | | | |
| g 5 | | | | | | |
| g 6 | | | | | | |
| g 7 | | | | | | |
| g 8 | | | | | | |
| g 9 | | | | | | |
| g 10 | | | | | | |

b)

| # | Sample Reference | sult. g_{ref} (Sample | Control level | Uncertainty | Confidence | Replicates |
|-----------|------------------|-------------------------|---------------|-------------|------------|------------|
| Sample 1 | | 0,417 ± 0,019 | interpolate | 95% | 95% | 86160 |
| Sample 2 | | 0,246 ± 0,015 | interpolate | 95% | 95% | 50936 |
| Sample 3 | | 0,694 ± 0,027 | interpolate | 95% | 95% | 142973 |
| Sample 4 | | 0,567 ± 0,023 | interpolate | 95% | 95% | 116894 |
| Sample 5 | | 0,352 ± 0,017 | interpolate | 95% | 95% | 72777 |
| Sample 6 | | 0,433 ± 0,019 | interpolate | 95% | 95% | 89409 |
| Sample 7 | | 0,545 ± 0,022 | interpolate | 95% | 95% | 112343 |
| Sample 8 | | - | - | 95% | 95% | |
| Sample 9 | | - | - | 95% | 95% | |
| Sample 10 | | - | - | 95% | 95% | |

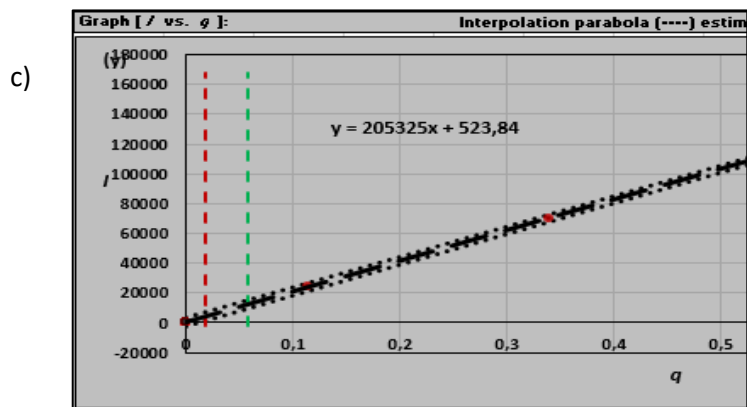


Figura 9.4.1.6 – As diferentes seções da folha do Excel “06_Analysis”. A seção a) é usada para introduzir os sinais dos calibradores, a b) para os sinais das amostras e coletar os resultados, c) apresenta as incertezas absoluta e relativa da interpolação do sinal da amostra na curva de calibração e os limites estimados de detecção (---) e de quantificação estimados (---).

A folha da figura 9.4.1.6 está dividida em diferentes seções. A seção a) é usada para inserir os sinais dos calibradores, b) é usada para inserir os sinais das amostras, obtendo-se o valor estimado para a concentração das amostras com a respectiva incerteza expandida, c) apresenta a curva de calibração com o LD, LQ e a reta com os respectivos parâmetros.

Se o valor do sinal estiver abaixo do valor do menor calibrador ou acima do valor do maior, aparece a indicação que foi obtido por extrapolação (a vermelho), em vez de interpolação. Na primeira situação o valor é considerado não quantificável (N.Q.), na segunda houve que diluir a amostra.

Os procedimentos anteriormente descritos foram realizados para todos os catiões e aniões propostos para a preparação dos calibradores, tendo sido validadas as gamas de todos os iões em estudo, conforme se demonstra na figura 9.4.1.7.

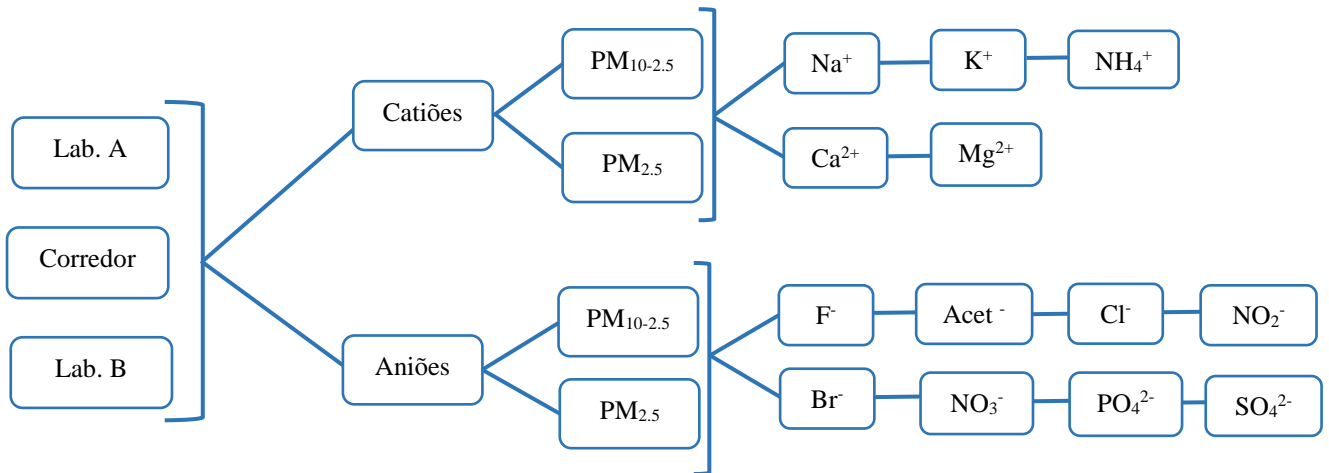


Figura 9.4.1.7 - Diagrama ilustrativo da validação da gama de trabalho dos catiões e aniões para o trabalho proposto.

9.4.2. Curvas de calibração

Com a introdução no equipamento de análise dos calibradores dos aniões e dos catiões, e com o registo das concentrações obtidas para cada calibrador é possível traçar, um gráfico da resposta instrumental vs a concentração de cada ião analisado. Ao traçar este gráfico em Excel é produzida uma equação para a curva de calibração pelo MMQ através da qual podem ser determinadas as concentrações das amostras. Na figura 9.4.2.1 é apresentada, a título exemplificativo, uma curva de calibração obtida para o ião sódio. As curvas de calibração traçadas para cada ião estudado estão exemplificadas no anexo A.

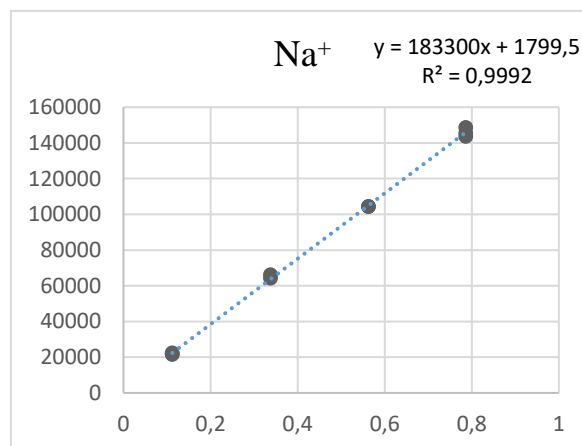


Figura 9.4.2.1 – Reta de calibração do ião sódio obtida no dia 15 de março de 2017.

10. Apresentação e discussão dos resultados

10.1. Análise gravimétrica

As partículas recolhidas depositam-se nos filtros sendo a diferença de peso do filtro depois e antes da amostragem correspondente à massa de partículas que ficaram retidas. Foi utilizado um amostrador tipo Gent de baixo volume, sendo o caudal de ar que passava pelos filtros de, aproximadamente, 16 L/min. [64].

Antes de serem colocados a amostrar os filtros estiveram cerca de 12 horas numa atmosfera com 50% de humidade para eliminar a maior quantidade de água possível [65].

Os valores obtidos para as PM_{10} , que se podem observar no gráfico da figura 10.1.1, provêm da soma dos valores dos dois filtros, $PM_{10-2,5}$ e $PM_{2,5}$.

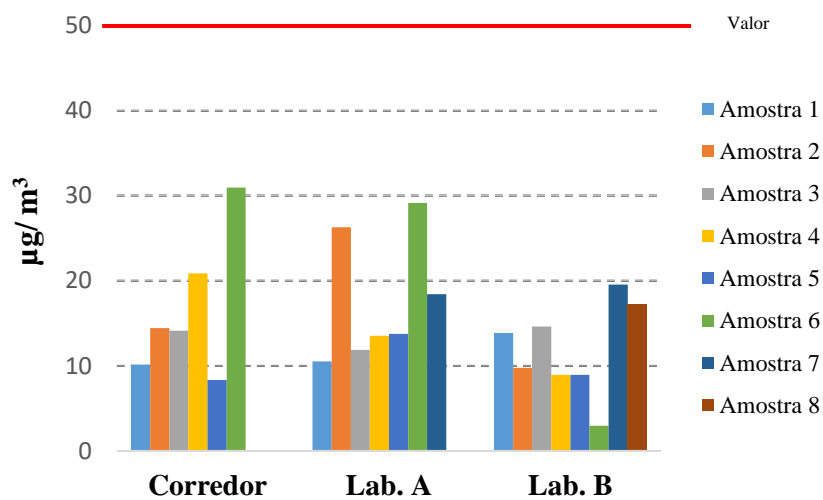


Figura 10.1.1- Resultados da análise gravimétrica das PM_{10} nos três locais amostrados.

Conforme referido na introdução teórica (ponto 4) o limite legal das PM_{10} é de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo possível verificar que em nenhum dos três locais analisados tenha sido ultrapassado este valor. Existe uma menor concentração de PM_{10} no Lab. B do que no Lab. A e no Corredor. As amostras 6, tanto do Lab. A como do Corredor são as que apresentam os valores mais elevados, embora dentro dos limites legais.

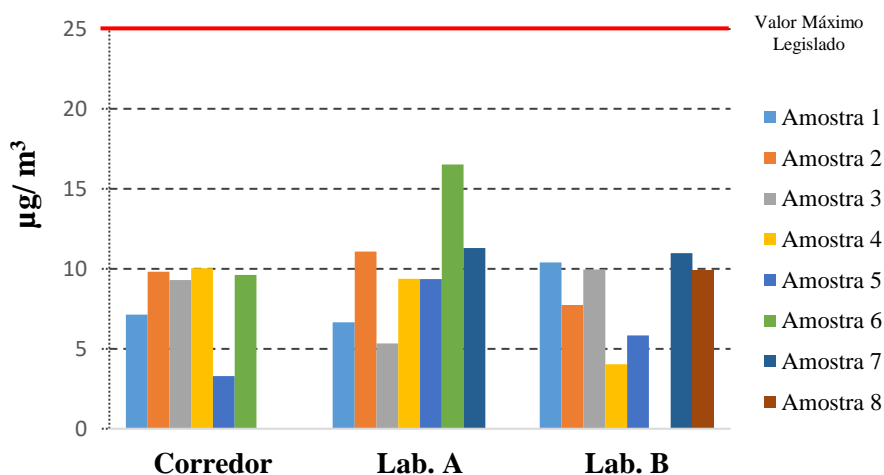


Figura 10.1.2 - Resultados da análise gravimétrica das PM_{2,5} dos três locais amostrados

Para as PM_{2,5} o limite máximo legal é de 25 µg/m³, não tendo esse valor sido atingido em nenhuma das amostras, como se pode verificar na figura 10.1.2. A concentração de PM_{2,5} é baixa para o Corredor e para o Lab. B. No lab. A a amostra 6 apresenta o valor mais elevado de todos, ainda assim não sendo alarmante por se encontrar muito abaixo do limite legal.

10.1.1. Estimativa da incerteza dos resultados da análise gravimétrica

Apesar de na Portaria n.º 353-A/2013 os limiares de proteção estabelecidos para as PM, não apresentarem valores de incerteza, os mesmos foram calculados no âmbito deste trabalho.

Para a identificação das fontes de incerteza que contribuíram para a incerteza final dos resultados da análise gravimétrica foi construído um diagrama de causa-efeito que se apresenta na figura 10.1.1.

