Aerossol atmosférico na zona Norte de Lisboa: composição, fontes e tendências

Filipa Pinto Garcia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Orientadoras:

Doutora Susana Marta Lopes Almeida

Doutora Célia dos Anjos Alves

Júri

Presidente: Professora Maria Joana Castelo-Branco de Assis Teixeira Neiva Correia

Orientadora: Doutora Susana Marta Lopes Almeida

Vogal: Doutora Estela Alexandra Domingos Vicente

Setembro 2021

Para a Carolina.

“Have no fear of perfection; you'll never reach it.

Nothing in life is to be feared; it is only to be understood.”

– Marie Curie

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação dependeu não só de mim, mas também de um conjunto de pessoas, que de forma direta e indireta me ajudaram a concretizar este trabalho, aos quais expresso os meus mais sinceros agradecimentos.

Às minhas orientadoras, Dra. Marta Almeida e Dra. Célia Alves pela partilha de conhecimento, disponibilidade e orientação ao longo destes meses. Em particular, à Dra. Marta Almeida por me ter dado a oportunidade de realizar esta dissertação e por todo o acompanhamento e motivação. À Dra. Célia Alves pelo apoio durante a realização da análise das amostragens.

A todas as pessoas que amavelmente se disponibilizaram para me ajudar durante a realização deste trabalho, em especial à Isabel Dionísio, à Dra. Carla Gamelas Reis, à Dra. Cátia Gonçalves e à Dra. Diana Patoilo.

Aos meus amigos de faculdade que me acompanharam ao longo destes últimos anos, ao André Vasconcelos, Andy Lerens, Beatriz Nunes, Daniel Fernandes, Daniel Pinheiro, Daniel Santos, Joana Vicente, Jorge Faria, João Ascenção, João Ramos, Mário Pinto Balsemão, Marius Guichard, Rita Justino e Rodrigo Costa, por terem tornado a minha experiência académica memorável. Em particular, quero agradecer à Beatriz, ao Rodrigo e ao João Ramos pela amizade incondicional, pelo carinho, preocupação e por todo o apoio que me deram.

Quero ainda agradecer às minhas amigas do coração, com quem tenho tido o prazer de partilhar tantas vitórias ao longo dos últimos catorze anos à Andreia Marques, Inês de Melo, Madalena Lemos e Rita Mendes, a motivação constante que me deram.

Aos meus pais, quero agradecer o esforço, a confiança, o apoio e o amor, por nunca me terem deixado desistir de concretizar os meus objetivos, sem eles nunca teria chegado aqui. À minha mãe, o meu maior exemplo de disciplina e de trabalho, todos os conselhos e opiniões que tantas vezes foram essenciais. Ao meu pai por, desde sempre, ter festejado cada pequena vitória minha e pelo exemplo que é para mim de luta e de força.

À minha irmã Carolina, por me fazer querer ser melhor e por me ajudar a ver a vida de uma forma mais leve e divertida. Agradeço por todas as gargalhadas, confidencias e amor, é para mim um exemplo de felicidade e será para sempre a minha fonte de inspiração.

A toda a minha família, que desde sempre me apoiou. Em especial à minha avó Zézinha e ao meu avô Qui por terem investido na minha formação, pelos valores e pelo carinho que me transmitiram ao longo destes anos. À minha avó Lurdes por todo o carinho e ao meu querido avô César, o homem com o maior coração que já conheci, por me ter incutido o valor da família e do esforço, pelas gargalhadas e por todas as boleias de salvamento. À Tia Bela e ao Tio Tó, que são mais do que tios, pelo amor, força, apoio e amizade que sempre demonstraram. Aos meus primos, com quem cresci lado a lado e que são uma espécie de irmãos mais velhos, à Catarina pelo carinho e preocupação e ao Diogo, o meu eterno companheiro de vida, por fazer ao meu lado este percurso apontando sempre para o infinito, é para

mim um exemplo de esforço e dedicação, agradeço-lhe a amizade, o companheirismo e a força ao longo de todos estes anos.

Por fim, gostaria de agradecer ao Fred, não só por ser um namorado incansável, mas sobretudo por ter sido um grande apoio ao longo desta aventura. Obrigada por todas as palavras de incentivo, por todos os abraços de força, todas as opiniões e conselhos, todos os momentos de descontração e por todas as gargalhadas. Ao longo dos últimos meses o seu amor, calma, apoio, compreensão, motivação e animo foram um dos meus maiores pilares e tornaram tudo muito mais fácil.

