

**Ciências
ULisboa**



Monitorização da Qualidade do Ar

Cristina R. Oliveira

cmoliveira@fc.ul.pt

Grupo de Química Electroanalítica e Ambiental
Departamento de Química e Bioquímica

Análise Química Ambiental – Mestrado de Química

Conteúdos

- Ar exterior e interior
- A atmosfera
- Poluição atmosférica
- Aerossóis atmosféricos
- Avaliação da qualidade do ar
- Rede de Monitorização da Qualidade do Ar
- Aerossóis marinhos – Estudos realizados
- Aerossóis urbanos – Estudos realizados
- Aplicações da metrologia à avaliação da qualidade do ar
- Qualidade do ar interior
- Exemplos de estudos realizados

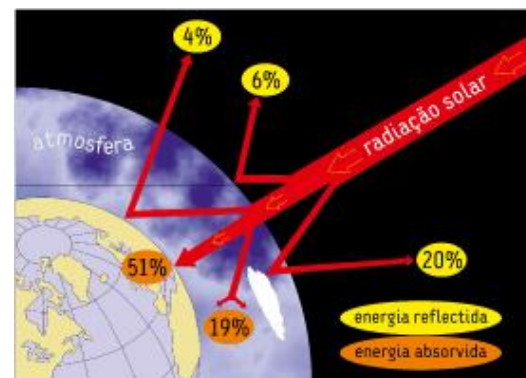
A Atmosfera

- **A atmosfera terrestre** é uma camada de gases que cercam o planeta Terra e o protegem do ambiente hostil do espaço exterior.



- Esta mistura de gases é conhecida como **ar**. A atmosfera protege a vida na Terra absorvendo radiação UV solar e reduzindo temperaturas extremas entre o dia e a noite.

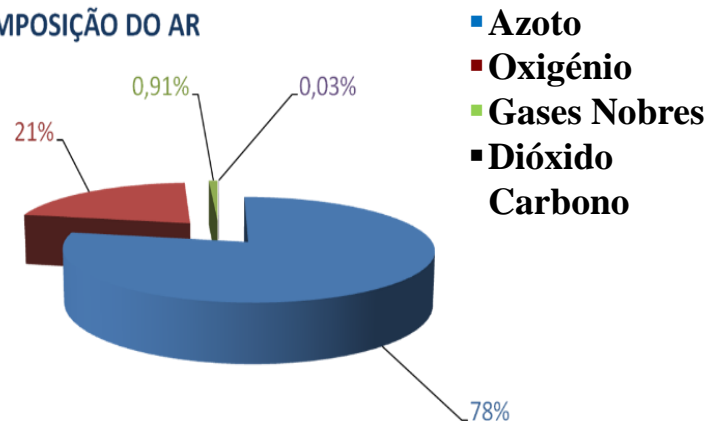
- A sua temperatura média é de 15 °C.



A Atmosfera

- Constituição de uma atmosfera limpa:

COMPOSIÇÃO DO AR



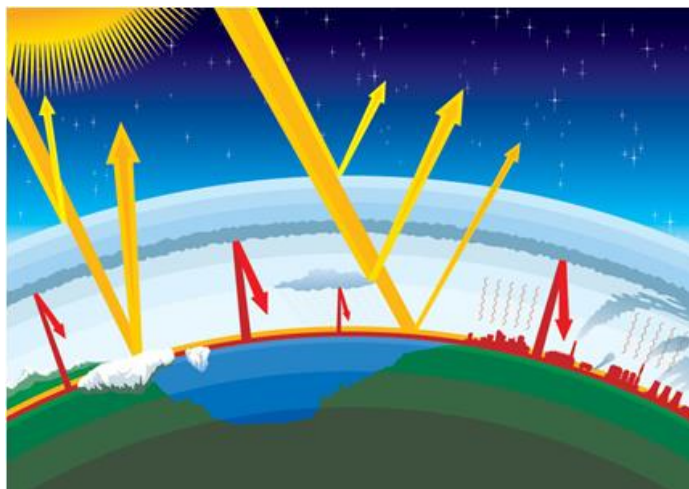
o restante são quantidades vestigiais de outros gases (CH_4 , NO_x , CO , H_2 , SO_2 e O_3), vapor de água, poeiras e microorganismos.

- É a fonte de dióxido de carbono para a fotossíntese das plantas e de oxigénio para a respiração.

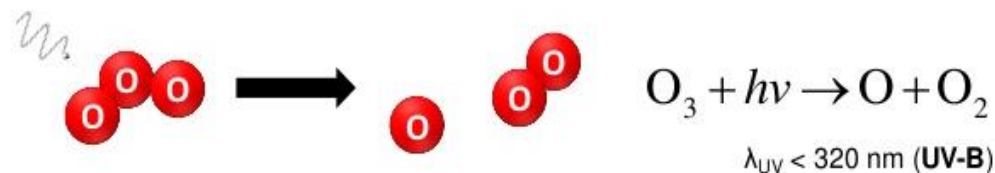


A Atmosfera

- Gases como o O_3 e o CO_2 são componentes secundários da atmosfera que têm um efeito importante na absorção da radiação.
- O O_3 nas camadas superiores da atmosfera filtra a radiação UV perigosa para os organismos vivos. Na troposfera é um poluente. É tóxico para os animais e plantas e também danifica materiais devido às suas propriedades oxidantes.



Fotodissociação das moléculas de ozono, O_3 , por absorção de radiação UV.

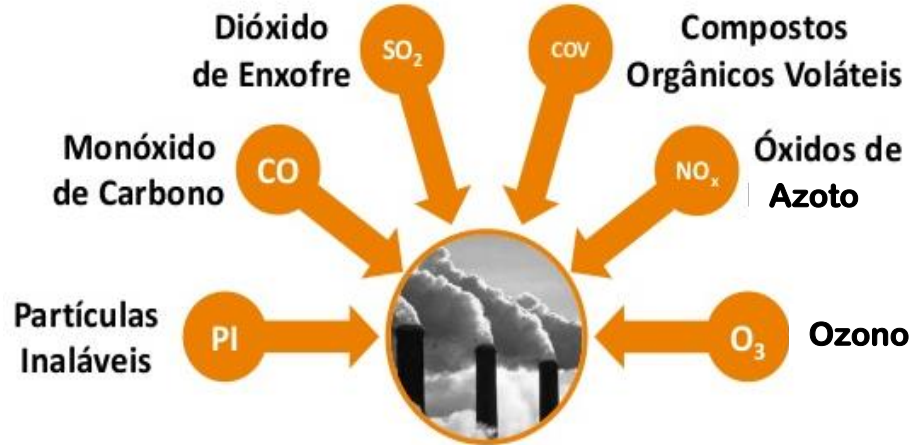
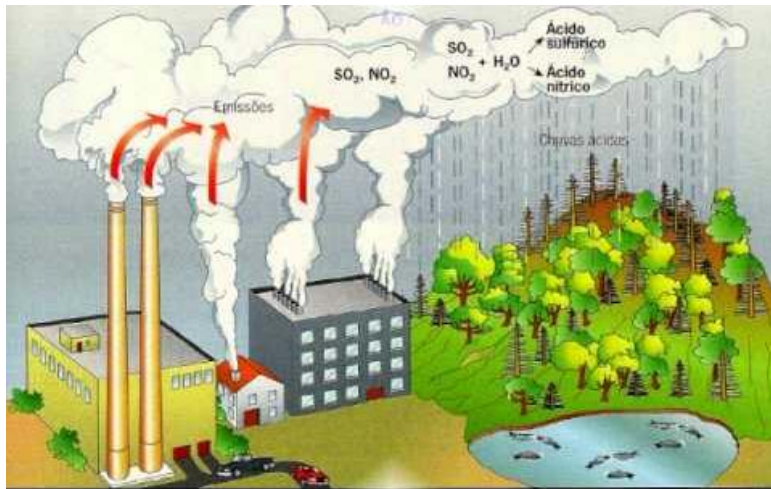


Existe ainda uma outra reação (bastante mais lenta), em que o ozônio reage com o oxigênio atômico originando duas moléculas de dióxigênio.



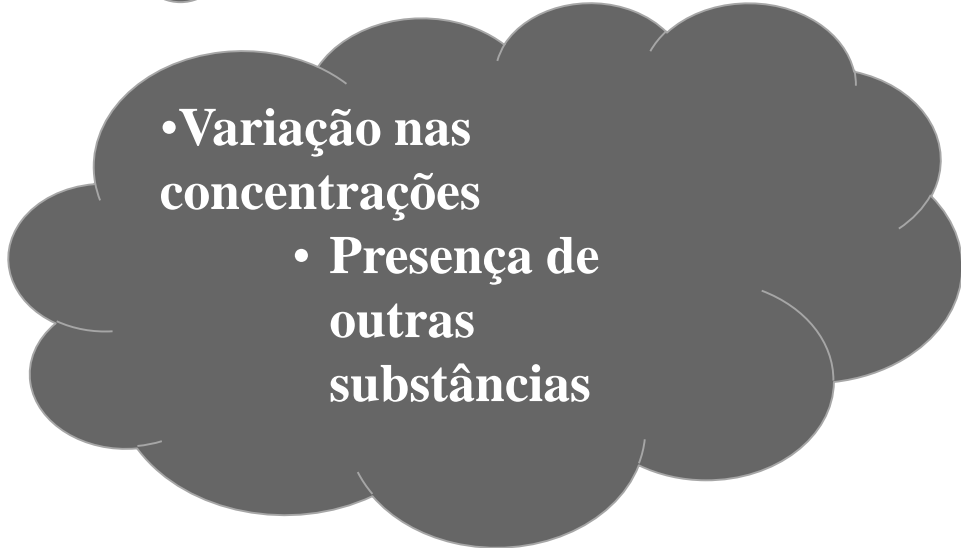
A Atmosfera

- A composição da atmosfera terrestre tem vindo a ser alterada em consequência das actividades humanas e algumas destas mudanças são prejudiciais à saúde do homem e aos ecossistemas, constituindo o que se designa por **poluição atmosférica**, por ex: *chuvas ácidas, smog fotoquímico e gases com efeito de estufa*.



Poluição Atmosférica

- **Poluição atmosférica** pode existir na forma de gases, líquidos ou sólidos.

- 
- **Variação nas concentrações**
 - **Presença de outras substâncias**

Poluição Atmosférica

Poluentes atmosféricos são geralmente classificados em :

- **Gases poluentes** - óxidos de enxofre (SO_2 , SO_3), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO, NO_2 , NO_x), amoníaco (NH_3), compostos orgânicos (HC, COV, PAH)
- **Odores** - alguns cheiros são conhecidos por serem causados por agentes químicos específicos, tais como (H_2S), sulfureto de carbono (CS_2) e mercaptanos (R-SH , $\text{S R}_1 \text{ R}_2$), outros são difíceis de definir quimicamente.
- **Partículas em suspensão** - partículas suspensas no ar incluem partículas totais em suspensão (TSP), material particulado PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, partículas finas e ultrafinas, poeiras, cinzas, etc.

AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Aerossóis Atmosféricos

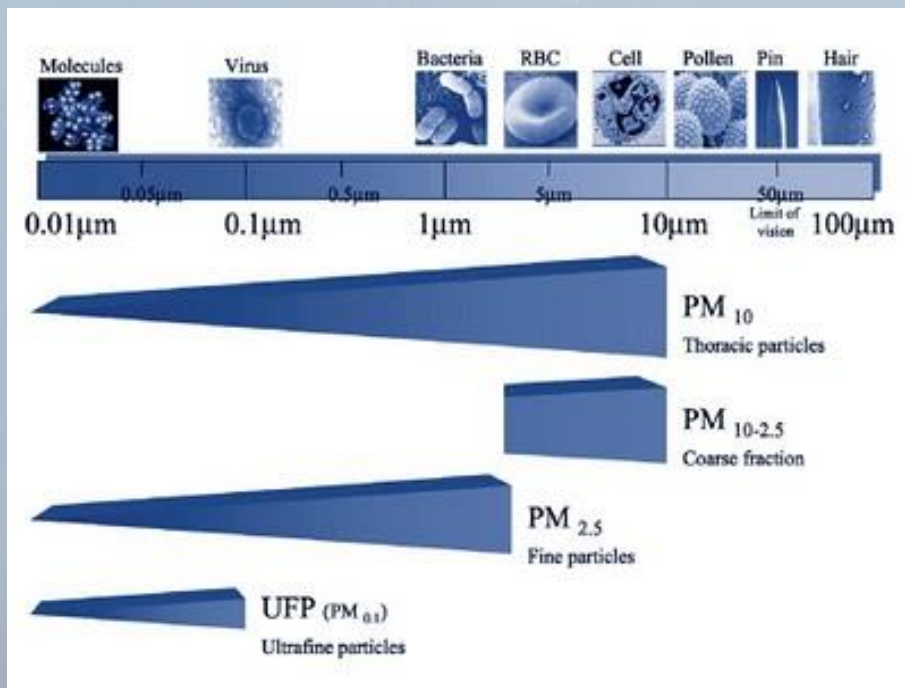
Aerossóis atmosféricos ou matéria particulada (PM-Particulate Matter) – pequenas partículas ($< 100 \mu\text{m}$) sólidas ou líquidas, suspensas no ar. Individualmente invisíveis a olho nu. Colectivamente podem alterar a visibilidade.