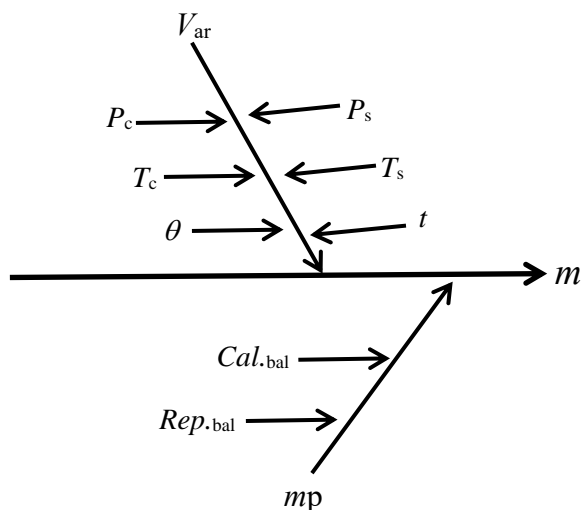


Figura 10.1.1.1 – Diagrama de causa-efeito para identificação das fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do resultado final da massa, m , das partículas por metro cubico de ar amostrado. V_{ar} - volume de ar amostrado; Cal_{bal} - calibração da balança; Rep_{bal} – repetibilidade da balança; mp – massa das partículas amostradas; T_c - temperatura do ar durante a calibração do caudalímetro; P_c - pressão do ar durante a calibração do caudalímetro; P_s - média da pressão atmosférica durante a amostragem; T_s - média da temperatura do ar durante amostragem de ar; t - tempo de amostragem e θ - fluxo do caudalímetro medido.

Para o cálculo das incertezas da massa das partículas amostradas por volume de ar, m , foi utilizada a expressão 10.1.1:

$$u'_m = \frac{u_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{u_{mp}}{mp}\right)^2 + \left(\frac{u_{var}}{V_{ar}}\right)^2} \quad (10.1.1)$$

Onde:

u'_m - incerteza relativa da massa de partículas amostradas por volume de ar;

u_m - incerteza padrão da massa de partículas amostradas por volume de ar;

m - massa de partículas amostradas por volume de ar;

u_{mp} - incerteza padrão da massa de partículas;

mp - massa de partículas;

u_{var} - incerteza padrão do volume de ar amostrado;

V_{ar} - volume de ar amostrado.

Sendo u_{mp} dada pela expressão de estimativa da incerteza da massa (10.1.2)

$$u_{mp} = \sqrt{2(u^{Cal}_{Bal})^2 + 2(u^{Rep}_{Bal})^2} \quad (10.1.2)$$

Onde:

u^{Cal}_{Bal} – incerteza padrão da calibração da balança;

u^{Rep}_{Bal} – incerteza padrão da repetibilidade da balança.

A estimativa da incerteza do volume de ar amostrado, na equação 10.1.1, é obtida a partir da expressão 10.1.3 [61]:

$$u'_{var} = \sqrt{(u'_{\theta})^2 + (u'_{ps})^2 + (u'_{pc})^2 + (u'_{ts})^2 + (u'_{tc})^2 + (u'_t)^2} \quad (10.1.3)$$

Onde:

u'_{var} - incerteza relativa do volume de ar amostrado que permite obter o valor para $\frac{u_{var}}{V_{ar}}$;

u'_{θ} - incerteza relativa do fluxo do caudalímetro;

u'_{ps} - incerteza relativa da pressão atmosférica média durante a amostragem;

u'_{p_c} - incerteza relativa da pressão do ar durante a calibração do caudalímetro;

u'_{T_s} - incerteza relativa média da temperatura do ar durante amostragem de ar;

u'_{T_c} - incerteza relativa temperatura do ar durante a calibração do caudalímetro;

u'_t - incerteza relativa do tempo de amostragem.

No final do cálculo da incerteza padrão da massa das partículas amostradas por volume de ar, aquela foi expandida para $k = 2$ e nível de confiança de aproximadamente 95%, através da equação 10.1.4:

$$U = u_m \times 2 \quad (10.1.4)$$

Onde U é a incerteza expandida, u_m é a incerteza padrão da massa de partículas amostradas por volume de ar e 2 é o factor de expansão.

Nas tabelas 10.1.1 e 10.1.2 são apresentados os valores das concentrações das partículas PM_{10} e $PM_{2,5}$, respetivamente, com a incerteza expandida, correspondente a cada uma das amostras recolhidas.

Tabela 10.1.1- Valores de concentração mássica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM_{10} em cada amostra, para os diferentes locais amostrados, com a respetiva incerteza expandida ($k = 2$, n.c. ~ 95%)

| $m (PM_{10}) / \mu\text{g m}^{-3}$ | | | |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Corredor | Lab. A | Lab. B |
| Amostra 1 | 10,1521 \pm 0,0028 | 10,5054 \pm 0,0029 | 13,8744 \pm 0,0035 |
| Amostra 2 | 14,4381 \pm 0,0036 | 26,3030 \pm 0,0059 | 9,7805 \pm 0,0028 |
| Amostra 3 | 14,1207 \pm 0,0036 | 11,8873 \pm 0,0031 | 14,6262 \pm 0,0036 |
| Amostra 4 | 20,8527 \pm 0,0048 | 13,5402 \pm 0,0035 | 8,9379 \pm 0,0026 |
| Amostra 5 | 8,3484 \pm 0,0025 | 13,7489 \pm 0,0035 | 8,9376 \pm 0,0026 |
| Amostra 6 | 30,9547 \pm 0,0067 | 29,1450 \pm 0,0065 | 4,5824 \pm 0,0018 |
| Amostra 7 | - | 18,4433 \pm 0,0043 | 19,5399 \pm 0,0046 |
| Amostra 8 | - | - | 17,1833 \pm 0,0041 |

Tabela 10.1.2- Valores de concentração mássica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $PM_{2,5}$ de cada amostra, para os diferentes locais amostrados, com a respetiva incerteza expandida ($k = 2$, n.c. ~ 95%)

| $m (PM_{2,5}) / \mu\text{g m}^{-3}$ | | | |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Corredor | Lab. A | Lab.B |
| Amostra 1 | 7,1394 \pm 0,0023 | 6,6534 \pm 0,0022 | 10,4058 \pm 0,0029 |
| Amostra 2 | 9,8251 \pm 0,0028 | 11,0842 \pm 0,0030 | 7,7339 \pm 0,0024 |
| Amostra 3 | 9,3017 \pm 0,0027 | 5,3418 \pm 0,0019 | 9,9651 \pm 0,0028 |
| Amostra 4 | 10,0337 \pm 0,0028 | 9,3740 \pm 0,0027 | 4,0404 \pm 0,0017 |
| Amostra 5 | 3,2868 \pm 0,0016 | 9,3449 \pm 0,0027 | 5,8289 \pm 0,0020 |
| Amostra 6 | 9,6164 \pm 0,0027 | 16,5155 \pm 0,0041 | 1,6366 \pm 0,0013 |
| Amostra 7 | - | 11,3010 \pm 0,0030 | 10,9839 \pm 0,0030 |
| Amostra 8 | - | - | 9,9359 \pm 0,0028 |

Por leitura das tabelas é possível verificar que as incertezas associadas aos valores estimados das massas de partículas amostradas por metro cúbico de ar, são bastante baixas ($< 0,0067$).

10.2. Análise de iões

Neste trabalho procedeu-se ao estudo das concentrações dos iões Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , CH_3COO^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , através de análise por IC com deteção condutimétrica, da fração solúvel em água dos aerossóis amostrados. Por injeção das amostras obtiveram-se cromatogramas de catiões e de aniões, como os exemplificados nas figuras 10.2.1 e 10.2.2.

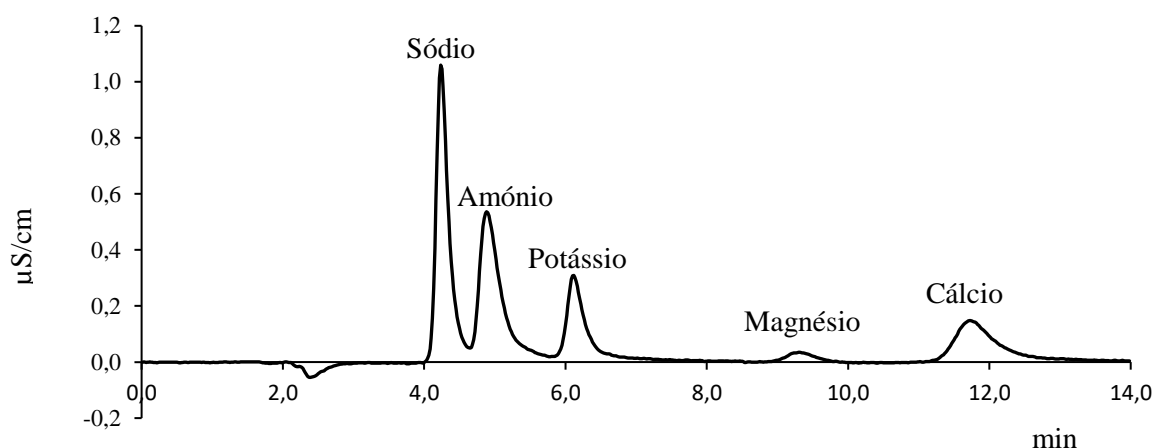


Figura 10.2.1 – Exemplo de um cromatograma relativo à análise de catiões.

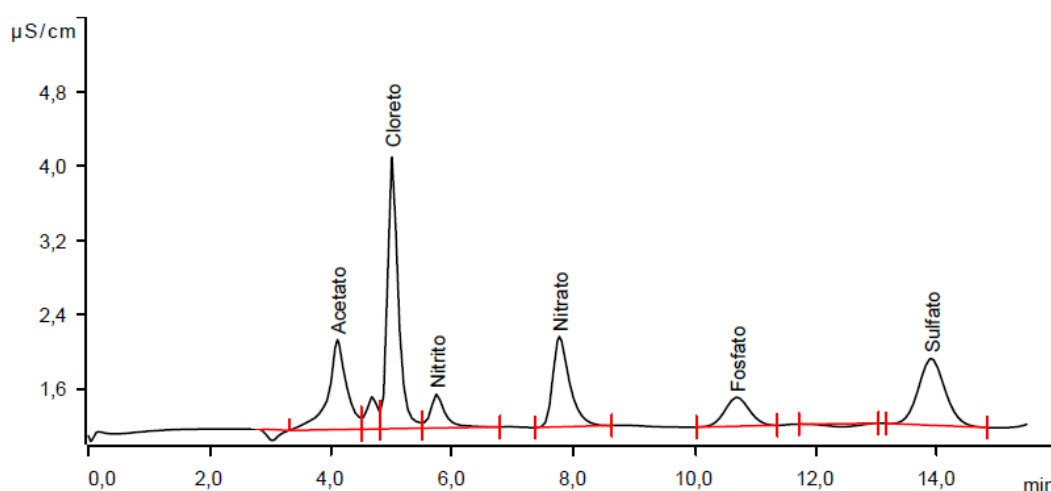


Figura 10.2.2 – Exemplo de um cromatograma relativo à análise dos aniões.

A partir destes cromatogramas obtiveram-se as áreas dos picos que permitem, com recurso às curvas de calibração, exemplificadas nas figuras 10.2.3 e 10.2.4, calcular a concentração de cada ião nas soluções aquosas resultantes da extração das amostras.

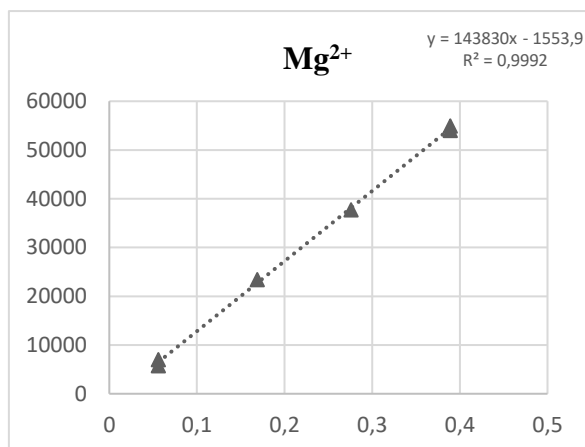


Figura 10.2.3 – Exemplo da curva de calibração para o cálculo da concentração do íon magnésio nas soluções aquosas resultantes da extração das amostras estudadas.