Resumo

Durante o ano de 2020, foi recolhido material particulado no Bairro de S. Francisco, em Camarate, uma zona residencial na periferia da região norte de Lisboa que, pela sua localização geográfica, apresenta características muito particulares relativamente à sua composição atmosférica.

Este estudo tem como objetivo estimar a contribuição de fontes antropogénicas para o aerossol atmosférico, assim como avaliar o impacte da COVID-19 nos níveis de concentração de material particulado.

A amostragem de PM_{10} foi realizada recorrendo a um amostrador Leckel MVS 6, entre fevereiro e setembro de 2020 e a sua composição química foi determinada pelas técnicas PIXE (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, e Ba), cromatografia iónica (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-}) e por um método de análise a múltiplos comprimentos de onda (carbono negro (CN)).

Os resultados mostraram que o NO_3^- e o CN, representam componentes maioritários do aerossol, contribuindo em média para cerca de 17% da massa de PM_{10}. Destacou-se ainda a presença de alguns elementos vestigiais tais como, Zn, Mn, P, Cu, Ba, Cr, V, As e Ni associados a emissões provenientes da queima de combustíveis fosseis, às emissões de não exaustão do tráfego rodoviário e da transformação de matéria-prima industrial. No período de amostragem pós-confinamento observou-se uma redução da concentração média de PM_{10} de 39% com As, Cu, K, Zn, K^+ e NO_3^- a apresentarem reduções de mais de 50% nas suas concentrações.

Palavras-chave: Aerossol Atmosférico; PM_{10}; Lisboa; Emissões antropogénicas; Tráfego rodoviário; COVID-19

Abstract

Throughout 2020, particulate material was collected from Bairro de S. Francisco, in Camarate, a residential area in the north boundary of Lisbon that, due to its geographical location, presents very peculiar characteristics regarding its atmospheric composition.

This study aims to estimate the contribution of anthropogenic sources to the atmospheric aerosol, as well as to assess the impact of COVID-19 on particulate matter concentration levels.

PM_{10} sampling was performed by a Leckel MVS6 sampler, between February and September 2020, and its chemical composition was determined by PIXE technique (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, and Ba), ionic chromatography (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^- and SO_4^{2-}) and through a method of analysis of multiple wavelengths (black carbon (BC)).

The results showed that NO_3^- and BC represent the major components of the aerosol, contributing, on average, to about 17% of the PM_{10} mass. It was also noted the presence of some trace elements, such as Zn, Mn, P, Cu, Ba, Cr, V, As and Ni, related to the emissions from fossil fuels combustion, non-exhaust emissions from road traffic and the transformation of industrial materials. In the post-lockdown sampling period, a 39% reduction of the average PM_{10} concentration was observed, with As, Cu, K, Zn, K^+ and NO_3^- having their concentrations reduced over 50%.

Keywords: Atmospheric Aerosol; PM_{10}; Lisbon; Anthropogenic Emissions; Road Traffic; COVID-19