- Têm tamanhos, formas e composição química diferentes.
- As menores sólidas têm $0,002 \text{ mm}$ ($2 \mu\text{m}$) enquanto as gasosas têm de $0,01\text{-}1 \mu\text{m}$. As maiores chegam aos $100 \mu\text{m}$. Gotículas que coalescem e formam partículas maiores são consideradas gotas que geralmente caem, deixando de estar suspensas.

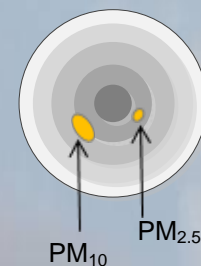
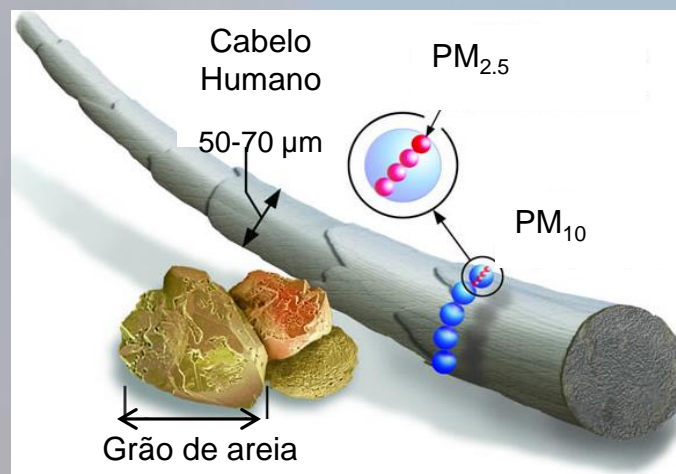
Aerossóis Atmosféricos

- Os aerossóis podem ser classificados em função do seu tamanho, fonte e origem

Tamanho



- Grosseiras - PM_{10-2,5}
- Finas - PM_{2,5} ($\phi \leq 2,5 \mu\text{m}$)
- Ultrafinas – PM_{0,1}
- Nanopartículas



Aerossóis Atmosféricos

Fontes

Naturais



spray marinho



erosão



vulcões



incêndios

Antropogénicas



tráfego motorizado



indústrias



refinarias e
cimenteiras



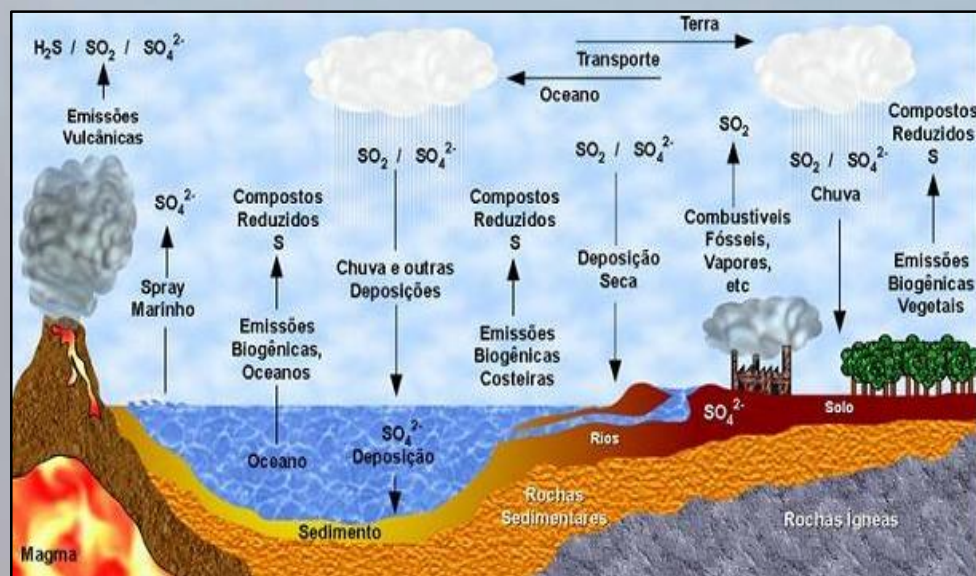
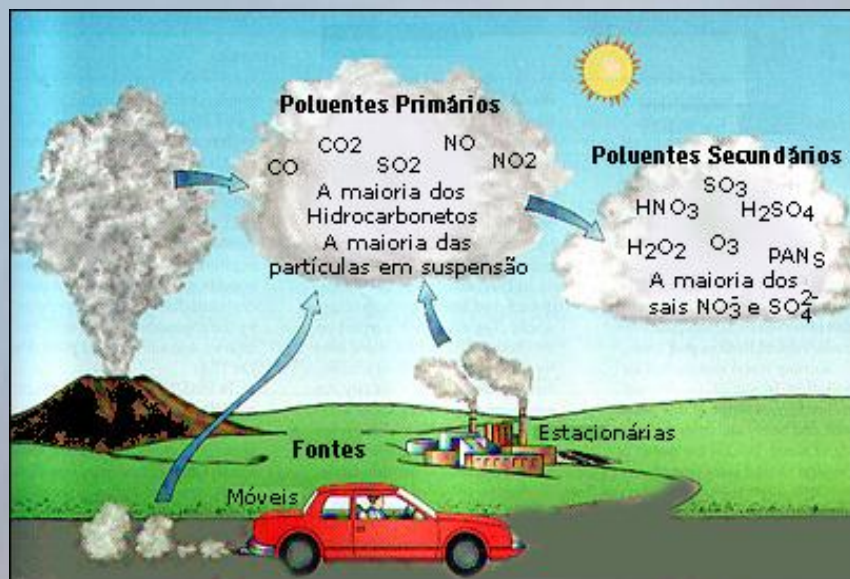
lareiras

Aerossóis Atmosféricos

Origem

Primária - emitidos directamente para a atmosfera

Secundária - resultam de reacções químicas entre gases ou partículas e gases



Aerossóis Atmosféricos

Composição

Na fracção fina - sulfato, amónio, compostos orgânicos, carbono elementar e certos metais de transições

Na fracção grosseira - silício, cálcio, magnésio, alumínio, ferro e partículas orgânicas biogénicas (pólenes e fragmentos de plantas)

Nitrato pode aparecer em qualquer delas

Tempo de vida dependente do tamanho

- Partículas maiores precipitam mais rapidamente - minutos a dias; partículas finas – permanecem de vários dias a vários semanas/meses no ar.
- As ultrafinas assentam tão lentamente que se podem manter indefinidamente no ar.

Efeitos dos Aerossóis

No clima

- absorvendo e reflectindo a energia solar, modificando as propriedades ópticas da atmosfera
- intervindo na formação/tempo de vida das nuvens



No património edificado

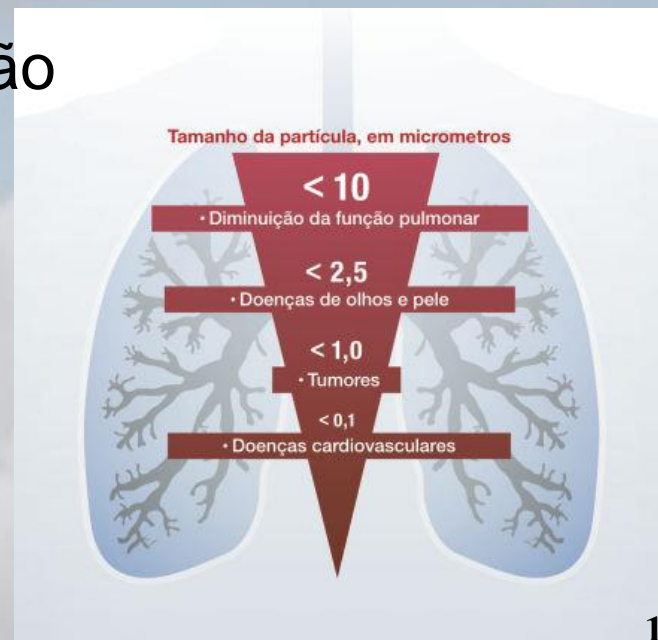
- danificando edifícios e estátuas



Efeitos dos Aerossóis

Na saúde

- Mais grave nas crianças e idosos, pode provocar a doença pulmonar obstrutiva crónica(DPOC), bronquite, asma,doenças pulmonares, doenças cardiovasculares, cancro.
- Finas > efeito na saúde que as grosseiras
- Efeito depende também da composição (Pb, Hg, Cd, OC, PAH, dioxinas, etc.)



MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO
DO TERRITÓRIO

Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro

O presente decreto-lei fixa os objectivos para a qualidade do ar ambiente tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial da Saúde, destinados a evitar, prevenir ou reduzir as emissões de poluentes atmosféricos.

Artigo 18.º

Valores limite (VL), limiares de alerta (LA), valor alvo (VA) e níveis críticos (NC) para o dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de azoto (NO₂), óxidos de azoto (NO_x), partículas em suspensão (PM₁₀ e PM_{2,5}), chumbo e benzeno.

GUIDELINES FOR AIR QUALITY – WHO
EPA – Environmental Protection Agency
EEA – European Environmental Agency



Avaliação da Qualidade do Ar

<http://www.qualar.org/> Agência Portuguesa do Ambiente

- O **índice de qualidade do ar** de uma determinada área resulta da média aritmética calculada para cada um dos poluentes medidos em todas as estações da rede dessa área.
- O_3 NO_2 CO SO_2 PM_{10} $PM_{2,5}$ C_6H_6
- Correlação com dados meteorológicos – direcção e velocidade do vento, HR, etc.

Avaliação da Qualidade do Ar

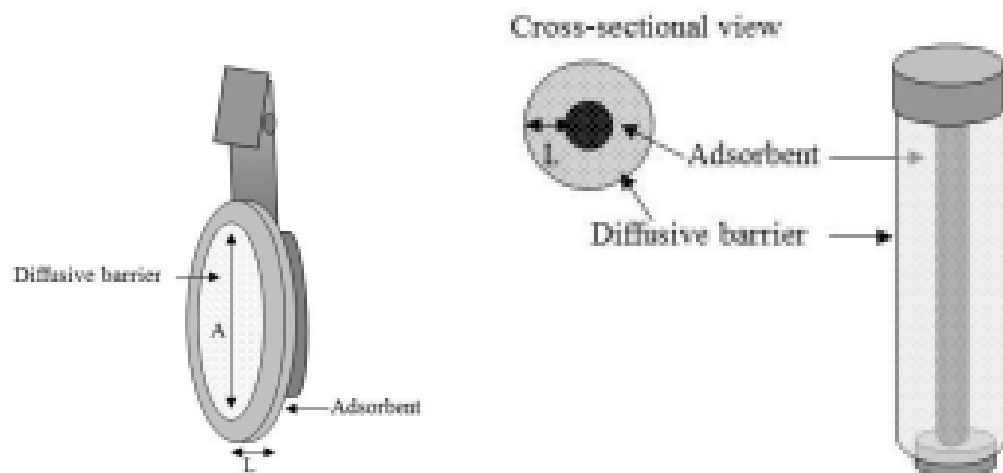
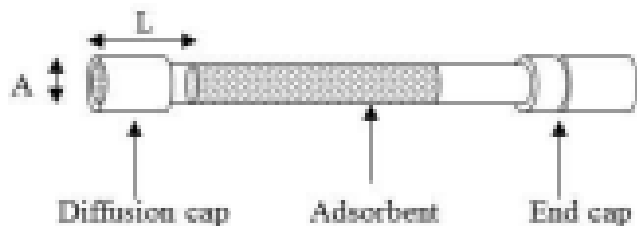
<http://www.qualar.org/> Agência Portuguesa do Ambiente



Amostragem Activa

- Amostradores de Alto Volume
- Amostradores de Baixo Volume

Amostragem Passiva



Avaliação da Qualidade do Ar

Rede de Monitorização da Qualidade do Ar

(EQA) Rurais, Industriais e Urbanas (Tráfego e Fundo)



Tráfego - situam-se em zonas de tráfego automóvel intenso e de passagem de grande número de pessoas. O seu objectivo é fornecer dados de concentrações dos níveis máximos de exposição a que estão sujeitas as pessoas nessas zonas, para os poluentes tipicamente resultantes das emissões directas dos automóveis.