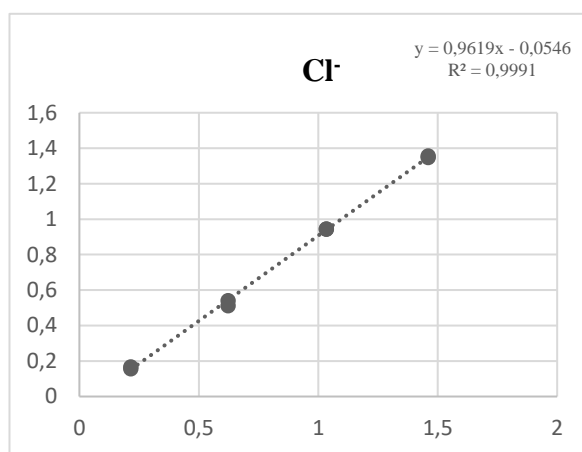


Figura 10.2.4 – Exemplo da curva de calibração para o cálculo da concentração do íon cloreto nas soluções aquosas resultantes da extração das amostras estudadas.

Dado que se pretende calcular a concentração de cada íon existente no ar dos locais amostrados, foi necessário determinar, posteriormente, as massas dos respetivos íões, através da razão entre a concentração obtida em solução e o volume de água utilizado na extração. Na tabela 10.2.1 é apresentado como exemplo os valores obtidos nas amostras do Corredor. Foi assumido que a extração é completa e, portanto, essa era a concentração das partículas amostradas.

Tabela 10.2.1 - Exemplo dos valores das concentrações (mg/L) de cada catião no extrato dos filtros obtidos através das retas de calibração, com a respetiva incerteza expandida associada ($k = 2$ n.c ~ 95%) para as amostras do Corredor. (N.Q. - Não quantificável)

| Ião | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Na⁺ | PM _{10-2,5} | 2,35 ± 0,11 | 0,619 ± 0,029 | 0,33 ± 0,024 | 0,701 ± 0,031 | 1,553 ± 0,071 | 4,812 ± 0,0227 |
| | PM _{2,5} | 17,472 ± 0,081 | 0,400 ± 0,029 | 0,346 ± 0,029 | 0,332 ± 0,028 | 0,61 ± 0,034 | 5,612 ± 0,320 |
| NH₄⁺ | PM _{10-2,5} | 0,232 ± 0,025 | 0,137 ± 0,024 | 0,213 ± 0,025 | 0,727 ± 0,099 | 0,531 ± 0,099 | N.Q. |
| | PM _{2,5} | 0,922± 0,147 | 1,141± 0,153 | 0,761 ± 0,110 | 1,405 ± 0,200 | 1,398 ± 0,244 | 0,303 ± 0,049 |
| K⁺ | PM _{10-2,5} | 0,250 ± 0,042 | N.Q. | N.Q. | 0,499 ± 0,084 | 0,239 ± 0,086 | 0,322 ± 0,043 |
| | PM _{2,5} | 1,042 ± 0,093 | 0,785± 0,086 | 0,523 ± 0,051 | 0,874 ± 0,115 | 0,988 ± 0,144 | 0,296 ± 0,030 |
| Mg²⁺ | PM _{10-2,5} | 0,223 ± 0,027 | N.Q. | N.Q. | 0,128 ± 0,026 | 0,221 ± 0,027 | 1,169 ± 0,073 |
| | PM _{2,5} | 0,154 ± 0,018 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 0,741 ± 0,057 |
| Ca²⁺ | PM _{10-2,5} | 0,449 ± 0,039 | 0,424 ± 0,039 | 0,655 ± 0,040 | 1,064± 0,030 | 0,594 ± 0,039 | 0,913 ± 0,046 |
| | PM _{2,5} | 0,681 ± 0,062 | 0,712 ± 0,063 | 0,681 ± 0,062 | 0,473 ± 0,057 | 0,403 ± 0,056 | 0,378 ± 0,056 |

De seguida, com base no volume de ar amostrado, foram calculadas as concentrações dos iões por metro cúbico de ar amostrado, para se obter a concentração de cada ião no ar, em cada um dos locais de amostragem. A título de exemplo apresentam-se nas tabelas 10.2.2 e 10.2.3 os valores obtidos nas amostras do Corredor para os catiões e aniões. Para os restantes locais os valores encontram-se no anexo B.

Tabela 10.2.2 - Valores das concentrações (ng/m³) de cada catião no ar, com a respetiva incerteza expandida associada ($k = 2$ n.c ~ 95%) para as amostras do Corredor. (N.Q. - Não quantificável)

| Ião | | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra |
|------------------------------|----------------------|-----------|---------|----------|----------|---------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Na ⁺ | PM _{10-2,5} | 369±112 | 148±45 | 148±45 | 184±56 | 306±93 | 1254±382 |
| | PM _{2,5} | 2742± 835 | 96± 29 | 155± 47 | 87± 26 | 120± 37 | 1462± 445 |
| NH ₄ ⁺ | PM _{10-2,5} | 36±11 | 33±10 | 96±29 | 190±58 | 105±32 | 17±5 |
| | PM _{2,5} | 145± 44 | 273± 83 | 341± 104 | 368± 112 | 276± 84 | 79± 24 |
| K ⁺ | PM _{10-2,5} | 39±12 | N.Q. | N.Q. | 130±40 | 47±14 | 84±26 |
| | PM _{2,5} | 164± 50 | 188± 57 | 235± 71 | 229± 70 | 195± 59 | 77± 23 |
| Mg ²⁺ | PM _{10-2,5} | 35±11 | N.Q. | N.Q. | 34±10 | 44±13 | 305±93 |
| | PM _{2,5} | 24± 7 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 193± 59 |
| Ca ²⁺ | PM _{10-2,5} | 70±21 | 102±31 | 294±89 | 278±85 | 117±36 | 238±72 |
| | PM _{2,5} | 107± 33 | 171± 52 | 305± 93 | 124± 38 | 80± 24 | 99± 30 |

Tabela 10.2.3 - Valores das concentrações (ng/m³) de cada anião no ar, com a respetiva incerteza expandida associada ($k = 2$ n.c ~ 95%) para as amostras do Corredor. (N.Q. - Não quantificável)

| Ião | | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra | Amostra |
|-------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Cl ⁻ | PM _{10-2,5} | 507±154 | 110± 34 | 131± 40 | 133± 41 | 179± 54 | 2780± 847 |
| | PM _{2,5} | 266 ± 81 | 97 ± 30 | 307± 94 | 110± 34 | 123± 37 | 2746± 836 |
| NO ₂ ⁻ | PM _{10-2,5} | 30± 9 | 40± 12 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| NO ₃ ⁻ | PM _{10-2,5} | 426± 130 | 217± 66 | 427± 130 | 908± 276 | 631± 192 | 205± 62 |
| | PM _{2,5} | 548 ± 167 | 459 ± 140 | 1224± 373 | 748± 228 | 512± 156 | 429± 131 |
| PO ₄ ³⁻ | PM _{10-2,5} | 217± 66 | 74± 22 | 468± 143 | 491± 149 | 139± 42 | 160± 49 |
| | PM _{2,5} | 289 ± 88 | 781± 238 | 1006± 307 | 751± 229 | 452± 138 | 55± 17 |
| SO ₄ ²⁻ | PM _{10-2,5} | 166± 51 | 80± 24 | 307± 93 | 537± 164 | 446± 136 | 729± 222 |
| | PM _{2,5} | 459 ± 140 | 564± 172 | 526± 160 | 805± 245 | 667± 203 | 884± 269 |

Nos gráficos das figuras 10.2.5 a 10.2.8 mostram-se os valores obtidos para os diferentes iões, nas duas frações, para os três locais de amostragem.

Dos catiões obtidos na fração grosseira (PM_{10-2,5}) para os três locais amostrados, figura 10.2.5, foi possível verificar que os que ocorrem em maior concentração são o sódio, o cálcio e o magnésio que nalguns casos alterna com o potássio.

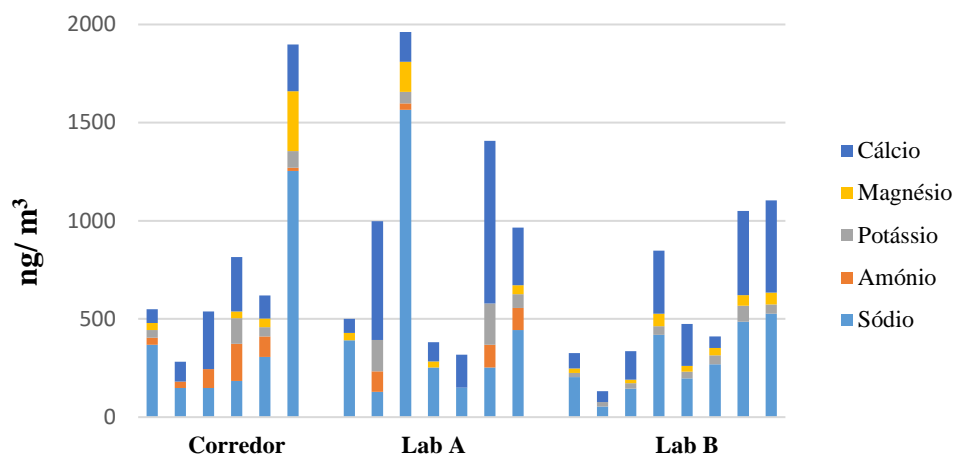


Figura 10.2.5 - Resultados da concentração dos cátions analisados (ng/m^3), presentes na fração grosseira ($\text{PM}_{10-2.5}$), em cada um dos três locais amostrados.

Inicialmente pensou-se que estes iões poderiam ter origem em aerossóis marinhos, devido à proximidade do mar e das partículas poderem ser transportadas pelos ventos para junto da FCUL, mas ao realizar correlações entre os diversos iões (apesar do número reduzido de pontos) foi possível verificar que estes não tinham origem marinha. Podendo o cálcio e o magnésio estarem presentes devido a contribuições de poeiras minerais das partículas atmosféricas que podem resultar da ressuspensão local de sólidos secos ou transportados a longas distâncias a partir de regiões áridas (interior da Península Ibérica e de África). O potássio pode estar presente devido a emissões locais de solo que se encontra preparado para ser plantado, podendo provir do jardim do Museu da Cidade e do jardim da parte norte do Campo Grande. A presença do sódio, que não é de origem marinha, mas que se apresenta em grandes concentrações pode ser devido a uma fonte local.

Dos resultados da análise dos cátions na fração fina ($\text{PM}_{2.5}$), figura 10.2.6, verifica-se que existem em grande concentração o amónio e ainda o potássio que são esperados na fração fina. Nas amostras 1 e 6 do Corredor e na amostra 3 do laboratório A, há uma grande concentração de sódio e em algumas amostras de cálcio, que são cátions que não é comum estarem presentes na fração fina, por serem cátions geralmente encontrados na fração grosseira (origem primária). Contudo, pode isto indicar a ocorrência de alguma fonte local destes iões.

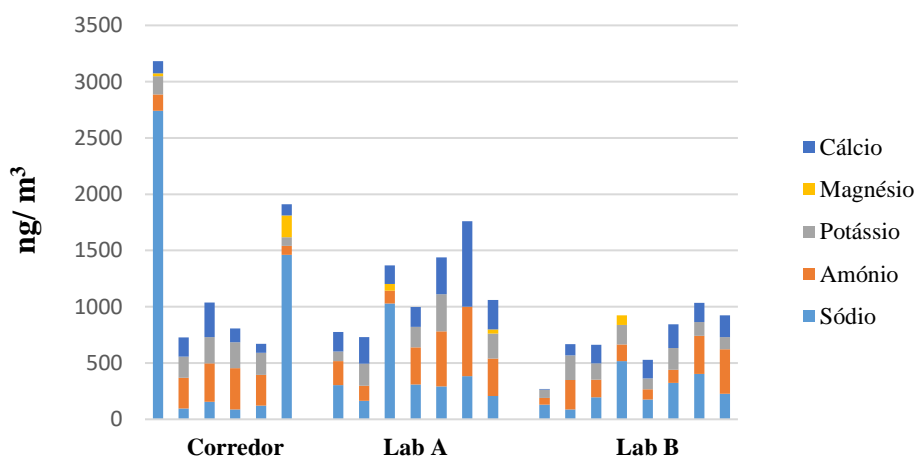


Figura 10.2.6 - Resultados da concentração dos cátions analisados (ng/m^3), presentes na fração fina ($\text{PM}_{2.5}$), para os três locais amostrados.