Índice

Resumo i

Abstract ii

Índice iii

Índice de Figuras vi

Índice de Tabelas ix

Índice de Tabelas em Anexo x

Lista de abreviaturas e acrónimos xi

1. Introdução 1

1.1. Enquadramento 1

1.2. Objetivos e âmbito da dissertação 2

1.3. Estrutura da Dissertação 2

2. Estado da Arte 4

2.1. Atmosfera 4

2.2. Poluição Atmosférica 6

2.2.1. Enquadramento legal (UE/EPA/OMS) 7

2.2.2. Partículas Atmosféricas 8

2.2.2.1. Dimensão e formação das partículas atmosféricas 9

2.2.2.2. Carbono negro 12

2.2.2.3. Impactes 13

2.3. Emissões de PM_{10} na Europa 18

2.4. Concentrações atmosféricas de PM_{10} em Portugal 19

2.5. COVID-19 21

3. Método 24

3.1. Local de Amostragem 24

3.1.1. Caraterização da Zona de Estudo 25

3.2. Método de amostragem 27

3.2.1. Campanhas de amostragem 27

3.2.2. Equipamentos de amostragem 28

3.3. Determinação Analítica 29

3.3.1. Análise Gravimétrica 29

3.3.2. Análise do Carbono Negro 30

3.3.3. Análise Elementar de Material Particulado 33
3.3.4. Análise de Iões Solúveis 33
3.3.4.1. Extração Aquosa 34
3.3.4.2. Determinação Analítica dos Iões Solúveis em Água 35
3.3.5. Controlo de Qualidade 37
3.3.5.1. Balanço Iónico 38
3.3.5.2. Componentes Insolúveis em Água - Comparação entre as concentrações elementares e concentrações iónicas 38
3.4. Interpretação de resultados 40
3.4.1. Rede de monitorização da Qualidade do Ar 40
3.4.2. Dados meteorológicos 41
3.4.3. Trajetórias de massas de ar retrógradas 41
3.4.4. Mapas de previsão de eventos naturais com origem em regiões áridas 41
3.4.5. Dados de tráfego rodoviário 41
3.4.6. Dados de tráfego aéreo 42
3.4.7. Testes estatísticos 42
4. Resultados e Discussão 43
4.1. Caracterização do material particulado amostrado 43
4.1.1. Concentração Mássica de PM_{10} 43
4.1.2. Análise da Composição Química do Aerossol 45
4.1.2.1. Iões solúveis em água 47
4.1.2.2. Concentrações Elementares 49
4.1.2.3. Carbono Negro 51
4.1.3. Balanço Mássico 51
4.2. Eventos responsáveis pela variação da concentração de material particulado 54
4.2.1. Condições meteorológicas 55
4.2.2. Trajetórias de massas de ar 57
4.2.3. Diferenças entre dias da semana e domingos 59
4.2.4. Covid-19 60
5. Conclusão 64
Referências bibliográficas 67
Anexos I
A. Principais poluentes atmosféricos, fontes e efeitos I
B. Valores estabelecidos pela UE, US EPA e OMS para os principais poluentes atmosféricos VI

C. Soluções padrão de aniões e de catiões X

D. Testes estatísticos não paramétricos..... XII

E. Coeficientes de correlação de Spearman (ρ) dos constituintes do aerossol..... XVIII

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática das camadas atmosféricas. Adaptado de (Seinfeld & Pandis, 1998). 5

Figura 2 - Esquema representativo das dimensões das partículas atmosféricas. Adaptado de (Guilbaud, 2018). 10

Figura 3 - Esquema de distribuição por tamanho das partículas de um aerossol atmosférico. As principais fontes, mecanismos de formação e de remoção de partículas atmosféricas (Alves, 2005). 11

Figura 4 - Tempo de residência das partículas em função do seu raio. Adaptado de (Brito et al., 2018). 12

Figura 5 - Concentração media diária de SO_2 e partículas atmosféricas e número diário de mortes durante o episódio de Fog ocorrido em Londres, em dezembro de 1952. Adaptado de (Brimblecombe, 1987). 14

Figura 6 - Probabilidade de deposição das partículas inaláveis no trato respiratório, de acordo com a sua dimensão. Adaptado de (WHO, 2004).....15

Figura 7 - Emissões de PM_{10} entre 2000-2018: (a) na EU- 28; (b) em Portugal (EEA, 2020c). 18

Figura 8 - Emissões de PM_{10} na EU- 28: (a) percentagem por setor de atividade, 2018; (b) tendência das cinco principais categorias chave entre 2000 e 2018 (Eixo vertical do lado direito corresponde aos valores do '1A4bi – Setor Doméstico') (EEA, 2020c).....19

Figura 9 - (a) Médias anuais de PM_{10} em Portugal e variações das concentrações de PM_{10} nos principais tipos de estações, entre 2015 e 2019 (APA, 2021b); (b) Concentração média de PM_{10} em cada estação para os anos de 2015, 2016, 2017, 2018 e 2019 (EEA, 2021a). 20

Figura 10 - Emissões de NO_2 na Península Ibérica em março de 2019 e em março de 2020 (ESA, 2020). 22

Figura 11 - Médias mensais de PM_{10} (colunas azuis) em Portugal, 2020; Diferença, em média, das concentrações PM_{10} em estações de tráfego, em comparação com o mês anterior (linha laranja) (EEA, 2020a). 22

Figura 12 - Localização do Bairro de S. Francisco, em Camarate. (a) Mapa da Área Metropolitana de Lisboa (INE, 2015); (b) Mapa do Concelho de Loures (Câmara Municipal de Loures, 2014b); (c) Mapa da Freguesia de Camarate (Jornal de Camarate, 2010). 25

Figura 13 - Localização do posto de amostragem e dos principais pontos industriais e de tráfego automóvel e aéreo. 26

Figura 14 - Equipamento de amostragem Leckel MVS 6, colocado no exterior da Escola Básica nº 5 de Camarate, Bairro de S. Francisco. 28

Figura 15 - Instrumento de absorção de carbono negro a múltiplos comprimentos de onda, MABI ANSTO (Atanacio et al., n.d.). 30