Urbanas de fundo – localizam-se em áreas afastadas das vias de tráfego principais ou de fontes industriais importantes

Avaliação da Qualidade do Ar

Rede de Monitorização da Qualidade do Ar

Zona	Tipologia	Concelho	Estação	
AML Norte (a)	Urbana de fundo	Amadora	Reboleira	
		Lisboa	Beato	
			Restelo	
			Olivais	
		Oeiras	Quinta do Marquês	
		Loures	Loures-Centro	
		Sintra	Mem Martins	
	Vila Franca de Xira	Alverca		
	Urbana de tráfego	Lisboa		Avenida da Liberdade
				Santa Cruz de Benfica
Entrecampos				
Odivelas		Odivelas-ramada		
AML Sul (a)	Suburbana industrial	Seixal	Paio Pires	
	Urbana de fundo	Almada	Laranjeiro	
	Urbana industrial	Barreiro	Escavadeira	
	Urbana de fundo		Fidalguinhos	
	Urbana industrial		Lavradio	
Setúbal (a)	Urbana de fundo	Setúbal	Arcos	
	Urbana de tráfego		Quebedo	
Oeste, Vale do Tejo e Península de Setúbal	Rural de fundo	Chamusca	Chamusca	
		Lourinhã	Lourinhã	
		Palmela	Fernão Pó	

Avaliação da Qualidade do Ar

Equipamento nas EQA



Equipamentos
na EQA da
Av. da
Liberdade
Lisboa



Avaliação da Qualidade do Ar

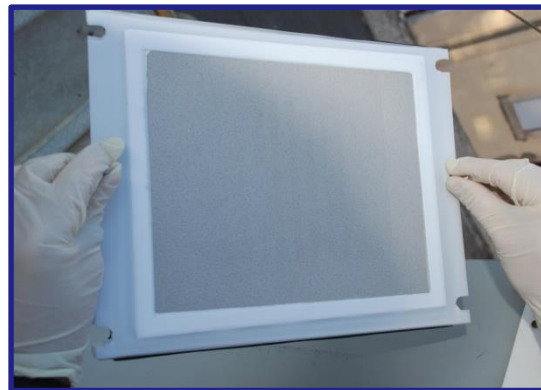
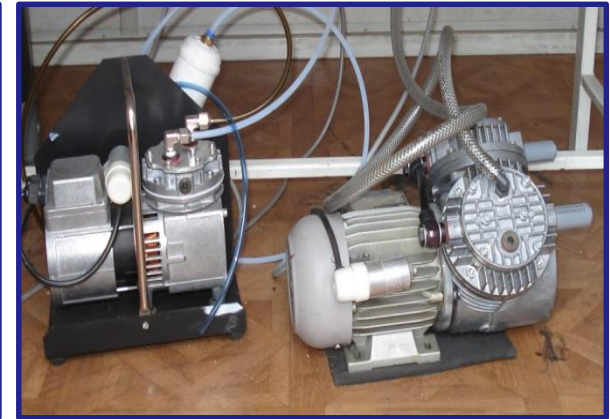
Equipamento nas EQA



Equipamentos na EQA dos Olivais
Lisboa

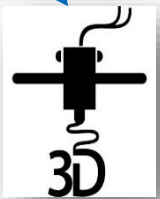
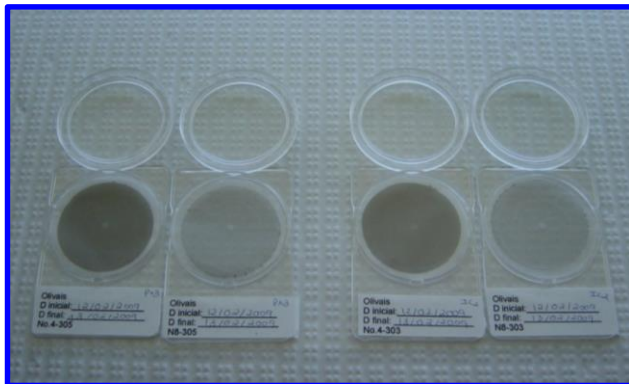
Avaliação da Qualidade do Ar

Amostradores de alto volume



Avaliação da Qualidade do Ar

Amostradores de baixo volume



Avaliação da Qualidade do Ar

Amostradores de baixo volume



Estação de Amostragem



Dentro da caixa:

- 1) Medidor de gás
- 2) Bomba de vácuo
- 3) Medidor de caudal

Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS MARINHOS

Monitorização de aerossóis marinhos, no Cabo da Roca, captados em amostras de ar com uma direcção pré-definida (N-NW) para serem massas de ar oceânicas limpas e se poder determinar a origem de poluentes de massas de ar continental – até 2008



Local de amostragem



Amostrador de alto volume e sensores



Interior do amostrador de alto volume



Computador para controlo remoto da amostragem

A photograph of a modern, multi-story building with a light-colored facade and several windows. A large, lush green palm tree is in the foreground, partially obscuring the building. The sky is blue with some light clouds. The text "De volta ao laboratório..." is overlaid in the top left corner.

De volta ao
laboratório...

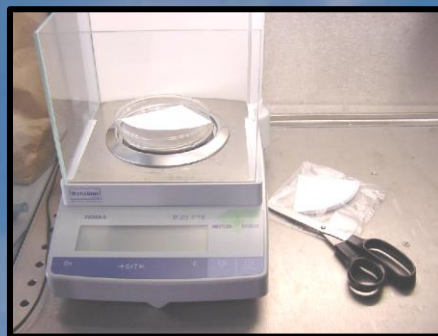
...para tratar e analisar as
amostras.

Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS MARINHOS



Câmara de ar limpo



Pesagem dos filtros

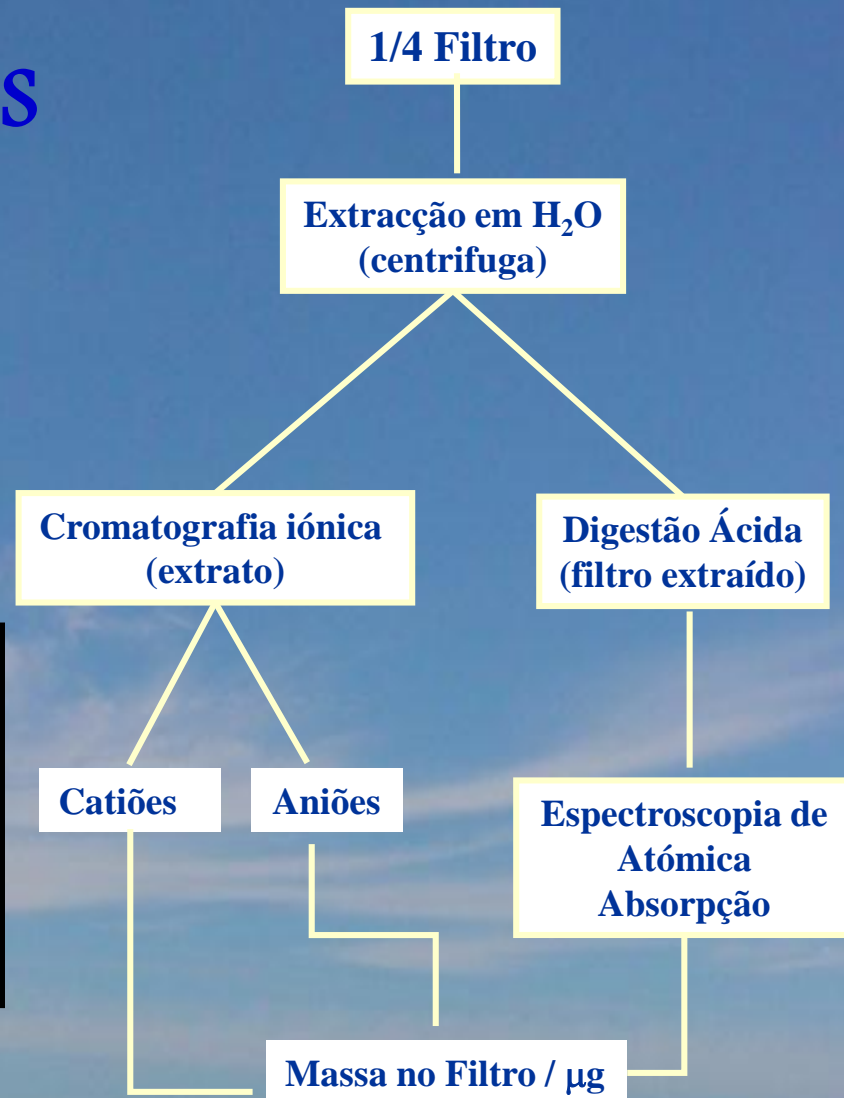


Extracção por centrifugação



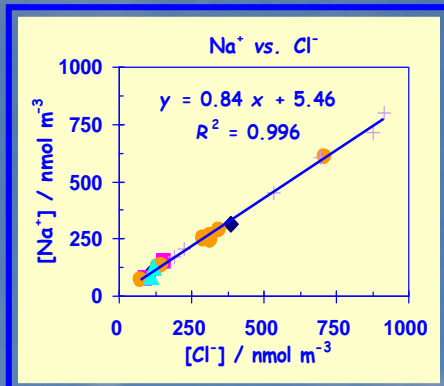
Análise dos extractos por IC

EXPERIMENTAL

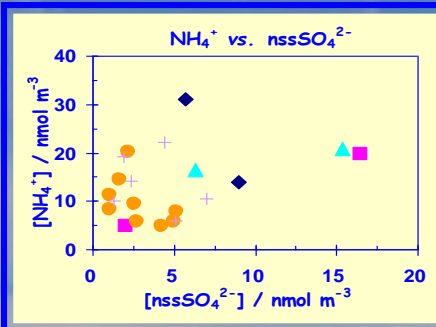
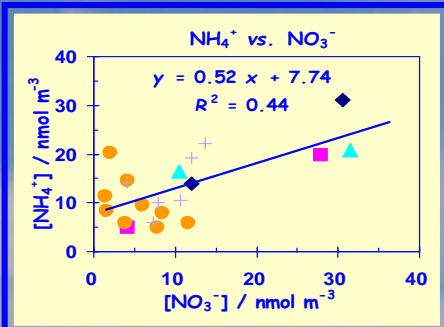


Avaliação da Qualidade do Ar

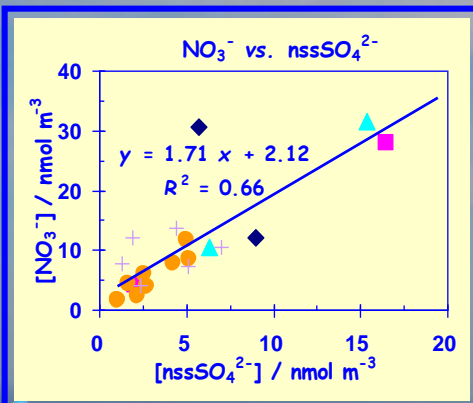
AERROSSÓIS MARINHOS



Concentração de sal marinho com uma razão molar Na⁺/Cl⁻ de 0,84 indica que o aerossol é dominado pelo sal marinho.



NH₄⁺ relaciona-se melhor com o NO₃⁻ do que com o nssSO₄²⁻

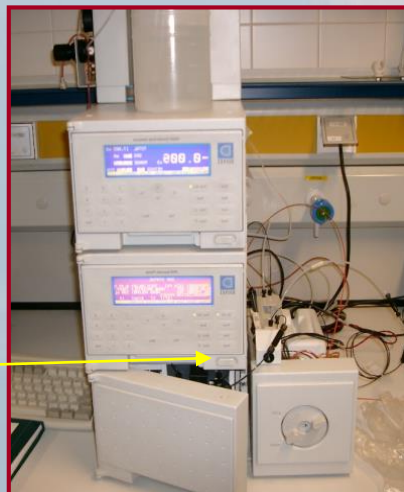


NO₃⁻ e nssSO₄²⁻ estão relacionados. Isto indica uma origem antropogénica para ambas as espécies.



Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS URBANOS



Terraço do C1



Terraço do C8

Cromatografia Iônica

- Iões inorgânicos
- Gases

Cromatografia Gasosa

- Compostos Orgânicos (VOC, PAH, OC, etc.)