O amónio poderá estar presente devido ao tráfego automóvel que circula junto à FCUL, devido às reações de combustão dos combustíveis fósseis ou ainda do hipódromo do Campo Grande que se situa na parte de trás do edifício C8, onde ocorre acumulação de material orgânico (estrume) de onde se pode libertar o amónio. O potássio na fração fina está presente pelas reações de fontes de combustão próximas ou do tráfego automóvel.

De todos os aniões que foram analisados, o fluoreto foi o que, embora presente em todas as amostras, se encontrou sempre abaixo do limite de deteção, mesmo tendo sido preparado um padrão mais baixo para que este ião pudesse ser quantificado. Situação semelhante foi verificada para o ião acetato, apesar de ainda ter sido possível quantificá-lo em duas amostras da fração fina ($PM_{2,5}$) no laboratório A. O ião brometo não estava presente em nenhuma das amostras.

Conforme se pode confirmar através da figura 10.2.7, para a fração grosseira ($PM_{10-2,5}$) o cloreto, o nitrato e em algumas amostras o fosfato são os que se encontram em concentrações elevadas, tal como seria de esperar, se fossem provenientes do ar exterior.

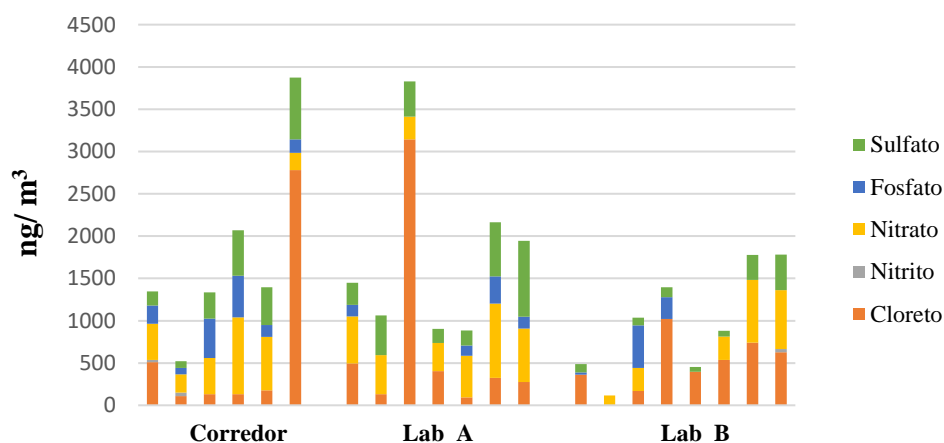


Figura 10.2.7 – Resultados da concentração dos aniões analisados (ng/m^3), presentes na fração grosseira ($PM_{10-2,5}$), para os três locais amostrados.

Pelas correlações realizadas foi possível confirmar que o cloreto não tinha origem marinha, conforme referido anteriormente para o sódio. E tal como o sódio, as elevadas concentrações de cloreto poderão ser devidas a alguma fonte local.

O nitrato pode também provir das emissões dos solos próximos ao edifício, tal como o fosfato que é utilizado em produtos para o tratamento de solos, podendo ter origem em algum produto utilizado na jardinagem do Museu da Cidade, bem como no jardim do Campo Grande.

Nos resultados dos aniões da fração fina ($PM_{2,5}$) pode-se verificar pela figura 10.2.8 que existe uma grande concentração em nitrato, ião que se pode encontrar tanto nesta como na fração grosseira. O sulfato encontra-se presente em todas as amostras, ao passo que o cloreto e o fosfato estão presentes em apenas algumas.

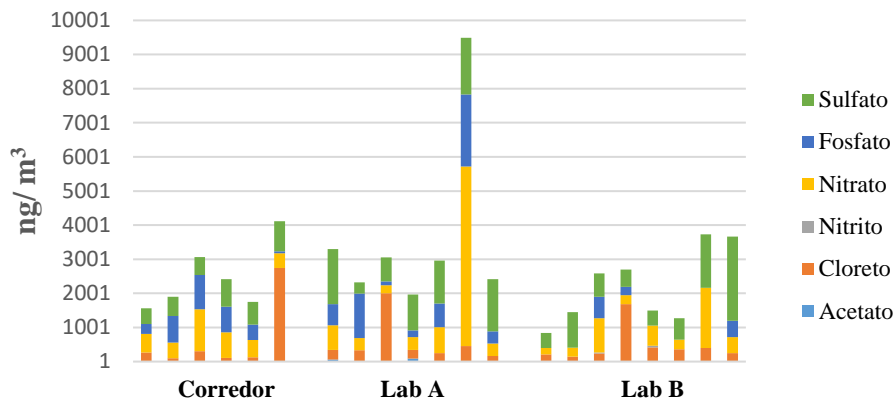


Figura 10.2.8 - Resultados da concentração dos aniões analisados (ng/m^3), presentes na fração fina ($\text{PM}_{2.5}$), para os três locais amostrados.

O nitrato e o sulfato pelas correlações realizadas indicam que provavelmente provêm dos processos de combustão do tráfego que rodeia a FCUL.

A presença de nitrato e também do fosfato nesta fração pode ser devido aos produtos utilizados nos tratamentos dos solos, que depois de reagirem podem ser libertados devidos às reações químicas, sendo depois detetado nesta fração.

O cloreto para aparecer nesta fração pode ser devido a uma fonte local, alguma reação que estivesse a decorrer no laboratório durante a amostragem.

Não se pode excluir a hipótese de alguns destes iões não provirem do ar exterior mas estarem presentes devido a ensaios laboratoriais que pudessem estar a decorrer durante a amostragem.

10.2.1. Estimativa da incerteza dos resultados da análise dos iões

Para a identificação das fontes de incerteza que contribuiram para a incerteza final do resultado, C , foi construído um diagrama de causa-efeito que se apresenta na Figura 10.2.1.

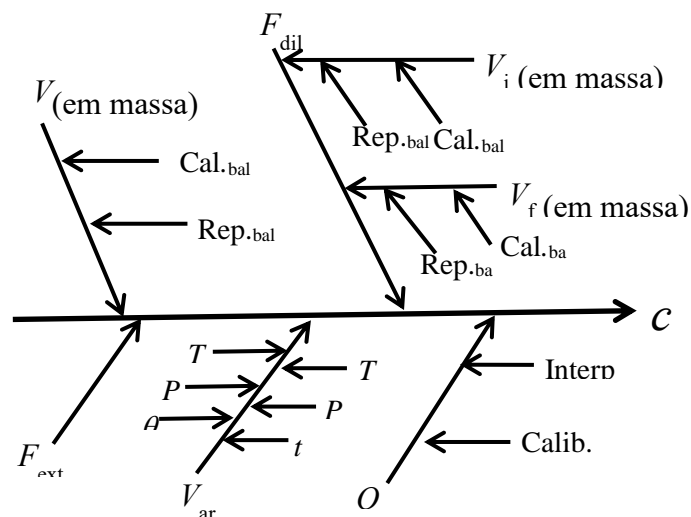


Figura 10.2.1.1 – Diagrama de causa-efeito para identificação das fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do resultado final da concentração, C , de cada ião. V_{ar} - volume de ar; Cal_{bal} - calibração da balança; Rep_{bal} – repetibilidade da balança; Q – massa de ião...; F_{dil} - factor de diluição; T_c - temperatura do ar durante a calibração do caudalímetro; P_c - pressão do ar durante a calibração do caudalímetro; P_s - média da pressão atmosférica durante a amostragem; T_s - média da temperatura do ar durante amostragem de ar; t - tempo de amostragem e θ - fluxo do caudalímetro medido.

Para calcular a incerteza associada à concentração final C de cada um dos iões, utiliza-se a equação 10.2.1.1:

$$u'_c = \sqrt{(u'_V)^2 + (u'_{F_{\text{ext}}})^2 + (u'_{F_{\text{dil}}})^2 + (u'_Q)^2 + (u'_{V_{\text{ar}}})^2} \quad (10.2.1.1.)$$

Onde:

u'_c - incerteza padrão relativa associada à concentração final do ião;

u'_V - incerteza padrão relativa associada ao volume obtido por peso;

$u'_{F_{\text{ext}}}$ - incerteza padrão relativa associada à extração de iões dos filtros;

$u'_{F_{\text{dil}}}$ - incerteza padrão relativa do factor de diluição;

u'_Q - incerteza padrão relativa associada à concentração dos iões no extrato;

$u'_{V_{\text{ar}}}$ - incerteza padrão relativa do volume de ar amostrado.

Para obter a incerteza final é necessário calcular várias componentes, uma das quais é a incerteza associada ao volume da extração das partículas nos filtros, que foi realizado por pesagem, como referido no ponto 9.4, para diminuir os erros e as incertezas associadas às leituras dos valores medidos. A incerteza calcula-se através da equação 10.2.1.2:

$$u'_V = \sqrt{(u^{\text{Cal}}_{\text{Bal}})^2 + (u^{\text{Rep}}_{\text{Bal}})^2} \quad (10.2.1.2.)$$

Outra componente é o factor de extração, que pode ser estimado a partir da equação 10.2.1.3:

$$u'_{F_{\text{ext}}} = \sqrt{(s'_A)^2 - [(s'_{F_{\text{dil}}})^2 + (s'_V)^2 + (s'_{\text{IC}})^2]} \quad (10.2.1.3)$$

Onde:

$u'_{F_{\text{ext}}}$ - incerteza padrão relativa associada à extração de iões dos filtros;

s'_A - desvio padrão relativo da reprodutibilidade interlaboratorial dos parâmetros analíticos medidos;

$s'_{F_{\text{dil}}}$ - desvio padrão relativo da repetibilidade de F_{dil} ;

s'_V - desvio padrão da repetibilidade das medições por peso;

s'_{IC} - desvio padrão relativo da repetibilidade das medições em IC.

O fator de extração não foi calculado neste trabalho, tendo o seu valor sido assumido a partir dos valores publicados na referência [62].

É também necessário calcular o F_{dil} , pois algumas amostras ultrapassavam o valor do calibrador mais alto e foi necessário realizar diluições para poder realizar os cálculos com a equação da reta de calibração. Sendo necessário considerar esta incerteza relacionada com o valor final.

Para estimar a incerteza do factor de diluição utiliza-se a equação 10.2.1.4:

$$u'_{F_{dil}} = F_{dil} \times \sqrt{\left(\frac{u_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vf}}{V_f}\right)^2} \quad (10.2.1.4)$$

Onde:

$u'_{F_{dil}}$ - incerteza padrão relativa do factor de diluição;

F_{dil} - factor de diluição;

u_{Vi} - incerteza padrão associada ao volume inicial;

u_{Vf} - incerteza padrão associada ao volume final;

V_i - volume inicial;

V_f - volume final.

Para se calcular a incerteza associada à concentração de iões diluídos no extrato, utilizou-se a equação 10.2.1.5:

$$u'_Q = \frac{u}{\text{valor da concentração}} \quad (10.2.1.5)$$

Onde:

u'_Q - incerteza padrão relativa associada à concentração dos iões no extrato;

u - incerteza padrão do valor da concentração dos iões no extrato obtido através das retas de calibração;

valor da concentração - valor obtido para cada ião através das retas de calibração.

A componente u'_{var} calcula-se como anteriormente referido, pela equação 10.1.3:

$$u'_{var} = \sqrt{(u'_{\theta})^2 + (u'_{ps})^2 + (u'_{pc})^2 + (u'_{ts})^2 + (u'_{tc})^2 + (u'_t)^2} \quad (10.1.3)$$

No final do cálculo, as incertezas padrão associadas à concentração final obtidas para cada ião foram expandidas por $k = 2$ para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

10.2.2. Contribuição percentual das várias fontes de incerteza

Após a estimativa da incerteza do resultado final da concentração de cada ião procedeu-se à determinação da contribuição percentual de cada uma das fontes de incerteza para o valor total. Verificou-se que a incerteza padrão relativa associada à extração dos iões dos aerossóis retidos nos filtros, $u'_{F_{ext}}$, é a mais elevada de todas, conforme se observa no gráfico da figura 10.2.1.1, seguida da incerteza padrão relativa associada à concentração dos iões no extrato, u'_Q e da incerteza do factor de diluição, $u'_{F_{dil}}$, fazendo com que contribuição das outras incertezas seja desprezável para a estimativa do valor da incerteza padrão relativa das concentrações finais dos iões, u'_c .