Figura 16 - Relação entre ln(I0/I) para λ = 639 nm e (a) ln(I0/I) para λ = 405 nm; (b) ln(I0/I) para λ = 465 nm; (c) ln(I0/I) para λ = 525 nm; (d) ln(I0/I) para λ = 870 nm; (e) ln(I0/I) para λ = 940 nm; (f) ln(I0/I) para λ = 1050 nm. 31

Figura 17 - Coeficientes de absorção de massa para um filtro PM_{10} de Teflon (47 mm). 32

Figura 18 - (a) Banho ultrassónico (Sonorex RK156, Bandelin); (b) Seringa e filtro de PVDF (WhatmanTM). 34

Figura 19 - Soluções padrão utilizadas na calibração do sistema. 35

Figura 20 - Representação esquemática de um sistema típico de CI. Adaptado de (R.D. Down & Lehr, 2004). 35

Figura 21 - Sistema de CI do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. 36

Figura 22 - Exemplo de cromatograma de aniões em amostra de partículas e respetivos tempos de retenção quantificados no Bairro de S. Francisco. 37

Figura 23 - Exemplo de cromatograma de catiões em amostra de partículas e respetivos tempos de retenção quantificados no Bairro de S. Francisco. 37

Figura 24 - Correlação entre a concentração de aniões e a concentração de catiões. 38

Figura 25 - Comparação das concentrações elementares, obtidas pela técnica PIXE (Na, Mg, S, Cl, K e Ca) com as concentrações dos iões solúveis em água correspondentes, obtidas por cromatografia iónica (Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, K^+ e Ca^{2+}).Comparação realizada em termos de massa do elemento ou ião por volume de ar (ng/m^3) e massa do elemento ou ião por massa total de partículas no filtro (ng/mg). 39

Figura 26 - Localização geográfica das estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar, num raio de 5 km do posto de amostragem....40

Figura 27 - Concentração mássica de partículas de PM_{10} no Bairro de S. Francisco entre fevereiro e setembro de 2020. Colunas mais claras correspondem a amostragens realizadas ao domingo. 43

Figura 28 - Concentração média de PM_{10} obtida nas amostragens versus concentrações observadas nas estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar (APA, 2021a)....45

Figura 29 - Variação temporal de PM_{10} e da concentração global dos iões solúveis em água (colunas azuis e laranjas, respetivamente) e contribuição dos iões solúveis em água para a massa de PM_{10} (linha amarela). 47

Figura 30 - Relação entre as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- (ng/m^3) para as estações de Outono/Inverno e Primavera/Verão. 48

Figura 31 - Contribuição dos elementos químicos predominantes nas amostras, para a massa de PM_{10}. 49

Figura 32 - Variação de CN durante o período de amostragem. Colunas mais claras correspondem a amostragens realizadas aos domingos.....51

Figura 33 - Contribuição mássica de cada espécie para a massa total de PM_{10}.....53

Figura 34 - Rosa dos ventos para o período de amostragem.....55

Figura 35 – Concentrações de PM_{10} por setor para o período de amostragem. 56

Figura 36 - (a) Variação da direção (barras) e velocidade (linha) do vento ao longo da amostragem; (b) Variação da humidade relativa e da temperatura para os dias de amostragem. 56

Figura 37 - Trajetórias de massas de ar retrógradas geradas pelo modelo HYSPLIT para o período de 1-7 de fevereiro de 2020 (NOOA, 2021). 58

Figura 38 - Previsão da concentração de partículas à superfície entre 6 e 7 fevereiro 2020 (BSC-CNS, 2021) 59

Figura 39- Razões entre as concentrações mássicas médias para os dias de semana e domingos no período de amostragem pré e pós-confinamento.....59

Figura 40 – Evolução cronológica das principais medidas adotadas em Portugal para controlar a pandemia de COVID-19. 61

Figura 41 - Percentagens de redução das concentrações dos componentes do aerossol, com concentrações amostradas pós-confinamento significativamente inferiores ($p<0.05$), às registadas nas amostragens pré-confinamento. Os dados relativos aos testes estatísticos não paramétricos, encontram-se inseridos em anexo na *Tabela A. 6*.....62

Figura 42 – Variações de tráfego aéreo e rodoviário observadas em Lisboa durante o período de amostragem e respetivas concentrações de PM_{10} obtidas na amostragem realizada no Bairro de S. Francisco. Os volumes de tráfego foram calculados a partir de comparações com os volumes base de 13 de janeiro de 2020. 63

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição atmosférica. Dados divulgados pela NASA (Williams, 2009). 4