GFAAS

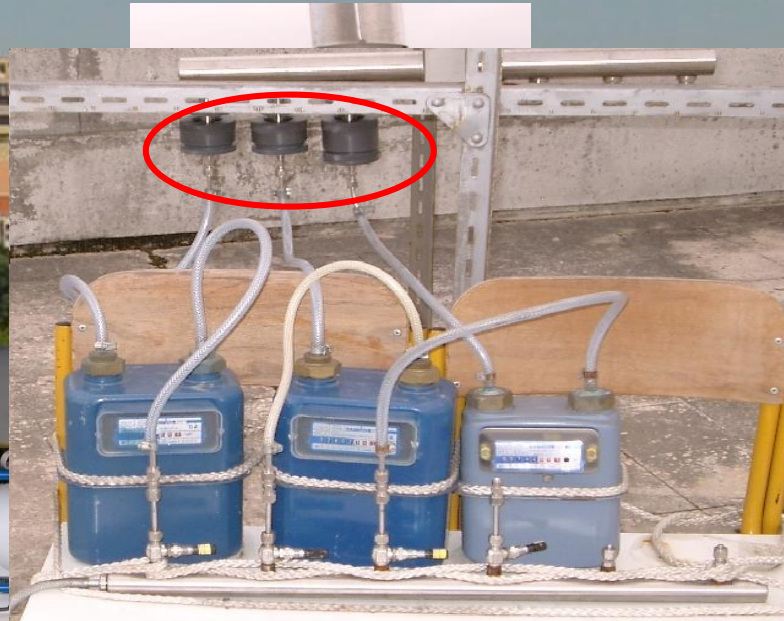
- Metais

Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS URBANOS

Local de Amostragem-Terraço do Edifício C1 - FCUL

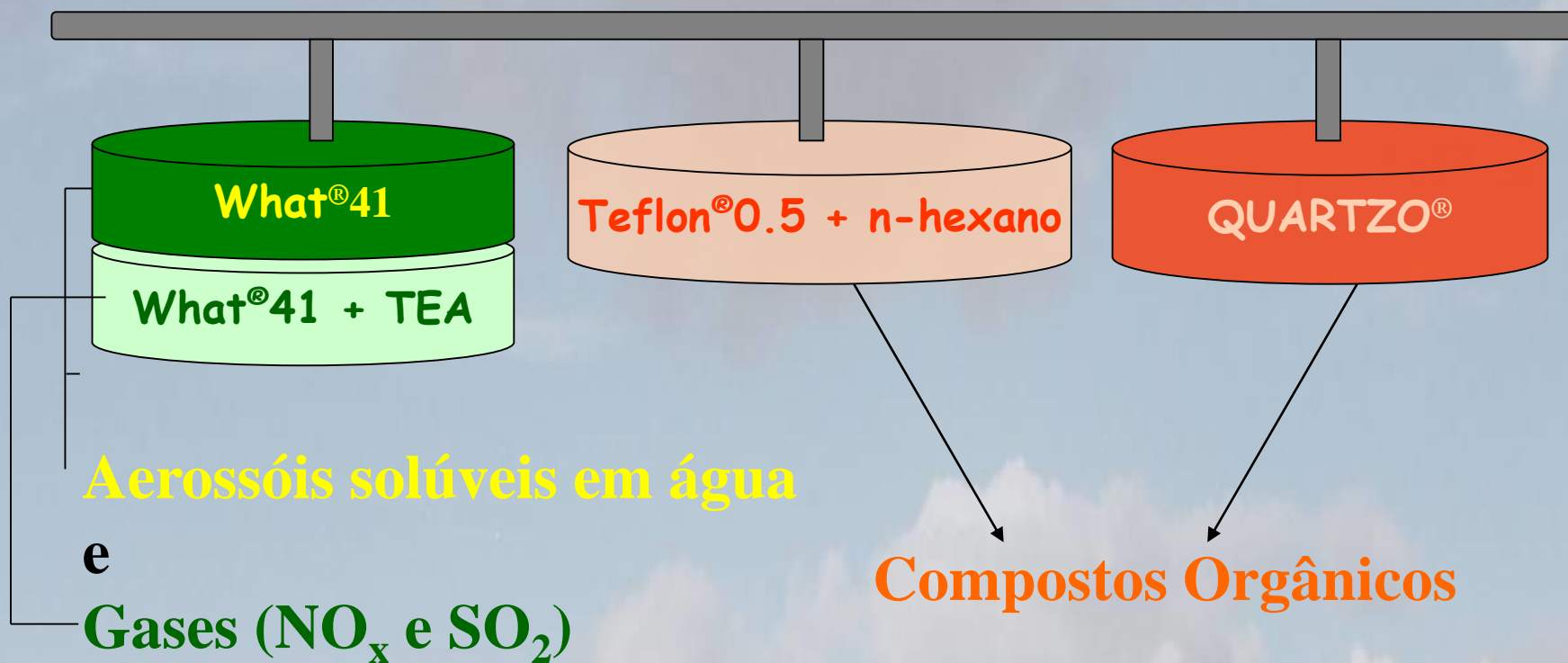
Campanhas de vários meses todos os dias



Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS URBANOS

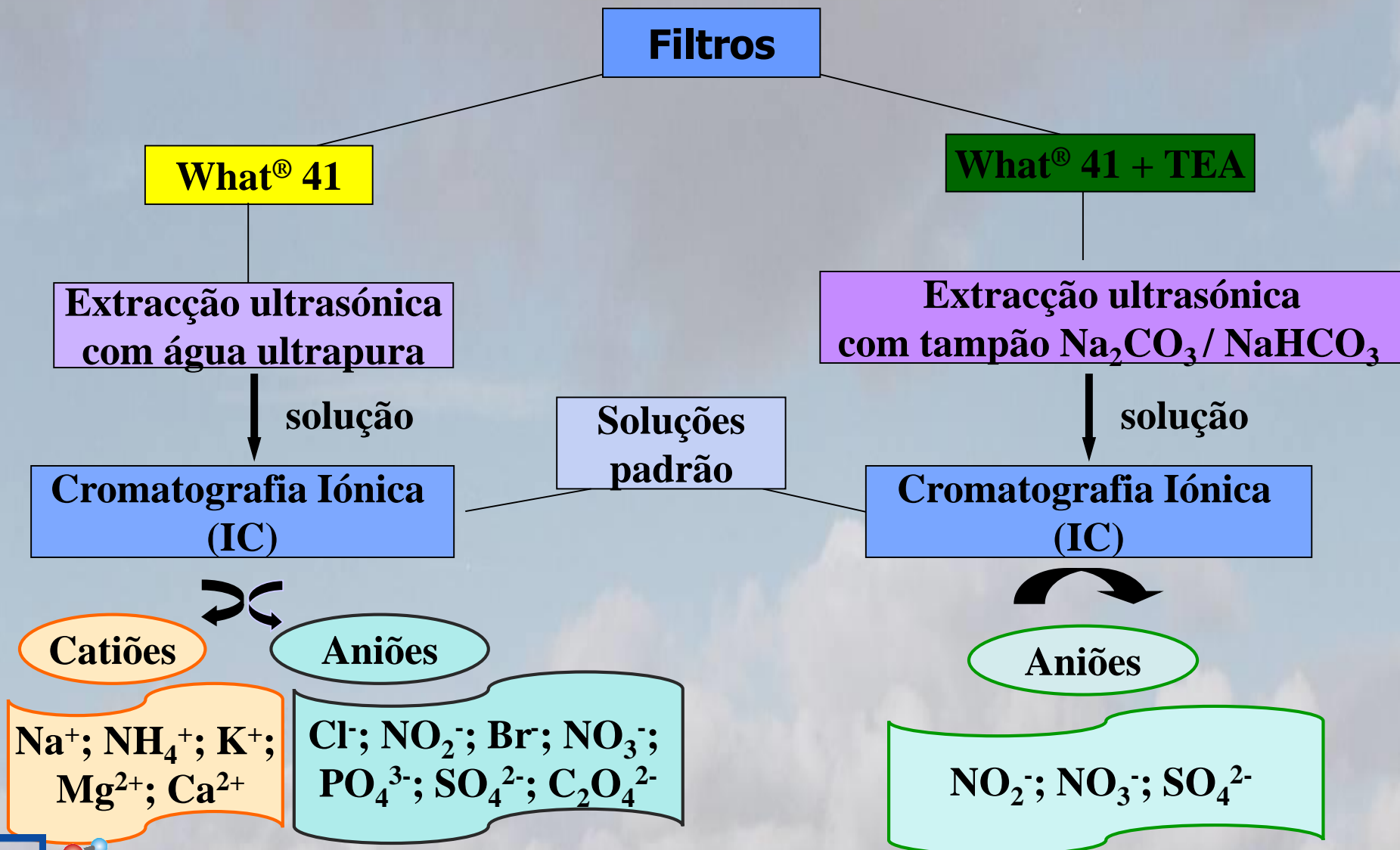
Amostragem



Ar amostrado: 24 horas a um fluxo de 12 L min⁻¹ (~17 m³)

AEROSSÓIS URBANOS

Tratamento da Amostra e Análise



Filtros

PTFE[®] + n-hexano

Quartzo[®]

Extracção com n-hexano durante 1 hora
num agitador a 400 rpm

Concentrado até à secura em fluxo de He

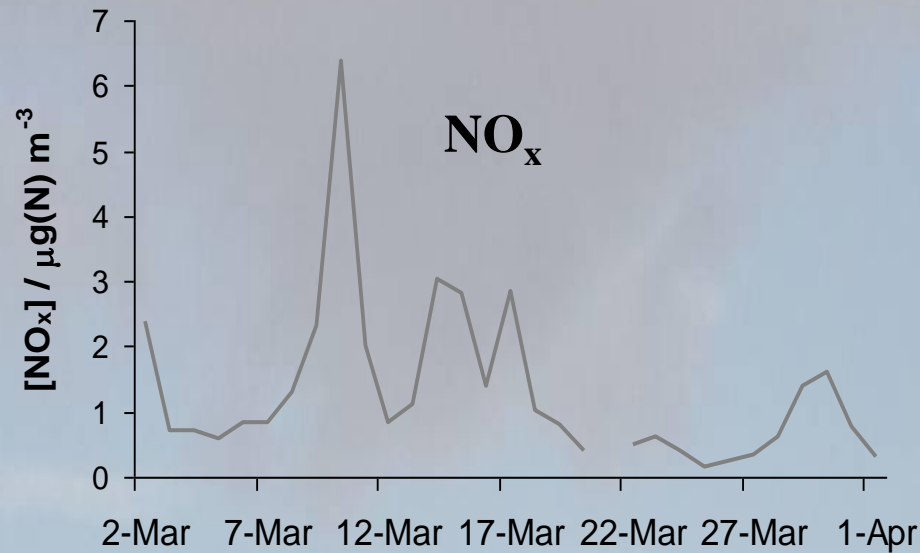
Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa
(GC-MS)

Compostos Orgânicos
(C₁₇ - C₃₁)

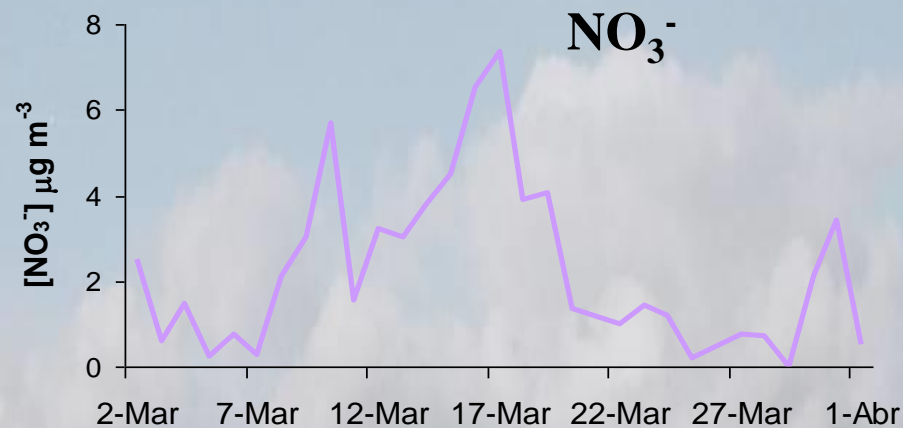
AEROSSÓIS URBANOS

Resultados

Espécies
Gasosas

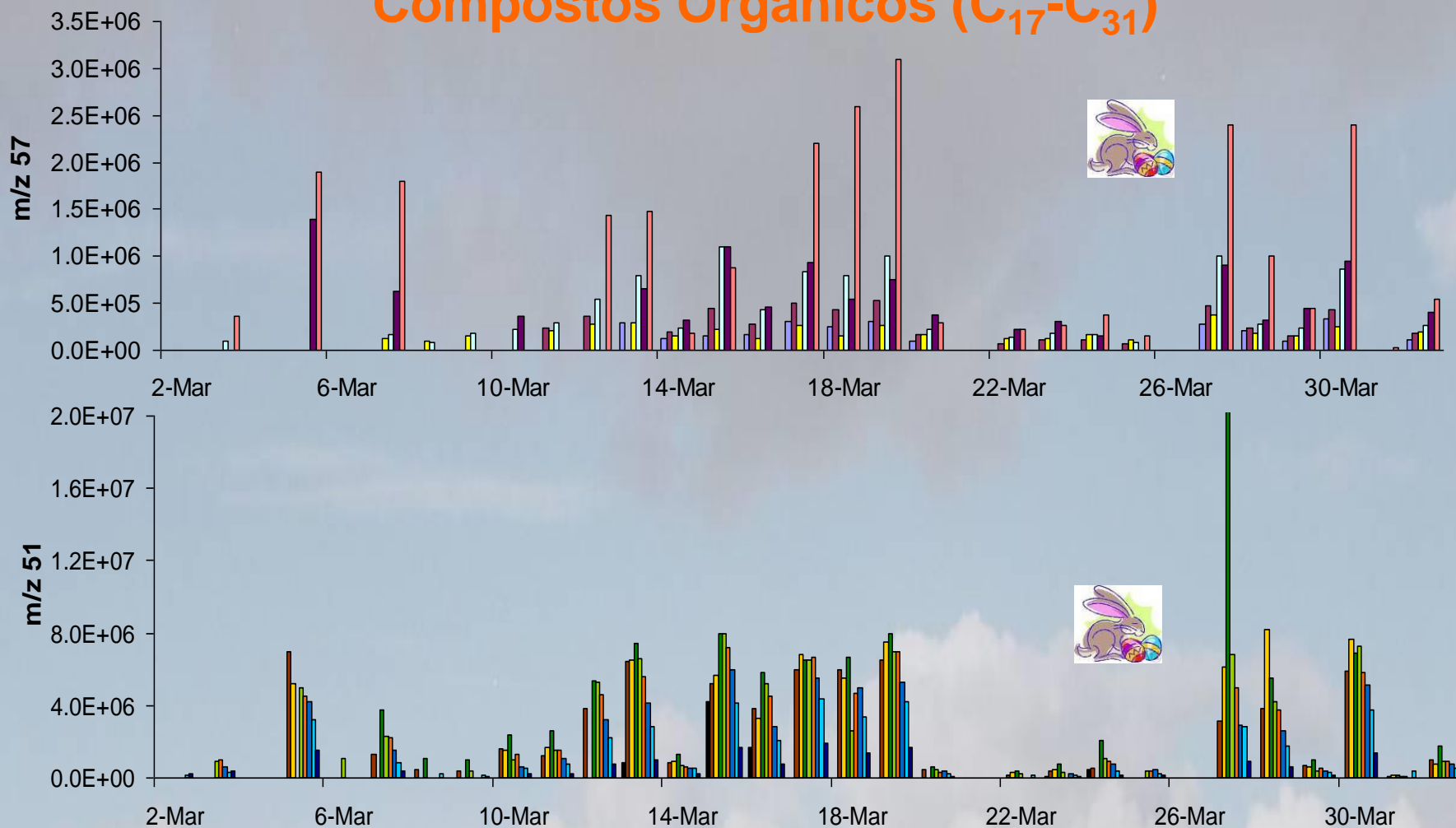


Aerossóis



AEROSSÓIS URBANOS

Compostos Orgânicos (C_{17} - C_{31})