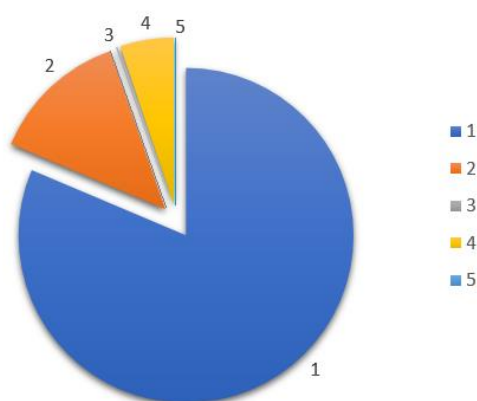


Figura 10.2.1.2 – Diagrama circular que demonstra que a incerteza da extração (1) é maior que as restantes componentes da incerteza necessárias para o cálculo. 1 - incerteza padrão relativa do factor de extração; 2 - incerteza padrão relativa associada à concentração dos iões no extrato; 3 - incerteza padrão relativa do factor de diluição; 4 - incerteza relativa do volume de ar amostrado; 5 - incerteza padrão relativa associada ao volume pesado na balança.

10.3. Análise dos VOCs

Depois de concluído o estudo relativo à análise dos iões nas amostras recolhidas, iniciou-se o estudo relativo à identificação e semi-quantificação dos VOCs, recorrendo-se para tal à análise por GC-MS dos extratos resultantes dos filtros recolhidos. Por injeção dos extratos orgânicos obtiveram-se cromatogramas como o exemplificado na figura 10.3.1.

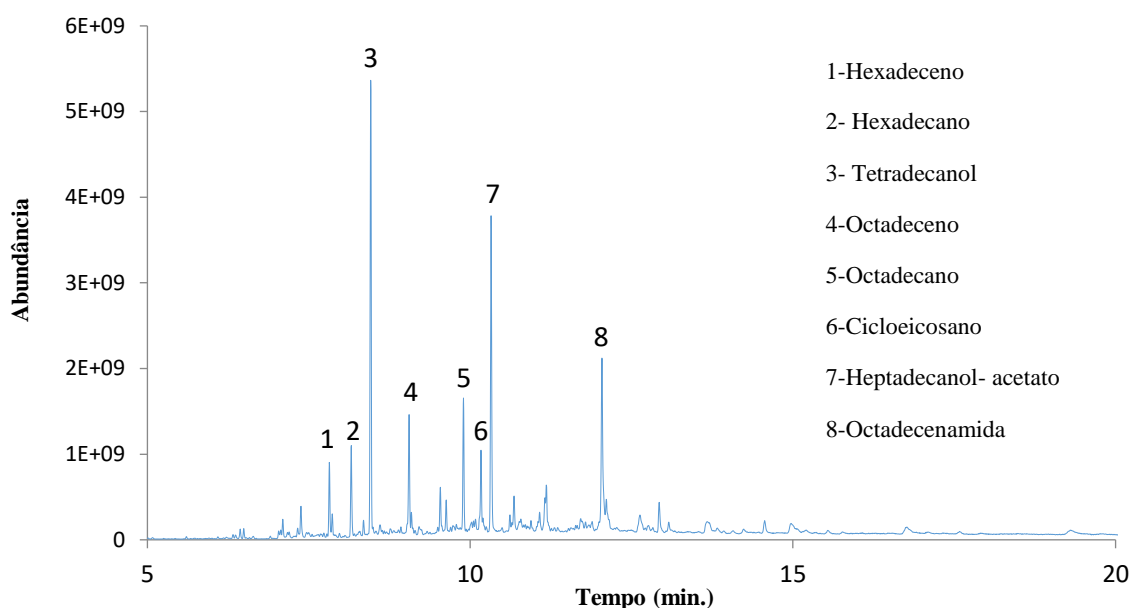


Figura 10.3.1 – Cromatograma exemplificativo dos VOCs relativos às amostras analisadas por GC-MS (Amostra do Laboratório A).

No anexo C encontram-se todos os compostos identificados no decorrer da análise das amostras provenientes dos três locais de amostragem. Por análise dos resultados obtidos, verificou-se que os principais VOCs identificados podem ser divididos em diferentes grupos, por forma a facilitar a sua classe, conforme é descrito na tabela 10.3.1, nomeadamente, alcanos alifáticos e cíclicos, assim como alcenos.

Tabela 10.3.1- Comparação média dos compostos identificados nos três locais de amostragem.

| Compostos | Corredor | %* | |
|---|----------|--------|--------|
| | | Lab. A | Lab. B |
| Hidrocarbonetos Alifáticos (Alcanos) | 1,0 | 3,0 | 2,0 |
| Hidrocarbonetos Alifáticos (Alcenos) | - | 2,0 | 3,0 |
| Hidrocarbonetos Cíclicos (Alcanos) | 0,2 | 1,0 | 0,6 |
| Outros (amidas, aldeídos, cetonas, etc.) | 9,0 | 10,0 | 11,0 |
| Total dos compostos identificados | 10,2 | 16,0 | 17,0 |

*Média da percentagem relativa à fração volátil identificada por GC-MS.

Por análise da tabela 10.3.1 é possível verificar que no total de compostos existe uma diferença percentual ($\pm 6,5\%$) dos VOCs identificados entre as amostras recolhidas no Corredor e nos dois laboratórios, sendo mínima entre estes dois últimos ($\pm 1\%$). A percentagem relativa à fração volátil dos compostos identificados por GC-MS é assim maior nos laboratórios do que no corredor.

Destaca-se ainda que o grupo constituído por “Outros” é o grupo que apresenta maiores percentagens relativas, estando englobados neste diversas classes de compostos, nomeadamente amidas que surgiram com alguma frequência, cetonas e aldeídos e um menor número de ésteres, álcoois e éteres.

Ao longo da análise dos VOCs nas amostras ocorrem compostos com maior abundância para os diferentes grupos, nomeadamente:

Alcanos: tetracosano (1,8-2,4%), tetradecano (0,1-0,4%), pentadecano (0,1-0,4%), octadecano (0,6-0,8%), eicosano (0,1-2,4%), tricosano (0,8%), octacosano (1,7%), nonacosano (2,8%), heptadecano (0,2%), pentacosano (0,1-1,4%), hexadecano (0,4-0,5%) e triacontade (1,7%).

Alcenos: 1-hexadeceno (0,7-7,8%), 1-octadeceno (0,3-2,7%), 2-nonadeceno (0,9-1,4%), 1-tetradeceno (0,22-1,5%), 3-eicoseno (0,8-1,5 %) e 1-docoseno (1,6-2,5%).

Cicloalcanos: ciclotetracosano (0,1-2,2%) e cicloeicosano (1,9-2,9%).

Outros: 10-nonadecanona (0,9-1,6%), pentadecanotiol (1,0%), octadecanol (1,3-1,6%), nonadecanonitrilo (0,7%) , 9-octadecenamida (1,5-2,0%), hexadecanamida (2,0 – 4,1%), 8-pentadecanona (0,3-0,4%), 1-tetradecanol (9,0%), heptadecanonitrilo (0,6%), acetato de 1-heptadecanoilo (6,9%), acrilato de dodecilo (10,1%), ácido propanoico (0,5-7,5%) e tetradecil-oxirano (1,5%).

Dos hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) identificados, os que se destacaram pela maior abundância são o heptadecano, hexadecano e o octadeceno, normalmente associados às emissões automóveis, processos de queima de combustíveis, etc. Ocorrem igualmente dois cicloalcanos que são geralmente derivados do petróleo.

Com a identificação dos compostos existe a possibilidade de os mesmos estarem associados ao tráfego automóvel que circula junto à FCUL (2ª circular, Campo Grande, tráfego aéreo, etc.), sendo possível que estes compostos tenham origem em ar que veio do exterior do edifício.

Já quanto ao nonacosano, um dos alcanos identificados em menor abundância, existem estudos que indicam que poderá ter origem na cera das plantas vasculares e, havendo próximo da FCUL o jardim do Museu da Cidade e a parte norte do jardim do Campo Grande, poderá existir alguma relação entre o composto e ar proveniente de ambos os locais.

No grupo “Outros” a 9-octadecenamida destaca-se por estar presente em todas as amostras analisadas, podendo relacionar-se com os materiais de polipropileno utilizados em ensaios laboratoriais.

Neste grupo destacam-se ainda o 1-tetradecanol, acetato de 1-heptadecanoilo, acrilato de dodecilo e o ácido propanoico. Uma vez que estes compostos apenas se encontraram nas amostras recolhidas dentro dos laboratórios, podem estar associados a ensaios laboratoriais que poderiam estar a decorrer nos dias da amostragem.

11. Conclusões

Os objetivos propostos para o presente trabalho foram alcançados, tendo sido recolhidas e analisadas as amostras de ar nos três locais propostos (corredor, laboratório A e laboratório B) da FCUL, no sentido de se verificar se a QAI estava ou não em conformidade com a legislação portuguesa (Decreto-Lei 102/2013).

Por análise gravimétrica das massas dos filtros usados verificou-se que as PM₁₀ se encontravam com valores abaixo de 50 µg/m³ e as PM_{2,5} abaixo de 25 µg/m³, estando ambos os valores em conformidade com a legislação portuguesa, para um ambiente interior saudável.

Por análise dos iões com recurso a IC foi possível verificar que na fração grosseira (PM_{10-2,5}) os iões que se encontravam em maior concentração eram o sódio, cálcio, cloreto, nitrato e sulfato. Na fração fina (PM_{2,5}) os iões em maior concentração eram o amónio e o nitrato. O nitrato é um ião que dependendo da sua origem ser primária ou secundária pode aparecer na fração fina ou na fração grosseira.

Por análise dos VOCs com recurso a GC-MS identificou-se a maior incidência em hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) e ainda outros compostos (amidas, aldeídos, cetonas, etc), sendo o corredor o local com o menor número de compostos identificados. Os compostos mais abundantes para os alcanos foram o hexadecano, tetracosano, octadecano, hexacosano e eicosano. Para os alcenos o 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-tetradeceno, 2-nonadeceno e 3-eicoseno. Outros compostos orgânicos igualmente identificados foram a 9-octadecenamida, o 1-tetradecanol, o acetato de 1-heptadecanoilo, o acrilato de dodecilo e o ácido propanoico. Na identificação dos compostos foi possível verificar que não ocorrem compostos que pudessem representar risco para a saúde humana.

Da análise de todos os dados foi possível concluir que a QAI nos locais estudados, à data deste estudo e com os trabalhos que decorriam na altura em que as amostragens se realizaram, se encontra conforme com as normas estabelecidas, sugerindo não representar um risco para a saúde dos ocupantes destes espaços.

A realização deste tipo de trabalhos é importante para assegurar que a QAI dos espaços utilizados diariamente se mantém saudáveis para que os seus ocupantes possam trabalhar/estudar sem preocupações ao nível da sua saúde, nomeadamente em termos de doenças cardio-respiratórias.

12. Perspetivas futuras

Como continuação deste trabalho, é proposto o registo de todas as experiências que estejam a decorrer no espaço laboratorial para que seja possível determinar com mais certezas de onde provêm os iões e os VOCs encontrados nas partículas. É necessário arranjar uma possibilidade de recolher as amostras de dia durante a ocupação do espaço, que neste trabalho não foi possível devido ao ruído da bomba de vácuo, sendo indispensável contornar este problema.

A avaliação da QAI pode ainda ser estendida a outras zonas do edifício (outros laboratórios e gabinetes) para averiguar se representam risco para a saúde dos seus ocupantes, com o estudo de todos os parâmetros presentes na lei (Decreto-Lei 102/2013), com particular atenção para o carbono (CO₂) que é um dos principais poluentes devido à sua produção ocorrer pelos ocupantes e ainda de outras fontes, como a queima de combustíveis fósseis, devido à proximidade da FCUL ao tráfego automóvel.

Parece ainda ser importante realizar estudos da QAI noutros edifícios de Ciências, edifícios com ocupações diferentes, nomeadamente escritórios/gabinetes, onde os trabalhadores passem muitas horas no mesmo local para garantir que o ambiente de trabalho é seguro. A monitorização dos parâmetros que afetam diretamente a QAI é muito importante, pois através da sua análise permite a implementação de uma metodologia de tratamento do ar ou melhorar a já existente, tendo esta que ser adequada ao espaço em questão, bem como ao trabalho lá desenvolvido.