Tabela 2 - Campanhas de amostragem realizadas no Bairro de S. Francisco. 27

Tabela 3 - Concentrações médias e intervalo de variação dos constituintes do aerossol detetados no Bairro de S. Francisco. Valores em ng/m^3. 46

Índice de Tabelas em Anexo

Tabela A. 1- Principais poluentes atmosféricos com efeitos na saúde, no ambiente e no clima (EEA, 2020b; Godish, 2004; Seinfeld & Pandis, 1998)..... I

Tabela A. 2 - Valores estabelecidos pela União Europeia (UE), Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos (US EPA) e Organização Mundial de Saúde (OMS). (Decreto-Lei n.o 47/2017, de 10 de maio, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2017; EPA, 2021; WHO, 2000, 2006) VI

Tabela A. 3 - Concentrações de iões nas soluções padrão de aniões utilizadas no estudo..... X

Tabela A. 4 - Concentrações de iões nas soluções padrão de catiões utilizadas no estudo..... XI

Tabela A. 5 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza..... XII

Tabela A. 6 - Teste Mann-Whitney U para as variáveis Pré-Confinamento/Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza. XIII

Tabela A. 7 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo no período de amostragem Pré-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza. XIV

Tabela A. 8 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo no período de amostragem Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza. XV

Tabela A. 9 – Teste Wilcoxon Matched Pairs para as variáveis Estação & Ponto de Amostragem no período de amostragem Pré-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza. XVI

Tabela A. 10 – Teste Wilcoxon Matched Pairs para as variáveis Estação & Ponto de Amostragem no período de amostragem Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza. XVII

Tabela A. 11 - Coeficientes de correlação dos principais iões solúveis em água do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito..... XVIII

Tabela A. 12 - Coeficientes de correlação dos principais elementos do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito..... XIX

Tabela A. 13 - Coeficientes de correlação dos principais iões solúveis em água e elementos do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito..... XX

Lista de abreviaturas e acrónimos

Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
BSC-CNS	Barcelona Supercomputing Center
CI	Cromatografia Iónica, *Ion Chromatography*
CN	Carbono Negro, *Black Carbon*
COVID-19	Doença provocada pelo novo coronavírus SARS-COV-2
DGS	Direção Geral de Saúde
EEA	Agência Europeia do Ambiente, *European Environment Agency*
EPA	Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos
Eurocontrol	European Organization for the safety of air navigation
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
IBA	Técnicas de análise com feixes de iões, *Ion beam analysis*
INE	Instituto Nacional de Estatística
MABI	Instrumento de absorção de carbono negro a múltiplos comprimentos de onda, *Multi-wavelength absorption black carbon instrument*
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OMS	Organização Mundial de Saúde
PIXE	Emissão de Raios-X Induzida por Partículas, *Particle-Induced X-ray Emission*
PM	Matéria particulada, *Particulate Matter*
PM_{10}	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10 µm, *Particulate Matter with an aerodynamic diameter less than or equal to 10* µm
$PM_{2.5}$	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 2,5 µm, *Particulate Matter with an aerodynamic diameter less than or equal to 2.5* µm
QualAr	Base de Dados Online sobre Qualidade do Ar
UE	União Europeia

Símbolos Químicos

NH_4^+	Ião Amónio
Br^-	Ião Brometo
Ca^{2+}	Ião Cálcio
Cl^-	Ião Cloreto
F^-	Ião Fluoreto
PO_4^{3-}	Ião Fosfato
Li^+	Ião Lítio
Mg^{2+}	Ião Magnésio
NO_3^-	Ião Nitrato
NO_2^-	Ião Nitrito
K^+	Ião Potássio
Na^+	Ião Sódio
SO_4^{2-}	Ião Sulfato

Elementos Químicos

Al	Alumínio
As	Arsénio
Ba	Bário
Br	Bromo
Ca	Cálcio
Pb	Chumbo
Cl	Cloro
Cu	Cobre
Cr	Crómio
S	Enxofre
Sr	Estrôncio
Fe	Ferro
P	Fósforo
Y	Ítrio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
Ni	Níquel
K	Potássio
Rb	Rubídio
Se	Selénio
Si	Silício
Na	Sódio
Ti	Titânio
V	Vanádio
Zn	Zinco
Zr	Zircónio

1. Introdução

1.1. Enquadramento

O ar é sem dúvida um elemento essencial à vida, sendo por isso a qualidade do ar um parâmetro de preocupação fundamental quando falamos de saúde ambiental, de modo a garantir qualidade de vida a uma população.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), nove em cada dez pessoas respiram ar que excede os limites das diretrizes da OMS, contendo níveis elevados de poluentes e matando cerca de 7 milhões de pessoas todos os anos (WHO, 2021). As evidências mostram que a poluição do ar nos níveis atuais nas cidades europeias é responsável, não só, por uma carga significativa de mortes, mas também internamentos hospitalares e aumento de sintomas, especialmente para doenças respiratórias e cardiovasculares (WHO, 2018). Algumas populações são mais afetadas pela poluição do ar do que outras, porque estão mais expostas ou suscetíveis aos riscos ambientais. Os grupos socioeconómicos mais baixos, assim como as populações mais sensíveis como as crianças, idosos e indivíduos com problemas respiratórios tendencialmente são os mais afetados.