 C_{17} - C_{31} - associados a compostos de origem antropogénica

 < concentrações correspondem às férias da Páscoa

Avaliação da Qualidade do Ar

AEROSSÓIS URBANOS

Locais de Amostragem

Fundo urbano



Área Residencial
(Olivais- OL)

35 dias
consecutivos
(sem chuva)
Jun-Jul 2008



Em paralelo em
dois locais



**Duas
campanhas**

Tráfego



Avenida com intenso tráfego
(Avenida da Liberdade- AL)

30 dias consecutivos
(~ 3 semanas chuva e
1 ultima de sol)
Jan-Fev 2009



AEROSSÓIS URBANOS



Olivais - OL



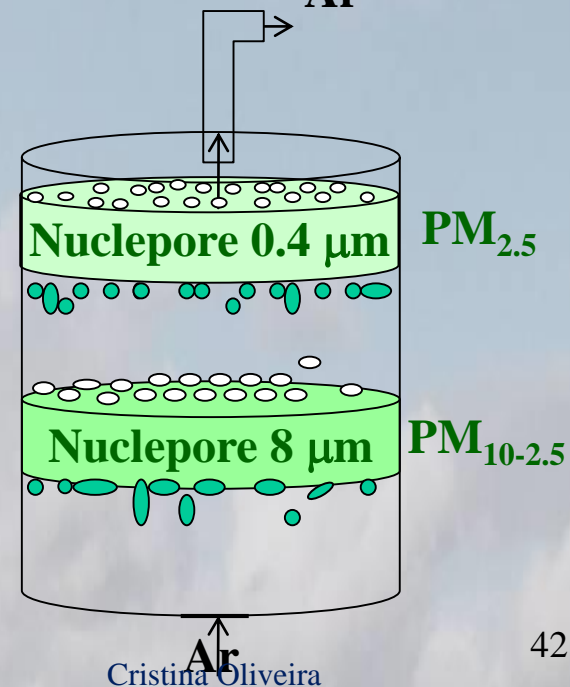
Amostrador tipo Gent



Avenida - AL
Ar



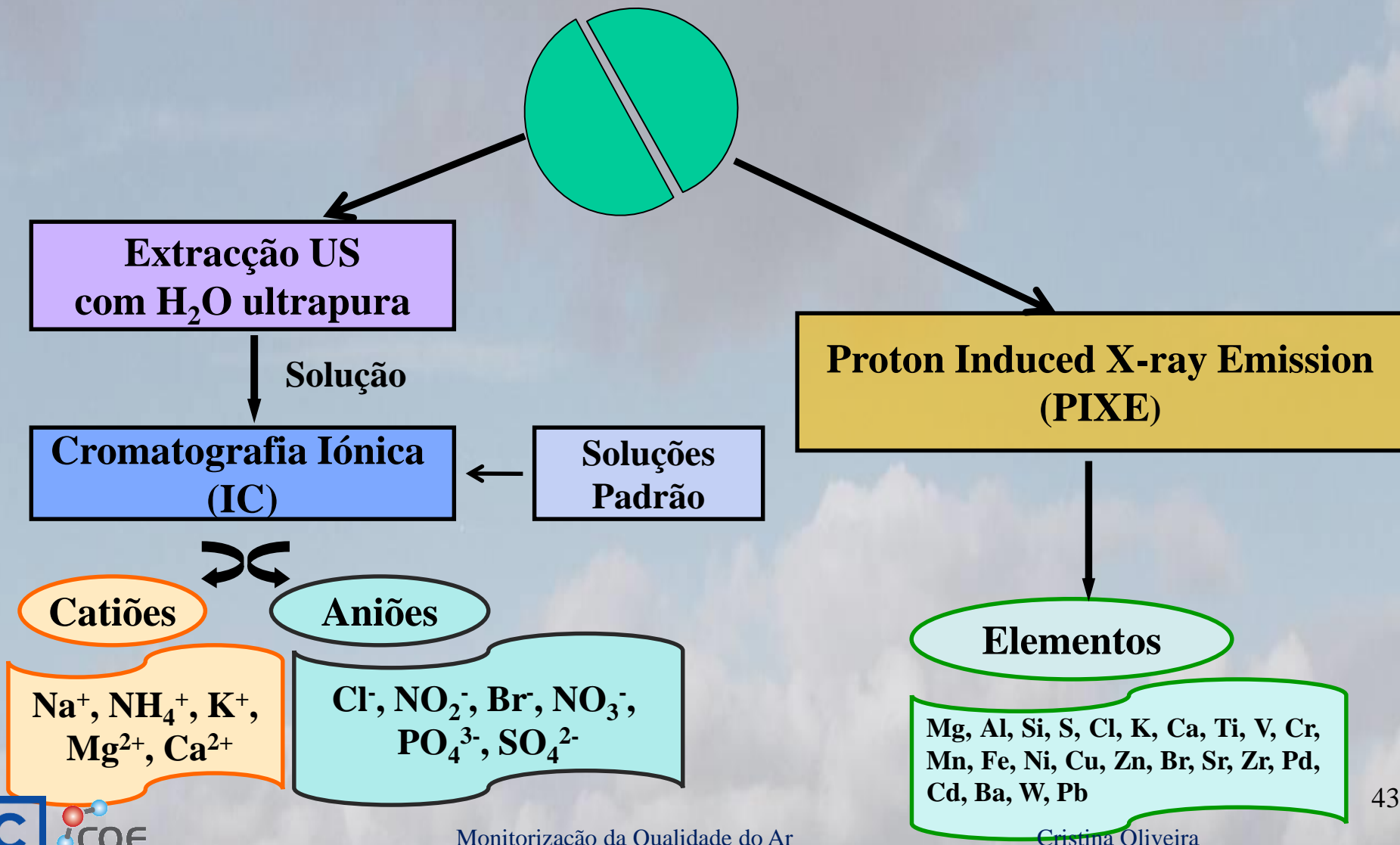
Filtro no suporte



24 h a um fluxo de 12 L min^{-1} ($\sim 17 \text{ m}^3$)

AEROSSÓIS URBANOS

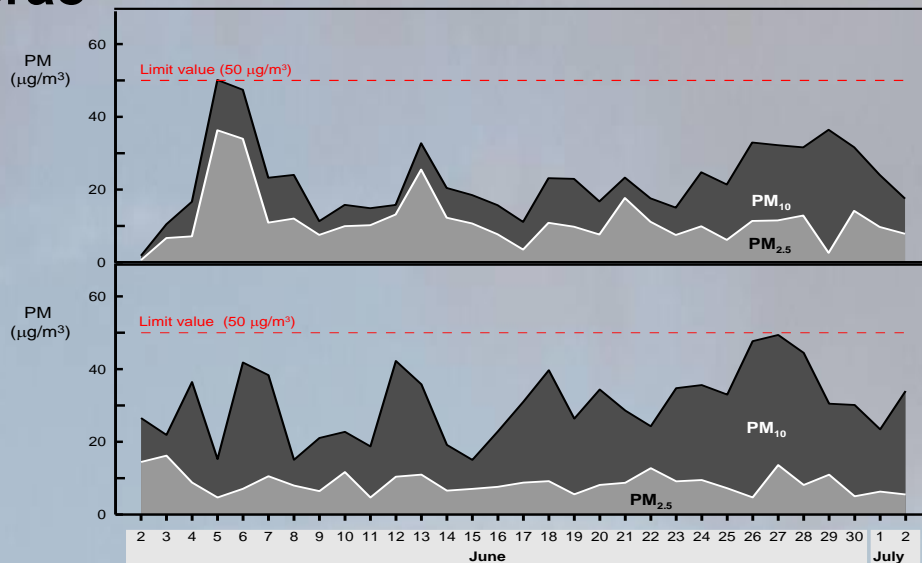
Tratamento da Amostra e Análise



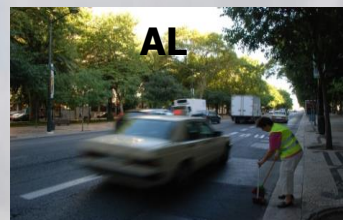
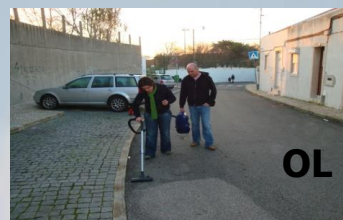
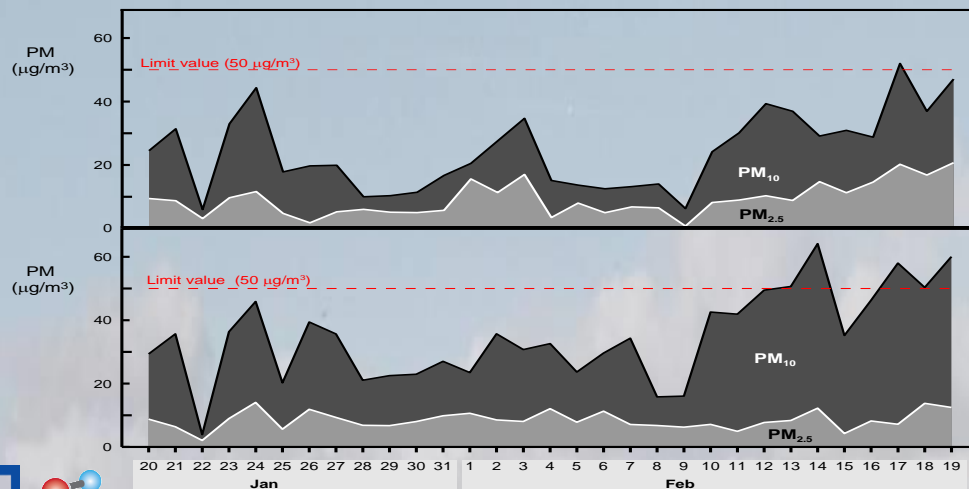
AEROSSÓIS URBANOS

Resultados

Verão

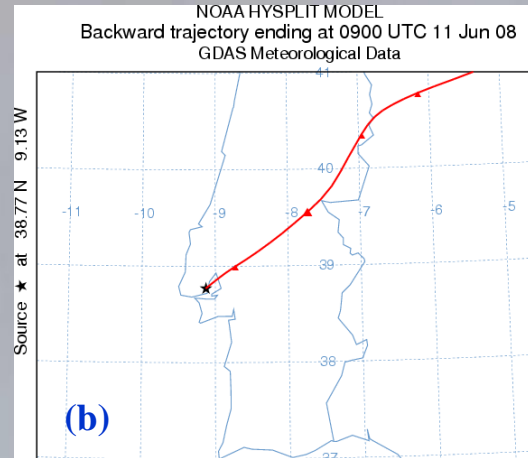
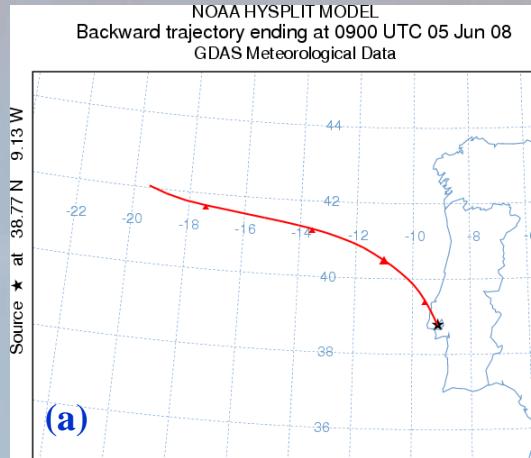