13. Referências Bibliográficas

- [1] Gonçalves, J. - **Difusão de Compostos Orgânicos Voláteis em Materiais de Construção. Influência da microestrutura** (2009), Tese de mestrado em Física dos materiais avançados, Universidade do Minho.
- [2] WHO– **WHO Guidelines for indoor air quality: selected pollutants** (2010), World Health Organization, Copenhagen, Denmark.
- [3] US-EPA -**Indoor air quality tools for schools** (2009), Reference Guide, publicação de United States Environmental Protection Agency.
- [4] Costa, C. - **Estudo da Qualidade do Ar Interior num edifício departamental da UC** (2011), Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [5] Decreto-Lei n.º 79/2006, D.R n.º 67/2006, Série I-A de abril de 2006 - **Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios**, pp. 2416-2468.
- [6] Decreto-Lei n.º 118/2013, D.R n.º 159/2012, Série I de Agosto de 2013 – **Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Habitação e o Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Comércio e Serviços**, pp. 4988-5005.
- [7] Ruckerl, R.; Phipps, R.P.; Schneider, A.; Frampton, M.; Cyrus, J.; Oberdorster, G.; Wichmann, H.E.; Peters, A. - **Ultrafine particles and platelet activation in patients with coronary heart disease – results from a prospective panel study** (2007), Particle and Fibre Toxicology.
- [8] Xiong,J.; Wang, L.; Bai, Y.; Zhang, Y.– **Measuring the characteristic parameters of VOC emission from paints** (2013), Building and Environment 66, pp. 65-71
- [9] Seinfeld, J. H; Pandis, S. N - **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change** (2016), 3ª edição, John Wiley & Sons: New York, cap. 8.
- [10] APA -**Qualidade do Ar em Espaços Interiores, Um Guia técnico** (2010), Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora.
- [11] Imagem adaptada de www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics
- [12] Manahan, S.E - **Fundamentals of Environment Chemistry** (1993), Lewis Publishers, USA.
- [13] Adaptado de William H. Brune - **“Where do cloud condensation nuclei(CCN) come from?”, www.e-education.psu.edu/meteo300/mode/671.**
- [14] Mészáros E. - **Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry** (1999), Akadémiai Kiado.
- [15] WHO - **Health effects of Particulate Matter** (2013), World Health Organization, Copenhagen, Denmark.

- [16] Pereira, L. - **Contribuição dos aerossóis para os processos físico-químicos da atmosfera** (2008), Tese de doutoramento em Química Analítica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- [17] Alves, C. - **Química entre a microcamada superficial oceânica e os aerossóis** (2014), Química Nova, vol. 37, n.º 8, pp. 1382-1400.
- [18] Kocak, M.; Mihalopoulos, N.; Kubilay, N. - **Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean** (2007), Atmospheric Environment, 41, pp. 7351-7368.
- [19] Pérez, N.; Querol, X.; Rey, J.; Reche, C.; Cortés, J.; Alastuey, A. - **Impact of harbour emissions on ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in Barcelona (Spain): evidences of secondary aerosol formation within the urban area** (2016), Science of the Total Environment, 571, pp. 237-250.
- [20] Gong, L.; Lewicki, R. - **Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime** (2013), Atmospheric Environment, vol. 77, pp. 893-900.
- [21] APA - **Qualidade do Ar em Espaços Interiores - Um Guia Técnico** (2009), Agência Portuguesa do Ambiente.
- [22] Chair, R.; Rajagopalan, S. - **Particulate matter air pollution and cardiovascular disease- An update to the scientific statement from the American Heart Association** (2010), AHA Scientific Statement, 121, pp. 2331-2378.
- [23] Imagem adaptada de Lima, M. - **XII Simpósio do ISMAI Segurança e Higiene e Saúde no trabalho** (2008), Maia, Portugal.
- [24] Steinemann, A.; Wargocki, P.; Rismanchi, B. - **Ten questions concerning buildings and indoor air quality** (2017), Building and Environment, 112, pp. 351-358.
- [25] Barbosa, A. - **Avaliação da qualidade do ar em edifícios do ISEP** (2012), Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [26] Government of the Hong Kong: Special Administrative Region Indoor Air Quality Management Group - **Guidance notes for the management of indoor air quality in offices and public space** (2003).
- [27] Singh, A.; Syal, M.; Grady, S.; Korkmaz, S. - **Effects of green buildings on employee health and productivity** (2010), American Journal of Public Health 100, n.º 9, pp. 1665-1668.
- [28] Gomes, J.; Esteves, H. - **Deriving an indoor environmental index for Portuguese office buildings** (2016), Technologies, 4, 40.
- [29] Decreto-Lei n.º 78/2006, D.R. n.º 67/2006, Série I-A de 4 de Abril - **Sistema nacional de certificação energética e da qualidade interior nos edifícios**, pp. 2411-2415.

- [30] Decreto-Lei n.º 79/2006, D.R. n.º 67/2006, Série I-A de 4 de Abril – **Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios**, pp. 2416-2468.
- [31] APA - **Metodologia de avaliação da qualidade do ar interior em edifícios de comércio e serviços no âmbito da portaria 353-A/2013** (2015), Agência Portuguesa do Ambiente.
- [32] Nota técnica NT-SCE-02 - Metodologia para auditorias periódicas de QAI em edifícios de serviços existentes no âmbito do RSECE (2009), Certificação Energética e Ar interior.
- [33] Decreto-Lei n.º 102/2010, D.R. n.º 186, Série I de 23 de Setembro - **Regime da Avaliação e Gestão da Qualidade do Ar Ambiente**, pp. 4177-4205.
- [34] Malaguti, A.; Mircea, M.; Torretta, T. - **Chemical composition of fine and coarse aerosol particle in the central Mediterranean area during dust and non-dust condition** (2015), Aerosol and Air Quality Research, 15, pp. 410-425.
- [35] Decreto-Lei n.º 118/2013, D.R. n.º 159, Série I de 20 de Agosto - **Sistema de Certificação Energética dos Edifícios**, pp. 4988-5005.
- [36] Portaria n.º353-A/2013, D.R. n.º 235/2013, 1º Suplemento, Série I de 4 de Dezembro - **Estabelece os valores mínimos de caudal de ar novo por espaço, bem como os limiares de proteção e as condições de referência para os poluentes do ar interior dos edifícios de comércio e serviços novos**, pp. 6644-(2)- 6644-(9).
- [37] Decreto-Lei n.º 80/2006, DR n.º 67/2006, Série I-A de 4 de Abril de 2006 - **Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios (RCCTE)**, pp. 2468-2513.
- [38] D. A. Skoog, H. J. Holler, and S. R. Crouch - **Principles of Instrumental Analysis** (2007), 6ª edição, Belmont: Thomson & Brooks/Cole.
- [39] D. C. Harris - **Quantitative Chemical Analysis** (2003), 6ª edição, W. H. Freeman, New York.
- [40] S. Mitra - **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry** (2003). John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- [41] Jackson, Peter E. - **Ion Chromatography in Environmental Analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry** (2000), pp. 2779-2801, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [42] Small, H. - **Modern Analytical Chemistry, Ion Chromatography** (1990), Plenum Press, New York and London.
- [43] Dionex - **IP20 Isocratic Pump Operator's Manual** (1996). Dionex Corporation.
- [44] Haddal, P.R.; Jackson, P.E – **Ion Chromatography- principles and applications** (1990), Journal of Chromatography Library, 46.
- [45] Dionex - **CD20 Chromatography Organizer Operator's Manual** (1993), Dionex Corporation.
- [46] Metrohm - **O que significa supressão em cromatografia de iões?** – site www.metrohm.com

- [47] C. F. Poole - **Gas Chromatography** (2012), 1ª edição, Elsevier Inc., USA.
- [48] H.-J. Hübschmann - **Fundamentals in Handbook of GC/MS** (2008), 1ª edição, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [49] IPQ, Guia/IEC 99 - **VIM- Vocabulário Internacional de Metrologia** (2012), 3ª edição (ISBN 972-763-00-6).
- [50] Relacre, Guia Relacre n.º 13 - **Validação de Métodos Internos de Ensaios em Análise Química** (2000). (ISBN: 972-8574-02-9).
- [51] NATA, Technical, Note # 17- **Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods** (2012), www.nata.asn.au.
- [52] Guia IPAC, OG002 - **Guia para acreditação de laboratórios químicos** (2005).
- [53] Guia IPAC OGC007 - **Guia para a quantificação de incerteza de ensaios químicos** (2007).
- [54] International Organization for Standardization “**Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**” (1995), Geneva.
- [55] Silva, R.B. - **Qualidade em Análise Química**- Aulas do Mestrado em Química, Ano Letivo 2015/2016, FCUL.
- [56] Imagem retirada de www.universoprojecto.wordpress.com.
- [57] Silva, R.B. - **Modelação do desempenho de métodos analíticos complexos** (2004), Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- [58] Ferreira, A.F. - **Análise de aerossóis urbanos** (2005), Estágio da Licenciatura em Química, FCUL.
- [59] Portela, P. - **Estudo atmosférico em Lisboa: análise de aerossóis e medições de ozono**, (2006), Estágio da Licenciatura em Química, FCUL.
- [60] Almeida, A.R.P. - **Análise de aerossóis urbanos e gases precursores de aerossóis**, (2008) Projeto da Licenciatura em Química, FCUL.
- [61] Ferreira, A.F. - **Exposição Atmosférica** (2008), Tese de Mestrado em Química, FCUL.
- [62] Arias, A.; Silva, R.J.N.B.; Camões, M.F.G.F.C.; Oliveira, C.; - **Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols** (2013), Talanta 104, pp.10-16.
- [63] Franzi, B.T – **Estágio laboratorial de mestrado inserido na cooperação entre o IBILCE e a FCUL**, (2015), Março-Maio, Lisboa.

- [64] Silva, R. B. - **Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: A tutorial** (2016), Talanta 148, pp.177-190.
- [65] Almeida, S.M.; Freitas, M.C.; Repolho, C.; Dionísio, I.; Dung, H.M.; Pio, C.A.; Alves, C.; Caseiro, A.; Pacheco, A.M.G. - **Evaluating children exposure to air pollutants for epidemiological study** (2009), Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 280, n.º2, pp. 405-409.
- [66] Custódio, D.; Pinho, I.; Cerqueira, M.; Nunes, T.; Pio, C.- **Indoor and outdoor suspended particulate matter and associated carbonaceous species at residential homes in northwestern Portugal** (2014), Science of the Total Environment, n.º 473-474, pp. 72-76.