Os poluentes com maior impacte na saúde humana, são a matéria particulada, o ozono troposférico e os óxidos de azoto (EEA, 2020b). A exposição aos poluentes presentes no ar está, em grande parte, fora do controle de cada indivíduo e requer ação das autoridades públicas a nível nacional, regional e até internacional como forma de controlo e prevenção. As fontes de poluição do ar são múltiplas e específicas ao contexto, diferem significativamente entre regiões e dependem de vários fatores, tais como o nível de urbanização, densidade de tráfego e tipos de indústrias presentes na região, sendo os níveis mais elevados de poluição atmosférica normalmente encontrados em áreas urbanas ou industriais.

A área onde é desenvolvido este estudo reveste-se de especial importância por dois motivos principais. Primeiro, por estar localizada numa zona industrializada, muito próxima do Aeroporto de Lisboa e rodeada por vias de acesso à cidade, o que compreende uma grande variedade de fontes emissoras. Segundo, por se enquadrar numa localidade com elevada densidade populacional, contribuindo desta forma para um problema com bastante impacte na saúde pública.

Apesar de, a nível global, se tomarem cada vez mais medidas que visam a redução da exposição a poluentes atmosféricos, a degradação da qualidade do ar continua a ser um problema. O estudo dos aerossóis atmosféricos, permite desta forma identificar as suas fontes de modo a entender a sua contribuição para a poluição. Assim como avaliar os efeitos das condições atmosféricas para a concentração destes poluentes, desenvolvendo meios de controlo de emissões e medidas de prevenção mais localizadas.

Neste sentido surge a motivação para a elaboração desta dissertação de mestrado.

1.2. Objetivos e âmbito da dissertação

Esta dissertação enquadra-se no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente do Instituto Superior Técnico, onde se propôs efetuar a monitorização e avaliação da qualidade do ar, no Bairro de S. Francisco, em Camarate, sendo o principal objetivo, a análise da situação atual e a avaliação da contribuição das diversas fontes de poluição atmosférica existentes na área alvo do estudo.

Face ao contexto temporal muito particular em que se desenvolveu o estudo, a análise em questão teve, ainda, o objetivo de avaliar os impactes da pandemia ao nível da qualidade do ar na região em apreço.

Considerando-se o principal objetivo deste trabalho de investigação, foi delineado o seguinte plano:

- Caracterização da área alvo do estudo e das diferentes fontes de poluição existentes na região;
- Desenvolvimento de uma metodologia de avaliação da qualidade do ar, que incluiu a monitorização das concentrações de partículas de PM_{10} e posterior análise de parâmetros químicos;
- Identificação das principais fontes naturais e antropogénicas, responsáveis pelos níveis de material particulado na área piloto;
- Determinação da influência das condições meteorológicas e de transporte a longas distâncias de material particulado, nas propriedades do aerossol;
- Avaliação do impacte da COVID-19 nas características do aerossol amostrado.

Com esta dissertação pretende-se não só, avaliar a problemática da exposição a PM_{10} pela população residente no Bairro de S. Francisco, mas também sugerir medidas que minimizem a concentração destes poluentes melhorando a saúde e bem-estar da população.

O presente estudo foi efetuado em cooperação com a equipa responsável pela componente de qualidade do ar no Grupo de Engenharia e Técnicas Nucleares do C2TN.

1.3. Estrutura da Dissertação

De forma a contemplar todo o processo desenvolvido ao longo da elaboração deste trabalho, a presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

No capítulo atual, primeiro capítulo “Introdução”, é feito um enquadramento do trabalho, salientando a sua motivação e os principais objetivos, contextualizando a área em que o trabalho se insere.

No segundo capítulo, “Estado da Arte”, é elaborada uma revisão bibliográfica onde são abordados vários pilares relativos à temática em discussão, fornecendo deste modo uma visão mais detalhada dos conceitos fundamentais sobre o aerossol atmosférico.