Inverno

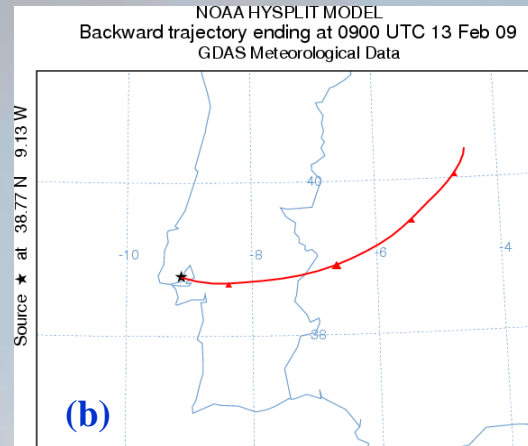
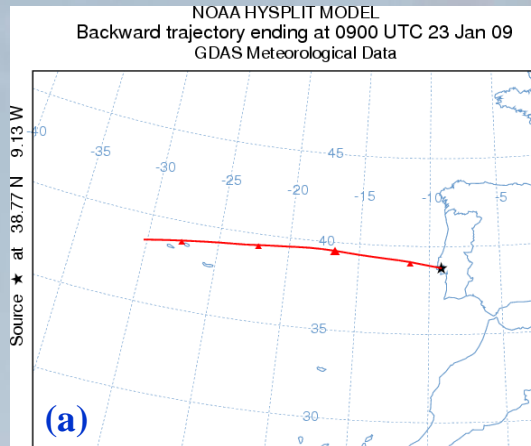


Back-Trajectories

Verão



Inverno



Exemplos de trajetórias de massas de ar calculadas pelo modelo HYSPLIT para diferentes dias mostrando massas de ar de origens Oceânica (a) e Continental (b)

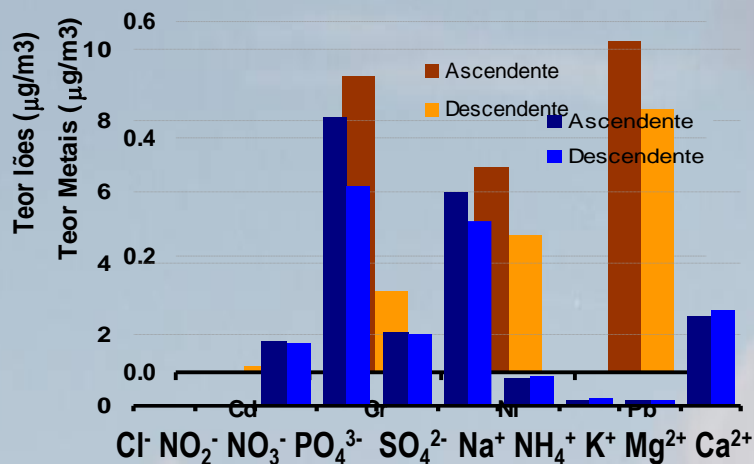
AEROSSÓIS URBANOS

Túnel do Marquês de Pombal

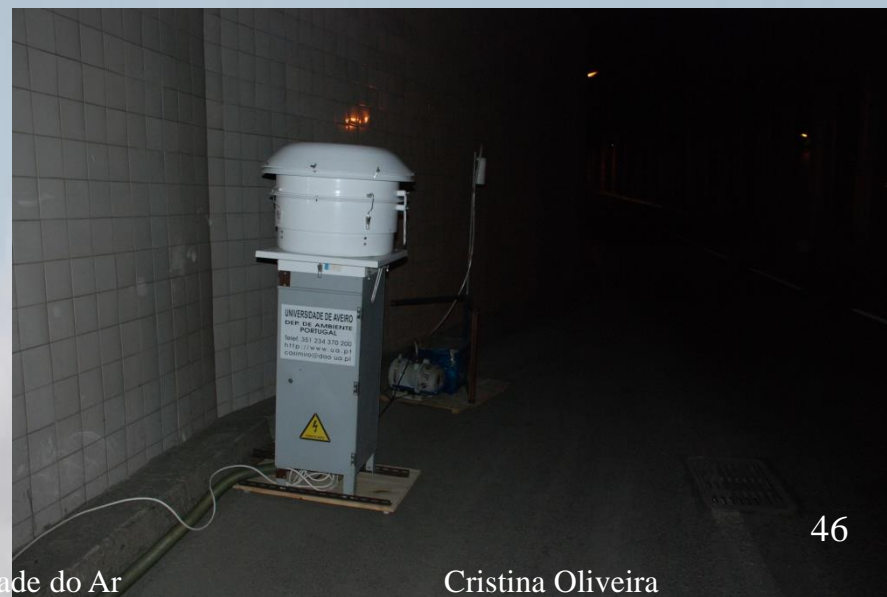


Filtros quartzo do Hi-Vol (1.13 m³/min)

Valores de iões e metais medidos



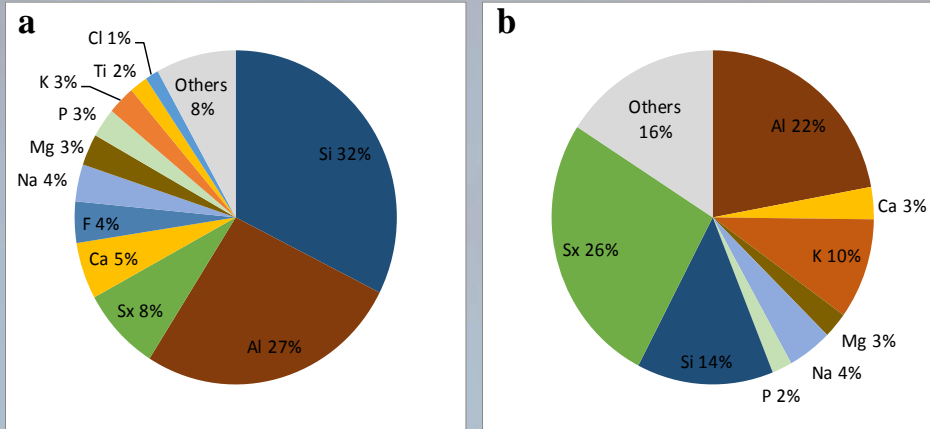
Túnel da João XXI



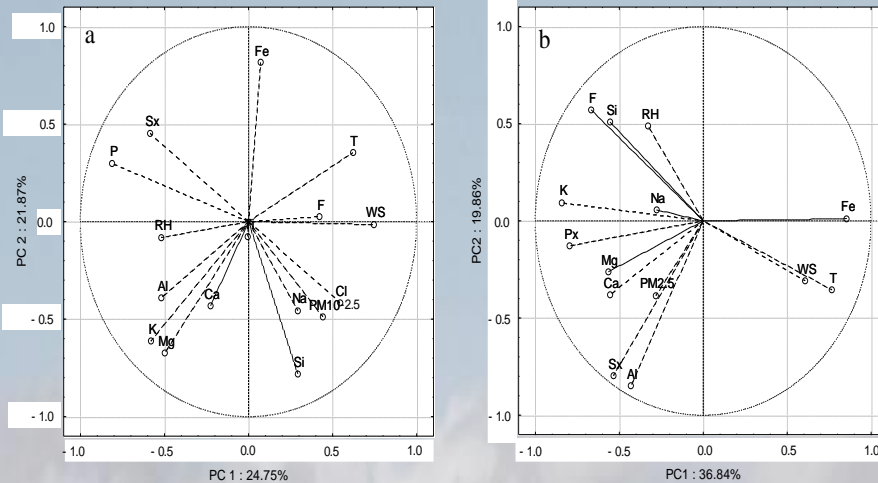
- Chemosphere 83 (2011) 1588–1596
- Atmospheric Environment 71 (2013) 15-25

AEROSSÓIS URBANOS

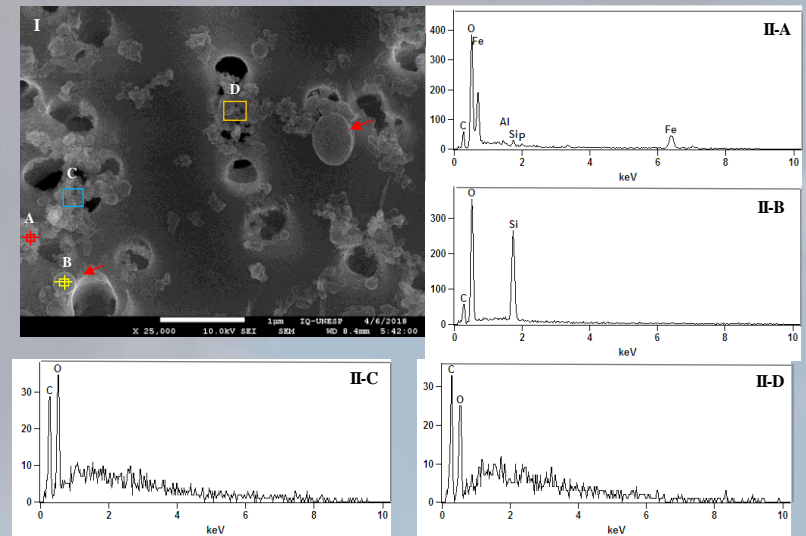
WD-XRF analysis



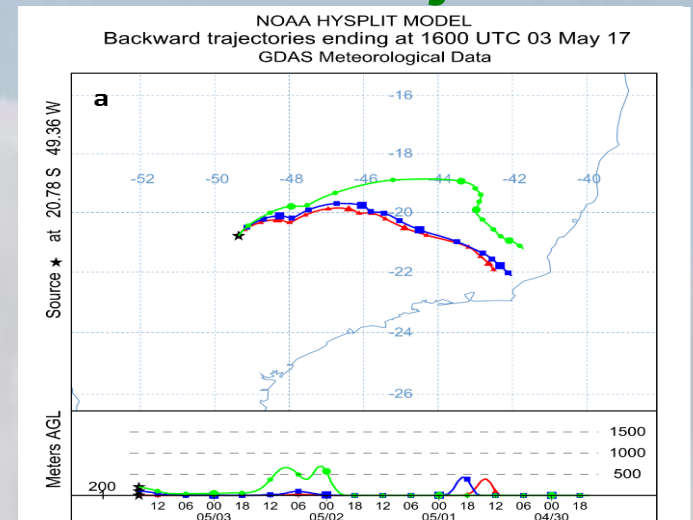
PCA analysis



SEM-EDS



Air Masses Trajectories

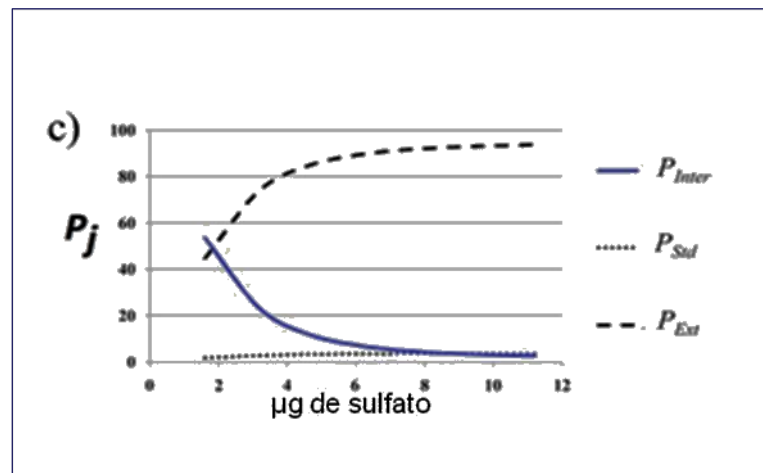
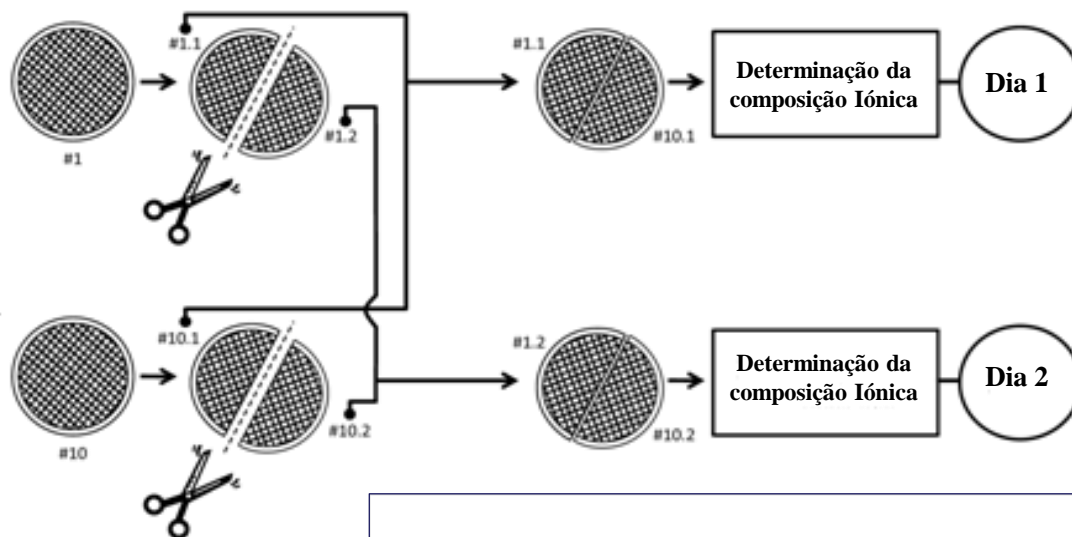