14. Anexos

Anexo A - Curvas de calibração para os cátions

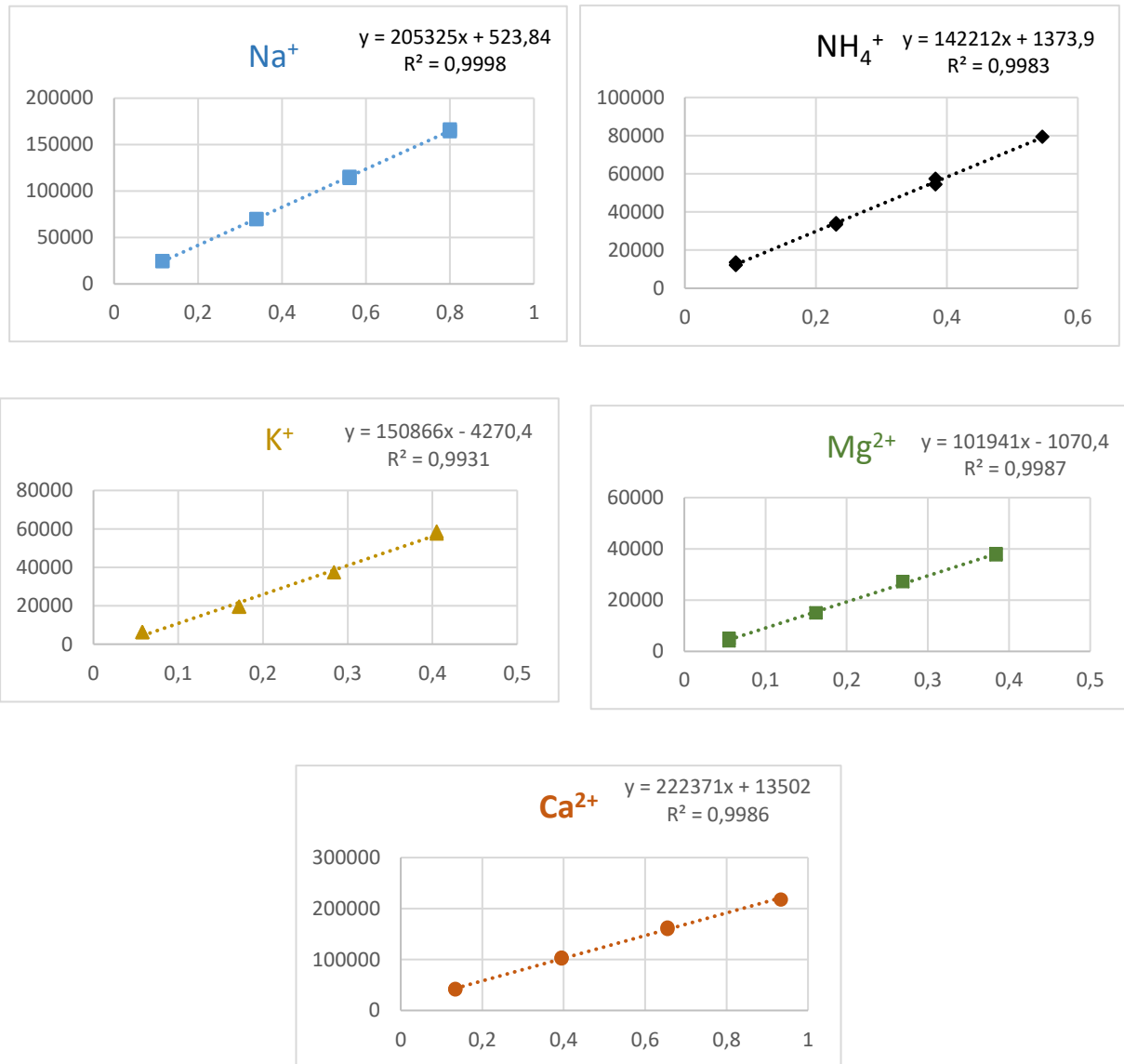


Figura A.1 - Exemplos de curvas de calibração para os cátions propostos para estudo.

Anexo A - Curvas de calibração para os aniões

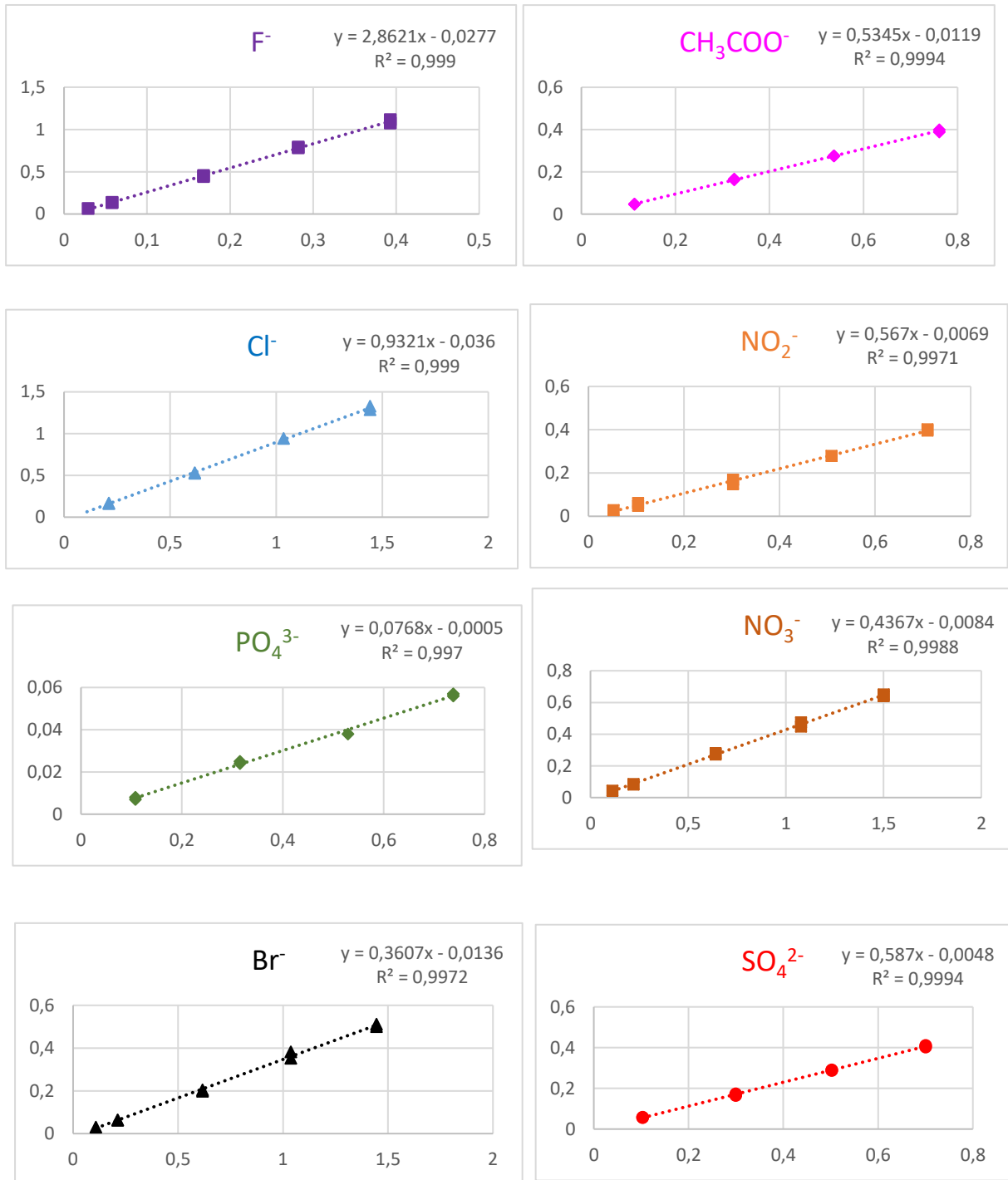


Figura A.2 - Exemplos de curvas de calibração para os aniões propostos para estudo.

Anexo B - Valores obtidos nas amostras do laboratório A para os cátions e aniões

Tabela B.1 – Valores das concentrações (ng/m³) de cada cátion com a respetiva incerteza associada ($k = 2$, n.c ~ 95%) para as amostras do Lab. A (N.Q. – Não quantificável)

| Ião | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 |
|------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Na ⁺ | PM _{10-2,5} | 391±117 | 130±39 | 1566±470 | 253±76 | 150±45 | 252±76 | 443±133 |
| | PM _{2,5} | 303±91 | 165±49 | 1029±309 | 308±92 | 291±87 | 384±115 | 206±62 |
| NH ₄ ⁺ | PM _{10-2,5} | N.Q. | 104±31 | 32±9 | N.Q. | N.Q. | 117±35 | 113±34 |
| | PM _{2,5} | 213±64 | 132±40 | 112±34 | 330±99 | 492±148 | 617±185 | 333±100 |
| K ⁺ | PM _{10-2,5} | N.Q. | 160±48 | 59±18 | N.Q. | N.Q. | 211±63 | 69±21 |
| | PM _{2,5} | 87±26 | 197±59 | N.Q. | 183±55 | 329±99 | N.Q. | 223±67 |
| Mg ²⁺ | PM _{10-2,5} | 39±12 | N.Q. | 154±46 | 30±9 | N.Q. | N.Q. | 46±14 |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | 60±18 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 36±11 |
| Ca ²⁺ | PM _{10-2,5} | 71±21 | 605±181 | 151±45 | 98±29 | 169±51 | 828±248 | 294±88 |
| | PM _{2,5} | 172±52 | 236±71 | 165±49 | 176±53 | 327±98 | 759±228 | 261±78 |

Tabela B.2 – Valores das concentrações (ng/m³) de cada anião e a respetiva incerteza associada ($k = 2$, n.c ~ 95%) para as amostras do Lab. A (N.Q. – Não quantificável)

| Ião | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 |
|-------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Cl ⁻ | PM _{10-2,5} | 494±148 | 133± 40 | 3143± 943 | 405± 122 | 95± 29 | 323± 97 | 276± 83 |
| | PM _{2,5} | 277±83 | 337± 101 | 2007± 602 | 250± 75 | 246± 74 | 454± 136 | 162± 49 |
| NO ₂ ⁻ | PM _{10-2,5} | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| NO ₃ ⁻ | PM _{10-2,5} | 556± 167 | 460± 138 | 270± 81 | 331± 99 | 492± 148 | 880± 264 | 631± 189 |
| | PM _{2,5} | 727± 218 | 353± 106 | 235± 71 | 381± 114 | 764± 229 | 5262± 1579 | 372± 112 |
| PO ₄ ³⁻ | PM _{10-2,5} | 137± 41 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 119± 36 | 323± 97 | 139± 42 |
| | PM _{2,5} | 624± 187 | 1301± 390 | 108± 32 | 199± 60 | 690± 207 | 2113± 634 | 349± 105 |
| SO ₄ ²⁻ | PM _{10-2,5} | 262±78 | 471± 141 | 415± 124 | 168± 50 | 177± 53 | 639± 192 | 898± 269 |
| | PM _{2,5} | 1607± 482 | 332± 100 | 709± 213 | 1043± 313 | 1259± 378 | 1659± 498 | 1537± 461 |

Anexo B- Valores obtidos nas amostras do laboratório B para os cátions e aniões

Tabela B.3 – Valores das concentrações (ng/m³) de cada cátion e a respetiva incerteza associada ($k = 2$, n.c ~ 95%) para as amostras do Lab. B (N.Q. – Não quantificável)

| Ião | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 |
|------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Na ⁺ | PM _{10-2,5} | 205±62 | 54±16 | 146±44 | 420±128 | 197±60 | 269±82 | 486±148 | 527±161 |
| | PM _{2,5} | 131±40 | 87±26 | 197±60 | 516±157 | 177±54 | 324±99 | 404±123 | 226±69 |
| NH ⁴⁺ | PM _{10-2,5} | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| | PM _{2,5} | 58±18 | 261±80 | 155±47 | 149±45 | 89±27 | 115±35 | 338±103 | 395±120 |
| K ⁺ | PM _{10-2,5} | 21±6 | 23±7 | 27±8 | 43±13 | 35±11 | 46±14 | 82±25 | 47±14 |
| | PM _{2,5} | 75±23 | 221±67 | 145±44 | 174±53 | 97±29 | 194±59 | 122±37 | 110±33 |
| Mg ²⁺ | PM _{10-2,5} | 22±7 | N.Q. | 17±5 | 63±19 | 30±9 | 37±11 | 55±17 | 59±18 |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 83±25 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| Ca ²⁺ | PM _{10-2,5} | 78±24 | 57±17 | 146±44 | 322±98 | 213±65 | 59±18 | 428±131 | 471±143 |
| | PM _{2,5} | 4±1 | 100±30 | 165±50 | N.Q. | 167±51 | 210±64 | 172±53 | 192±58 |

Tabela B.4 – Valores das concentrações (ng/m³) de cada anião e a respetiva incerteza associada ($k = 2$, n.c ~ 95%) para as amostras do Lab. B (N.Q. – Não quantificável)

| Ião | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 |
|-------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Cl ⁻ | PM _{10-2,5} | 363±111 | N.Q. | 169± 51 | 1021± 311 | 395± 120 | 536± 163 | 742± 226 | 628± 191 |
| | PM _{2,5} | 208±63 | 151± 46 | 236± 72 | 1685± 513 | 414± 126 | 364± 111 | 399± 121 | 250± 76 |
| NO ₂ ⁻ | PM _{10-2,5} | - | N.Q. | - | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 37± 11 |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | 28± 9 | N.Q. | 48± 14 | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| NO ₃ ⁻ | PM _{10-2,5} | N.Q. | 118± 36 | 274± 84 | N.Q. | N.Q. | 275± 84 | 741± 226 | 697± 212 |
| | PM _{2,5} | 191± 58 | 257± 78 | 1006± 306 | 258± 79 | 595± 181 | 283± 86 | 1765± 538 | 467± 142 |
| PO ₄ ³⁻ | PM _{10-2,5} | 26± 8 | - | 504± 153 | 257± 78 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | N.Q. |
| | PM _{2,5} | N.Q. | N.Q. | 635± 193 | 249± 76 | N.Q. | N.Q. | N.Q. | 482± 147 |
| SO ₄ ²⁻ | PM _{10-2,5} | 98±30 | N.Q. | 89± 27 | 117± 36 | 58± 18 | 70± 21 | 295± 90 | 420± 128 |
| | PM _{2,5} | 439±134 | 1039± 317 | 677± 206 | 504± 154 | 439± 134 | 625± 190 | 1563± 476 | 2468± 752 |