O terceiro capítulo, “Método”, centra-se nos pontos relevantes da elaboração da parte experimental. Inicia-se pela descrição do local de amostragem e das metodologias adotadas no desenvolvimento das diversas etapas, fornecendo as informações essenciais sobre as técnicas utilizadas na amostragem e na caracterização do aerossol, bem como os métodos utilizados na análise de resultados.

O quarto capítulo, “Resultados e Discussão”, consiste na descrição e análise dos resultados obtidos nas campanhas realizadas, para a caracterização do material particulado. Recorrendo-se à avaliação das concentrações dos constituintes do aerossol e identificação das suas principais fontes. São ainda caracterizados os principais eventos que afetam a composição do material particulado durante a amostragem realizada.

Por fim, no quinto capítulo “Conclusão”, é feito um balanço final do trabalho realizado, referindo-se as principais conclusões a que se chegou, assim como as mais-valias deste estudo, sugerindo recomendações e perspetivas futuras, especificando as limitações encontradas.

2. Estado da Arte

Ao longo desde capítulo, apresenta-se de forma clara e objetiva os conceitos teóricos fundamentais sobre o aerossol atmosférico, necessários à compreensão desta dissertação.

Inicia-se com uma abordagem geral ao que é a atmosfera e ao tema da poluição atmosférica, de forma a obter o enquadramento necessário para um enfoque nas partículas atmosféricas, que são o principal alvo deste estudo. Assim, primeiramente o subcapítulo dedicado às partículas atmosféricas foca-se em abordar as suas propriedades e principais fontes, assim como o enquadramento legal em que se inserem, incluindo uma abordagem aos principais impactes a estas associados. Por fim, é realizada uma reflexão relativa ao impacte da COVID-19 nos níveis de qualidade do ar.

2.1. Atmosfera

A atmosfera da Terra é constituída por uma mistura de gases, nos quais se encontram suspensas quantidades variáveis de pequenas partículas sólidas e líquidas. A sua composição atual é o resultado da evolução geológica e biológica da Terra, tornando-a o único planeta do sistema solar com uma atmosfera que permite a existência de vida.

Atualmente, o azoto e o oxigénio são os gases mais abundantes na atmosfera terrestre, representando aproximadamente 78 e 21%, respetivamente, da massa e do volume atmosféricos. O restante 1% é atribuído a gases traçadores, fundamentalmente ao árgon, ao dióxido de carbono e uma pequeníssima quantidade a outros gases e ao vapor de água (Godish, 2004). Na *Tabela 1* apresenta-se a proporção dos diferentes gases que constituem a atmosfera, em relação ao ar seco.

Tabela 1 - Composição atmosférica. Dados divulgados pela NASA (Williams, 2009).

Componente	Concentração em volume
Azoto (N_2)	78.08%
Oxigénio (O_2)	20.95%
Árgon (Ar)	9340 ppm
Dióxido de Carbono (CO_2)	410 ppm
Néon (Ne)	18.18 ppm
Hélio (He)	5.24 ppm
Metano (CH_4)	1.7 ppm
Krípton (Kr)	1.14 ppm
Hidrogénio (H_2)	0.55 ppm
Ozono (O_3)	VAR
Vapor de água	VAR

A composição atmosférica da Terra oscila, ligeiramente, uma vez que as quantidades dos gases são controladas ao longo do tempo geológico pela biosfera e pelas emissões terrestres (Seinfeld & Pandis, 1998). O azoto, o oxigénio, o árgon, o néon, o hélio, o krípton e o hidrogénio estão presentes em concentrações quase invariáveis, no entanto, outros gases como o vapor de água, o dióxido de carbono, o metano e o ozono variam temporal e espacialmente (Godish, 2004). O vapor de água é o constituinte atmosférico com maior grau de variabilidade, devido à evaporação e à precipitação (Seinfeld & Pandis, 1998).

A atmosfera terrestre caracteriza-se por variações de temperatura, pressão e densidade com a altitude. De facto, a variação do perfil de temperatura e as reações químicas que ocorrem ao longo de diferentes altitudes são a base de distinção para as diferentes camadas da atmosfera (Seinfeld & Pandis, 1998). Na *Figura 1*, encontra-se representado o perfil de variação de temperatura com a altitude das camadas da atmosfera.