APLICAÇÕES DA METROLOGIA À AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR

Desenvolvimento de um modelo de medição detalhado para a quantificação da incerteza da extração



Terraço do C8



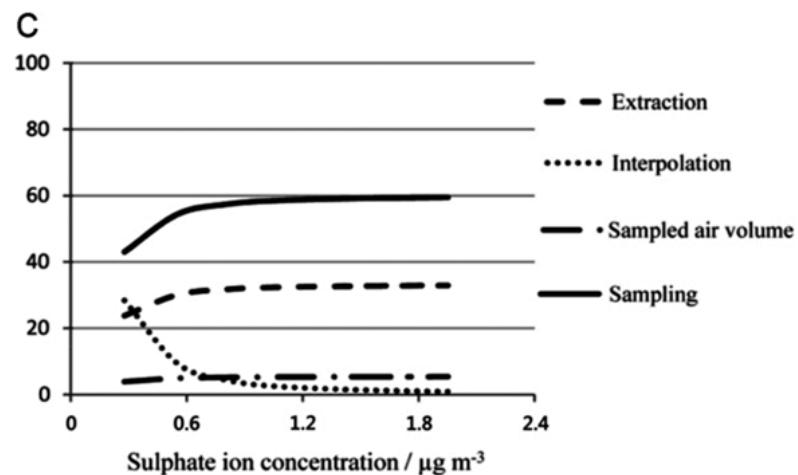
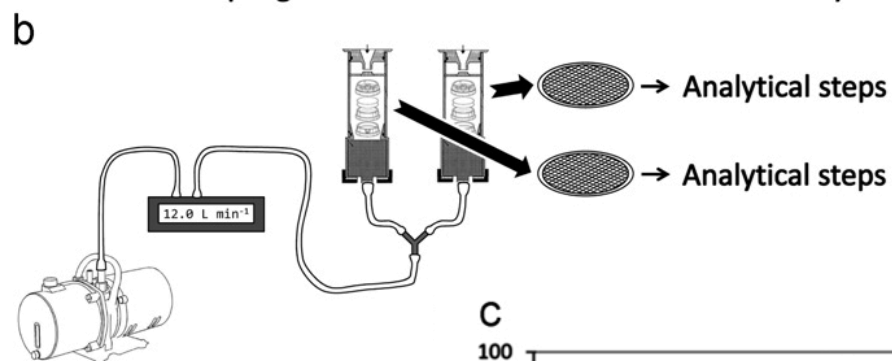
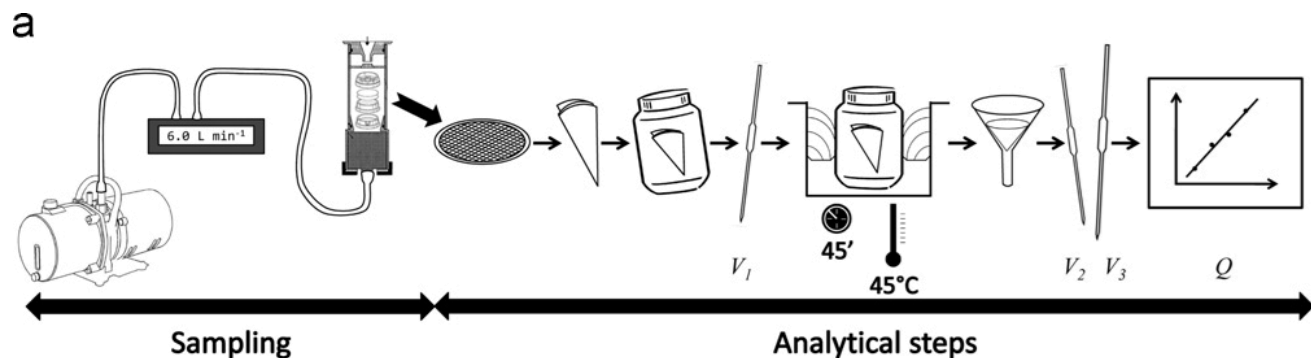
• Accred Qual Assur 17 (2012) 147-157

Desenvolvimento de modelos capazes de determinar separadamente a contribuição da amostragem, da extração e a quantificação dos iões no extracto



Amostragem

• Talanta 104 (2013) 10-16



Qualidade do Ar Interior

O que é a Qualidade do ar interior (QAI)?

“Qualidade do ar interior dos edifícios e estruturas, especialmente no que respeita à saúde e conforto dos ocupantes desses edifícios”.

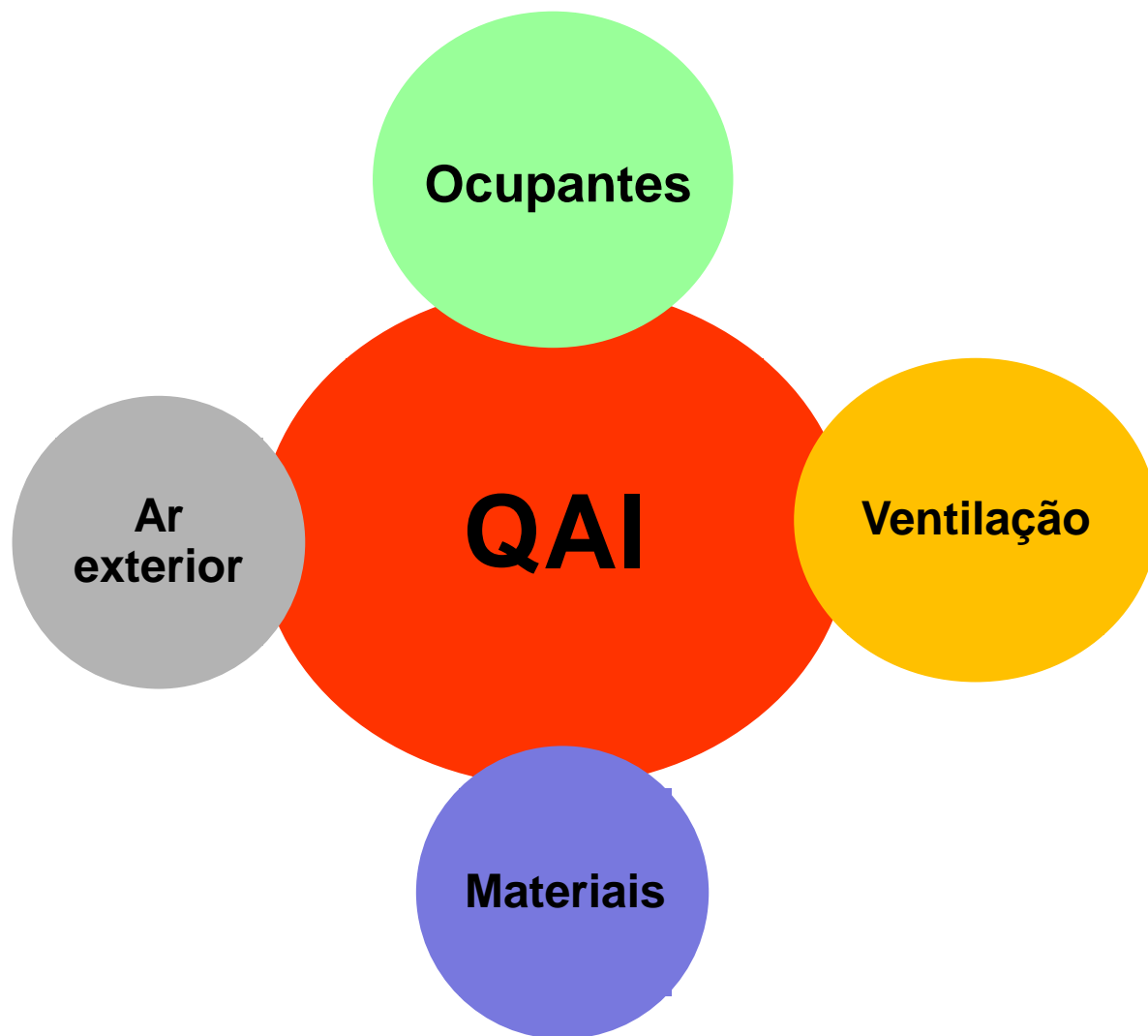
(US EPA)



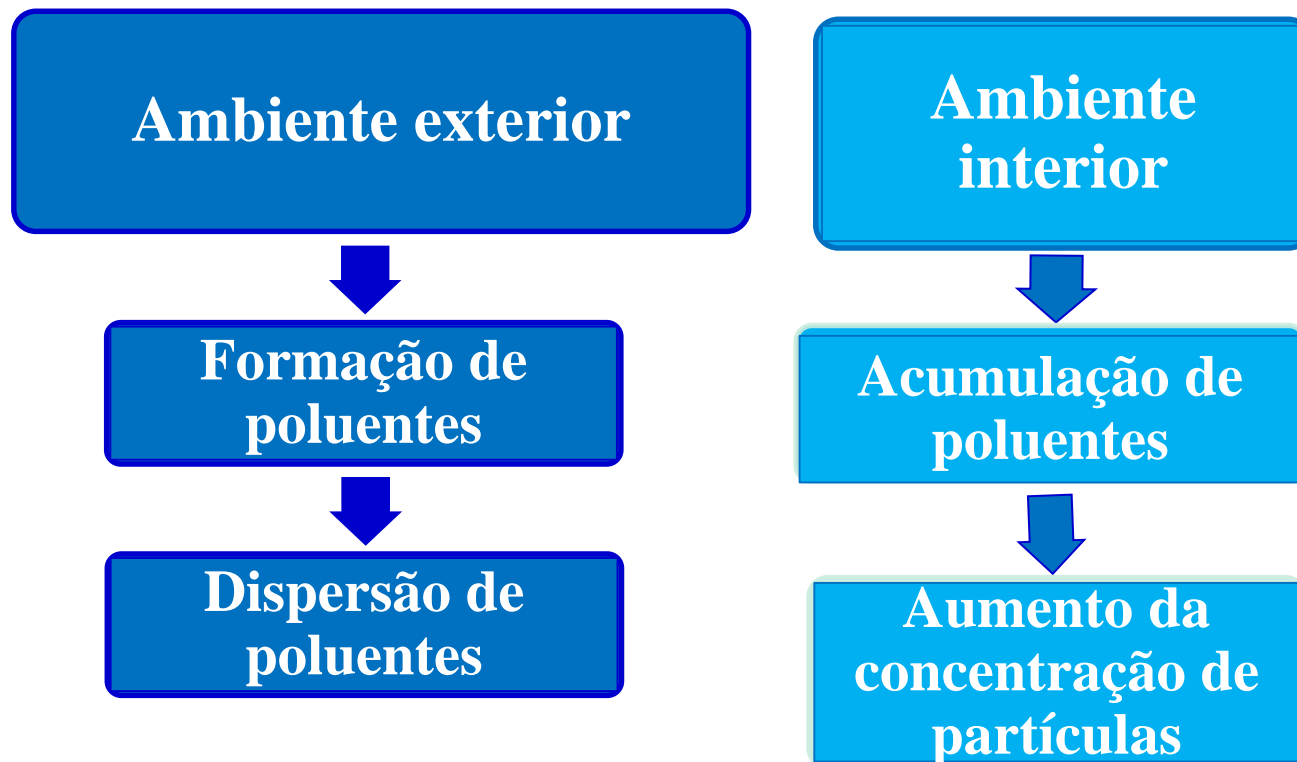
- Crescente preocupação na comunidade científica sobre os efeitos da QAI na saúde.
- Ambiente interior de um edifício é um sistema complexo.