Anexo C- Tabelas dos VOCs

Tabela C.1 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no Corredor.

| Compostos* ³ | t _R * ¹ (min) | Amostras (%* ²) | | | | | |
|---|-------------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2-Hexadeceno | 7,82 | | 1,63 | | | 1,57 | |
| 5,9,9-Trimetiltriciclo [7.2.2.0] (1,6)] trideca-6-en-11-ona | 8,16 | | | | | 1,81 | |
| Óxido de (4-hidroxifenil) metilfenilfosfina | 8,16 | | | | 1,22 | | |
| Jasmonato de metilo | 8,28 | 0,78 | 0,89 | 0,93 | 0,88 | 1,03 | 1,13 |
| 10-Nonadecanona | 9,54 | | 1,66 | | | | |
| Éster bis (2-metilpropil) do ácido 1,2-benzenodicarboxílico | 9,56 | 1,30 | 1,36 | | | 1,19 | 1,10 |
| Pentadecanotiol | 9,63 | | | 1,08 | | | |
| 7,9-Ditert-butil-1-oxaspiro [4.5] deca-6,9-dieno-2,8-diona | 9,89 | 1,59 | 1,96 | 1,98 | | 1,92 | 1,63 |
| Ftalato de dibutilo | 10,08 | 2,10 | 1,83 | 1,20 | 1,49 | 1,89 | 1,60 |
| Octadecanol | 10,33 | | 1,56 | | | | |
| Nonadecanonitrilo | 10,78 | | | 0,72 | | | |
| 9-Octadecenamida | 11,07 | | 1,94 | 1,97 | | 1,51 | |
| Hexadecanamida | 11,15 | | 2,01 | 4,20 | 3,39 | 3,67 | |
| 1-Docosano | 11,18 | | 1,71 | | 0,91 | | |
| Tetracosano | 12,13 | | | | 2,27 | | |
| Ciclotetracosano | 12,18 | | | | 1,17 | | |
| Éster de diisooctílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, | 12,93 | | | | 1,62 | 1,82 | |
| 2,6,10,15,19,23-Hexametilo-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaeno | 14,56 | | | 1,85 | 1,97 | | |
| 2,6,10,14,18-Pentametilo-2,6,10,14,18-eicosapentaeno- | 14,57 | 2,14 | | | | | |

*¹ Tempo de retenção.

*² Percentagem relativa à fração volátil do GC-MS

*³ A nomenclatura usada nesta tabela não é a da IUPAC.

Anexo C- Tabelas dos VOCs (continuação)

Tabela C.2 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no Laboratório A.

| Compostos* ³ | t _R * ¹ (min) | Amostras (%* ²) | | | | | | |
|--|--|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Tetradecano | 6,49 | 0,38 | - | - | - | 0,21 | - | - |
| 2,6-Bis (1,1-dimetiletil) -2,5-ciclo-hexadieno-1,4-diona, | 7,10 | - | - | - | - | 0,31 | - | - |
| 2,6-Ditert-butil-ciclo-hexa-2,5-dieno-1,4-diona | 7,18 | - | - | - | - | - | - | 0,17 |
| Pentadecano | 7,19 | 0,26 | - | - | - | 0,13 | - | - |
| 2,4-Bis (1,1-dimetiletil) -fenol, | 7,38 | - | - | 0,64 | - | 0,30 | - | 0,75 |
| 1-Hexadeceno | 7,82 | - | - | 1,65 | - | 0,99 | 1,65 | 1,27 |
| Hexadecano | 7,86 | - | - | - | - | 0,40 | - | 0,53 |
| 6,12-Epoxi-11beta-eudesma-4,6-dien-3-ona | 8,15 | - | - | - | - | - | 2,03 | - |
| Óxido de (4-hidroxifenil) metilfenilfosfina | 8,16 | - | - | - | - | 1,48 | - | - |
| 2,3-Dimetoxi-1-fenil-5,5-dimetilciclopenteno | 8,16 | - | - | 2,08 | - | - | - | - |
| Jasmonato de metilo | 8,28 | 0,97 | - | - | 0,61 | 0,55 | 0,68 | - |
| 8-Pentadecanona | 8,35 | - | 0,39 | 0,41 | - | 0,28 | - | 0,38 |
| 1-Tetradecanol | 8,47 | - | - | - | - | - | - | 9,02 |
| 1-Octadeceno | 8,89 | - | - | 0,35 | - | - | - | 2,80 |
| Octadecano | 9,09 | - | - | 0,80 | - | 0,66 | - | 0,68 |
| 10-Nonadecanona | 9,54 | - | - | - | - | 0,87 | - | - |
| 3-Metil-2(trimetilsilil) tiofeno | 9,55 | - | 1,09 | - | - | - | - | - |
| Éster bis (2-metilpropil) do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, | 9,56 | 1,28 | 0,73 | - | - | - | - | - |
| 2-Nonadeceno | 9,63 | - | - | 1,43 | 0,71 | 0,98 | - | 0,99 |
| Heptadecanenitrilo | 9,70 | - | - | 0,62 | - | - | - | - |
| 7,9-Ditert-butil-1-oxaspiro [4,5] deca-6,9-dieno-2,8-diona | 9,89 | 3,10 | 2,61 | 2,38 | 1,85 | 1,29 | 2,22 | 3,00 |
| Ftalato de dibutilo | 10,08 | - | - | - | 1,14 | 1,25 | 1,58 | - |
| Éster dibutilico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico | 10,09 | - | - | 1,64 | - | - | - | - |
| Cicloecosano | 10,17 | - | - | - | - | 1,93 | - | 2,27 |
| Eicosano | 10,2 | - | - | - | - | 0,63 | - | - |
| Acetato de 1-Heptadecanoilo, | 10,33 | - | - | - | - | - | - | 6,82 |
| Octadecenamida | 11,08 | - | - | 2,00 | - | - | - | - |
| Docosano | 11,18 | - | - | - | - | 1,02 | - | 2,41 |
| 1-Octadeceno | 11,25 | - | - | - | 0,72 | 1,09 | - | - |
| Tricosano | 11,68 | - | - | - | - | 0,86 | - | - |
| Tetracosano | 12,134 | - | - | - | 2,13 | 2,42 | - | - |
| Ciclotetracosano | 12,18 | - | - | - | - | 1,20 | - | - |
| Pentacosano | 12,60 | - | - | - | - | 1,44 | - | - |
| Éster de diisooctílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, | 12,93 | - | 2,41 | 1,96 | 1,74 | 1,38 | 1,47 | - |

| | | |
|---|-------|------|
| Hexacosano | 13,10 | 1,62 |
| 1-Cloro-heptacosano | 13,64 | 2,69 |
| Octacosano | 14,25 | 1,67 |
| 2,6,10,15,19,23-Hexametilo- 2,6,10,14,18,22- tetracosahexaeno | 14,58 | 2,42 |
| Nonacosano | 14,96 | 2,82 |

*¹ Tempo de retenção.

*² Percentagem relativa à fração volátil do GC-MS

*³ A nomenclatura usada nesta tabela não é a da IUPAC.

Anexo C- Tabelas dos VOCs (continuação)

Tabela C.3 - VOCs identificados nas amostras recolhidas no Laboratório B.

| Composto* ³ | t _R * ¹ (min) | Amostras (%* ²) | | | | | | | |
|---|--|-----------------------------|-------|------|------|---|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1-Tetradeceno | 6,44 | | 0,22 | | 0,24 | | | 0,18 | |
| Tetradecano | 6,49 | | 0,22 | | 0,24 | | | 0,20 | |
| Ciclopropano | 7,03 | | 0,18 | | | | | | |
| 2,6-Ditert-butil-4-hidroxi- 4-metilciclo-hexa-2,5- dien-1-ona | 7,06 | | 0,20 | | | | | | |
| 2,6-Bis (1,1-dimetil-etil)- 2,5-Ciclo-hexadieno-1,4- diona | 7,09 | | 0,45 | | | | | 0,44 | 0,45 |
| Pentadecano | 7,19 | | 0,18 | | | | | | |
| 2,4-Bis (1,1-dimetil-etil)- fenol | 7,32 | | 0,35 | 0,41 | | | | 0,35 | 0,55 |
| 1-Hexadeceno | 7,82 | | 1,58 | 1,32 | 1,56 | | | 1,32 | |
| Hexadecano | 7,86 | | 0,54 | | | | | 0,50 | |
| 1-Deoxi-8-epiivangustin | 8,15 | | | | | | 2,07 | | |
| 6,12-Epoxi-11-beta- eudesma-4,6-dien-3-ona | 8,16 | 1,73 | | | | | | | |
| Óxido de (4-hidroxifenil) metilfenilfosfina | 8,16 | | 2,08 | 1,81 | 1,99 | | | 1,76 | |
| 8-Pentadecanona | 8,35 | | | 0,38 | | | | 0,38 | |
| Acrilato de dodecilo | 8,46 | | 10,18 | | | | | | |
| Heptadecano | 8,49 | | | | | | | 0,26 | |
| 1-Octadeceno | 9,05 | | 3,25 | | | | | 2,99 | |
| Octadecano | 9,09 | | | | | | | 0,73 | |
| 3-Metil-2(trimetilsilil) tiofeno | 9,54 | | 1,47 | | | | | | |
| 10-Nonadecanona | 9,54 | | | | | | | 1,51 | |
| 2-Nonadeceno | 9,63 | | 1,25 | 1,24 | | | | 1,12 | |
| 7,9-Ditert-butil-1- oxaspiro [4,5] deca-6,9- dieno-2,8-diona | 9,89 | 1,94 | | 2,07 | 1,97 | | 1,97 | 2,66 | 2,19 |
| 1-Nonadeceno | 9,94 | | 0,21 | | | | | | |
| 3-Eicoseno | 10,01 | | | | 0,81 | | | | |
| Ftalato de dibutilo | 10,08 | | | | 1,71 | | 1,72 | | |
| Cicloicosano | 10,17 | | 2,40 | | | | | 2,91 | |
| Ácido propanoico | 10,32 | | | | | | | 7,53 | |
| Tetradecil oxirano | 10,33 | | | 1,48 | | | | | |
| Octadecanal | 10,33 | | | | | | | | 1,35 |
| 9-Octadecenamida | 11,07 | 2,15 | | | | | | | 2,04 |
| Hexadecanamida | 11,18 | | 2,89 | | | | | | |
| 1-Docoseno | 11,18 | | | | | | | 2,53 | |
| Tetracosano | 12,11 | | 2,21 | | | | | | 1,22 |
| Pentacosano | 12,60 | | | | | | 0,97 | | |
| Hexadecano | 12,63 | | 1,69 | | | | | | |
| Metil-docoseno | 12,83 | | 0,46 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|--|-------|------|------|------|------|------|------|
| Éster de diisooctílico do Ácido 1,2- benzenodicarboxílico | 12,92 | 4,35 | 2,90 | 2,94 | 3,52 | 2,95 | 1,47 |
| 1-Hexacosano | 13,09 | | 1,10 | 1,37 | | 1,58 | 1,03 |
| 1-Cloro-heptacosano | 13,64 | | | | | 1,36 | |
| 9-Heptacosano | 13,65 | | | | | | 0,78 |
| 2,6,10,15,19,23- Hexametil- 2,6,10,14,18,22- tetracosahexaeno | 14,56 | | | | | | 1,45 |
| Triacotano | 16,76 | | | | | 1,74 | |

*¹ Tempo de retenção.

*² Percentagem relativa à fração volátil do GC-MS

*³ A nomenclatura usada nesta tabela não é a da IUPAC.