Qualidade do Ar Interior

Principais fatores que afetam a QAI



Qualidade do Ar Interior

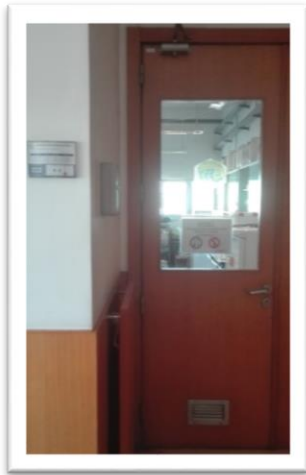


A grande preocupação do legislador prende-se com os sistemas de ventilação (arejamento) dos edifícios

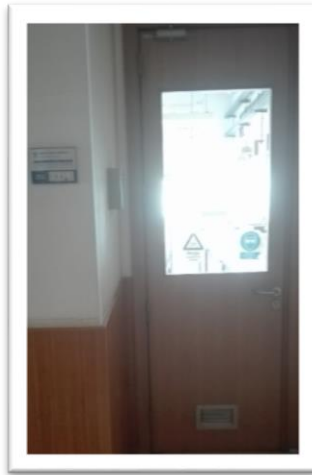
Decreto –Lei n.º 118/2013 de 20 de Agosto

Qualidade do Ar Interior

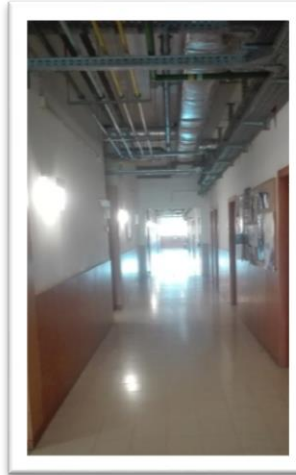
Locais de Amostragem



Lab A



Lab C

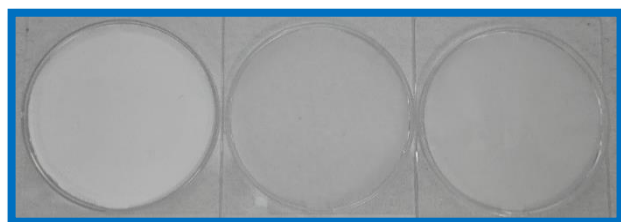


Corredor

Qualidade do Ar Interior

Amostragem

Filtros antes da amostragem



Quartz

N 0,4

N 8

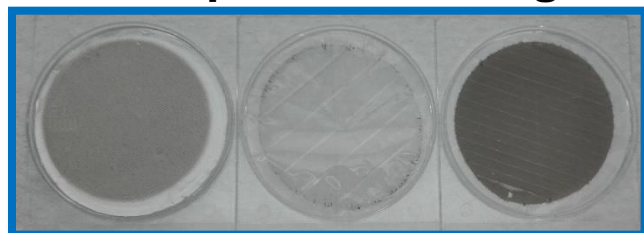
Suporte dos filtros



Amostrador tipo Gent



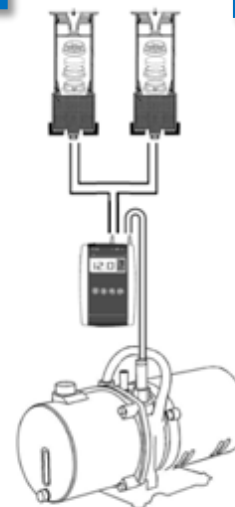
Filtros após a amostragem



Quartz

N 0,4

N 8

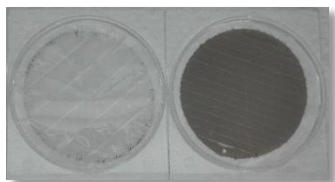


Recolha das amostras

Qualidade do Ar Interior

Análise Experimental

Filtros
Nucleopore
N0,4 μm e N8 μm

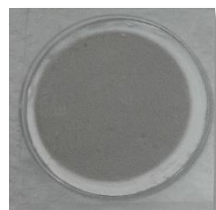


Análise
Gravimétrica



Balança
analítica

Filtros de
Quartz

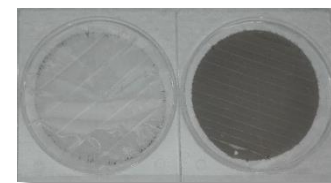


Análise
de
orgânicos



GC-MS

Filtros
Nucleopore
N0,4 μm e N8 μm



Análise
de
inorgânicos

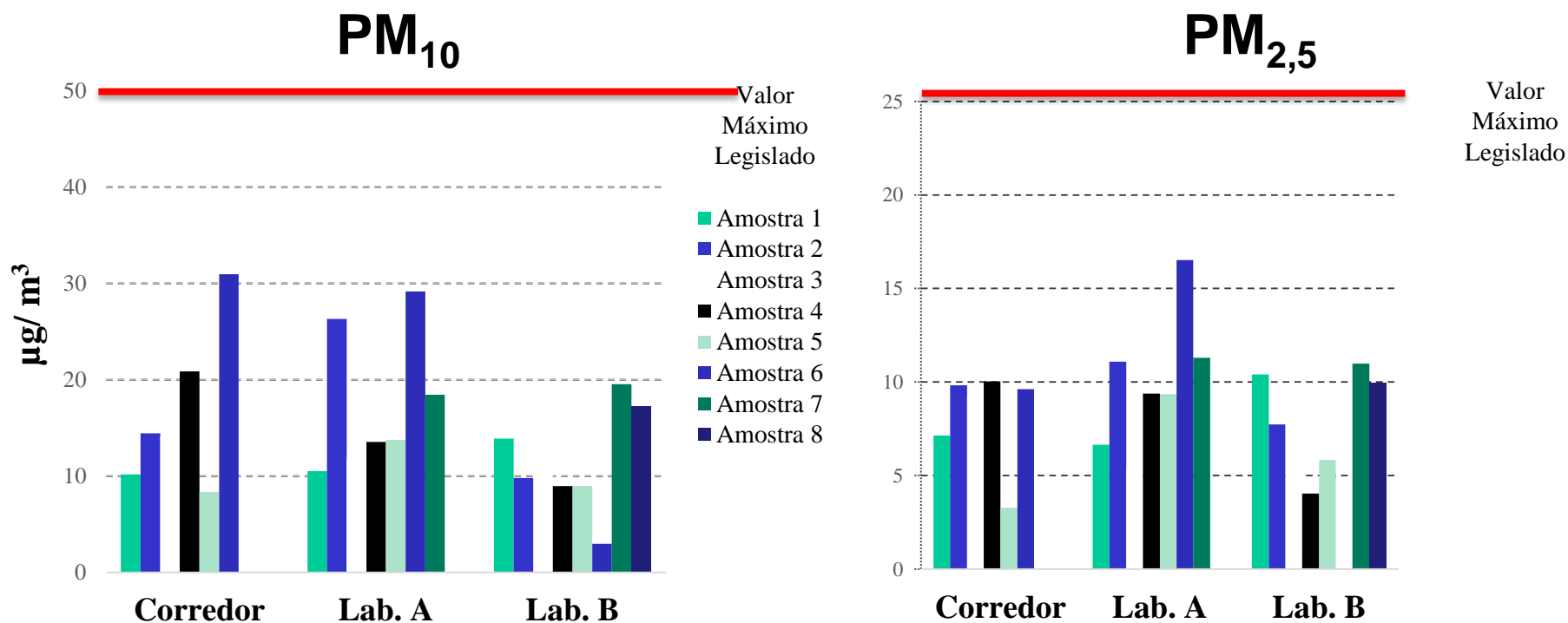


IC

Qualidade do Ar Interior

Resultados

Análise gravimétrica

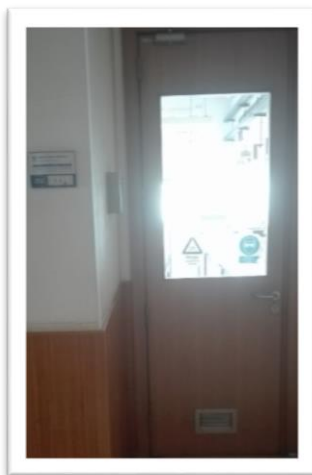


Qualidade do Ar Interior

Locais de Amostragem



Lab A



Lab C



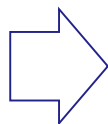
BAR

SALA

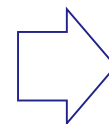
Qualidade do Ar Interior

Amostragem

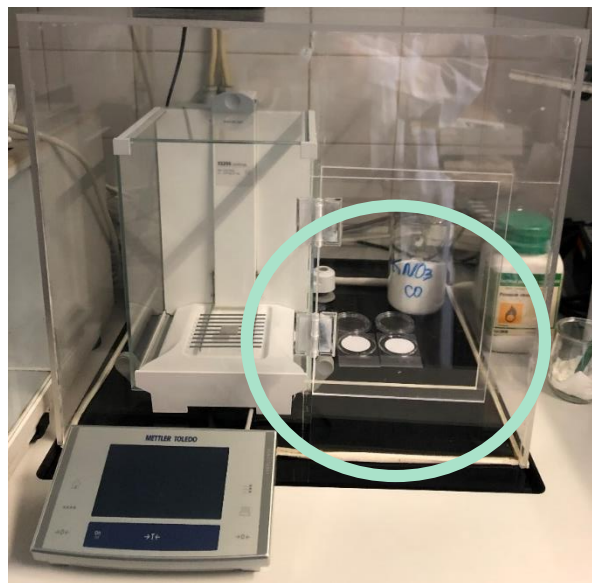
Pesagem dos
filtros antes da
amostragem



Bomba +
amostrador

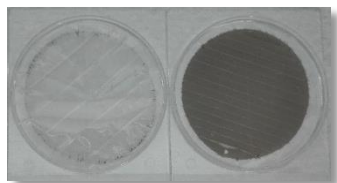


Pesagem dos
filtros após a
amostragem



Qualidade do Ar Interior

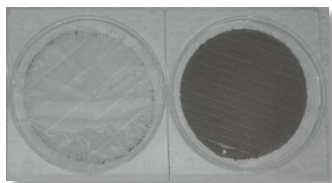
Análise Experimental



Análise
Gravimétrica



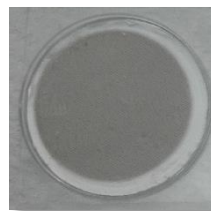
Balança
analítica



Análise
de
inorgânicos



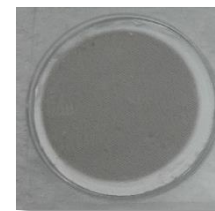
IC



Análise
de
partículas



SEM-EDS



Análise
de
partículas

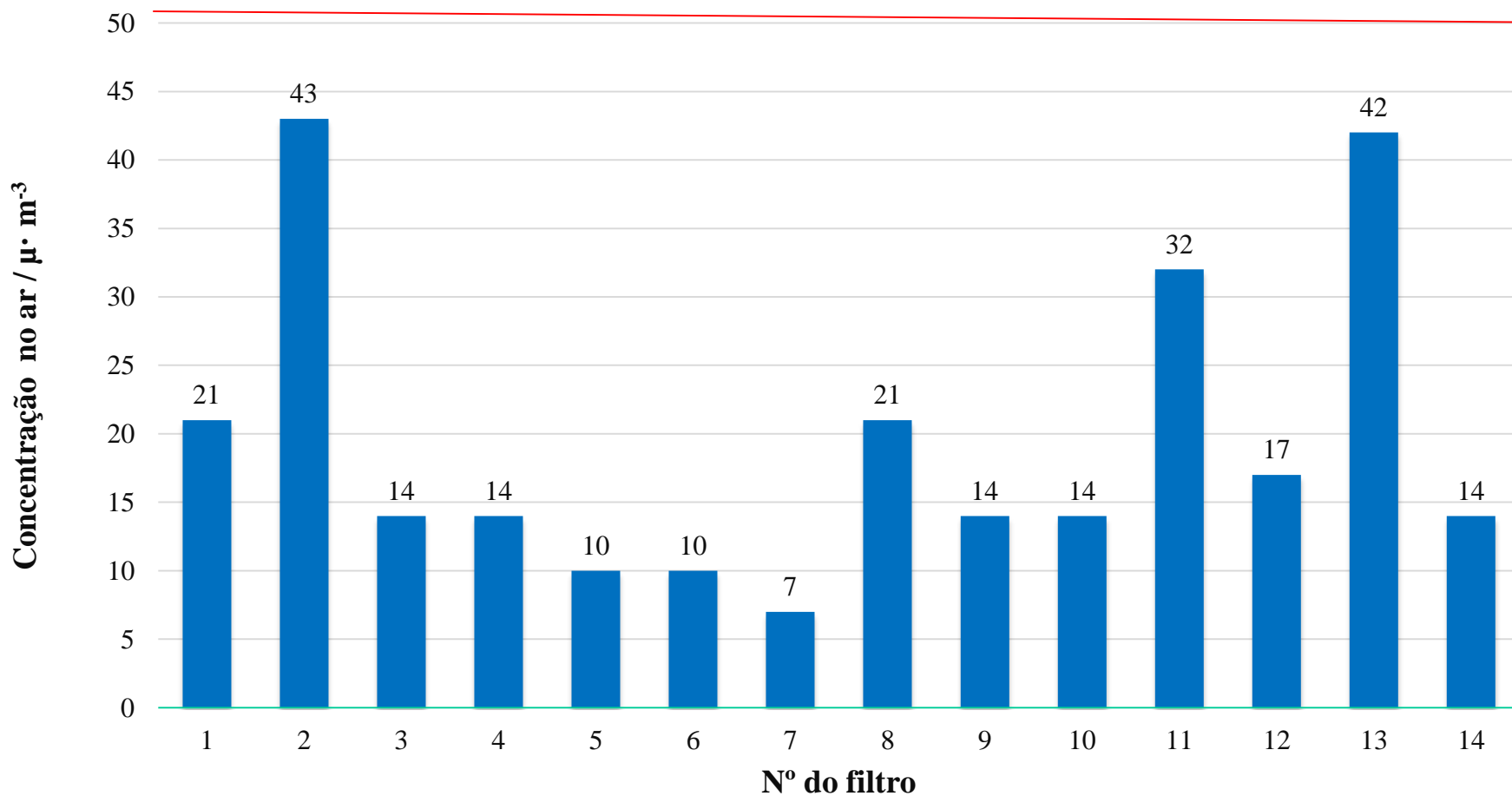


DIF RX

Qualidade do Ar Interior

Resultados

Análise gravimétrica



Monitorização da Qualidade do Ar



Obrigada pela V. Atenção