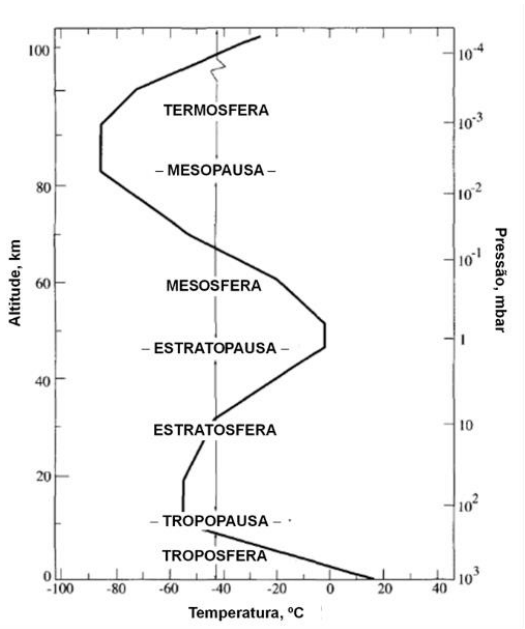


Figura 1 - Representação esquemática das camadas atmosféricas. Adaptado de (Seinfeld & Pandis, 1998).

A Troposfera é a camada inferior da atmosfera, tendo por isso especial importância, uma vez que se trata da camada onde os seres humanos se encontram e onde a atividade biológica ocorre (Godish, 2004). Esta camada, localiza-se entre a superfície terrestre e a Estratosfera, tendo como limite superior a Tropopausa. Corresponde a cerca de 80% da massa atmosférica e atinge aproximadamente, 10-15km de altitude, dependendo da latitude e da altura do ano (Seinfeld & Pandis, 1998). Ao longo da mesma, a temperatura decresce com o aumento da altitude e ocorre uma mistura vertical rápida, sendo nela que têm origem praticamente todas as massas de ar que caracterizam os fenómenos meteorológicos da Terra (Godish, 2004; Seinfeld & Pandis, 1998). As características desta camada revelam também, por isso, elevado interesse no controlo da poluição, não só, por ser nesta camada que o ser humano vive, mas também por ser a camada recetora de poluentes resultantes das atividades antropogénicas e naturais.

2.2. Poluição Atmosférica

Num contexto histórico, a poluição atmosférica data há muitos anos atrás, ainda antes da Revolução Industrial (século XVIII). Inicialmente, a contaminação do ar, encontrava-se essencialmente, associada a processos naturais (fogos florestais, atividade vulcânica e processos metabólicos) e à utilização da madeira como combustível. Contudo, a Revolução Industrial ampliou o impacte humano sobre a qualidade do ar, com um aumento de emissões por fontes antropogénicas.

Em áreas urbanas onde o carvão era utilizado como combustível doméstico e industrial, a poluição atmosférica tornou-se, essencialmente, um problema. A proximidade das fábricas junto às cidades permitia facilitar a acessibilidade dos trabalhadores, no entanto, as suas emissões começaram a causar problemas de saúde na população, principalmente em pessoas que sofriam de doenças respiratórias pré-existentes, tornando-se responsáveis por milhares de mortes na época. Porém, só a partir de meados do século XX é que o aumento significativo dos impactes antropogénicos na atmosfera, levou à criação de medidas de consciencialização ambiental, sensibilizando para o perigo da poluição atmosférica e para a necessidade da criação de políticas que visassem à adoção de processos menos poluentes.

De facto, a poluição é uma questão fundamental não apenas a nível ambiental, mas também a nível social, que coloca múltiplos desafios em termos de gestão e mitigação pela sua complexidade. Deste modo, a ação política tem um papel essencial na tomada de medidas que reduzam os níveis de poluição atmosférica à escala global, regional ou local. Na Europa, a emissão de poluentes atmosféricos tem vindo a diminuir nas últimas décadas, levando a uma melhoria da qualidade do ar. Todavia, as concentrações de poluentes atmosféricos permanecem demasiado elevadas e os problemas relacionados com a qualidade do ar persistem (EEA, 2020d).

A poluição atmosférica pode ser definida como a presença de poluentes atmosféricos, em quantidades, com características ou com uma duração tal que, possa ter efeitos nocivos na saúde humana ou no ambiente. Este termo, poluentes atmosféricos, refere-se a uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas e certos gases suspensos no ar, constituída por vários compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo ácidos e metais.

De forma geral, os principais poluentes a ter em consideração na avaliação da qualidade do ar ambiente, são (EEA, 2020b; Godish, 2004; Seinfeld & Pandis, 1998):

- Matéria Particulada (PM);
- Dióxido de Enxofre (SO_2);
- Óxidos de Azoto (NO_X);
- Monóxido de Carbono (CO);
- Benzeno (C_6H_6);
- Amoníaco (NH_3);
- Carbono Negro (CN);
- Dióxido de Carbono (CO_2);
- Metano (CH_4);
- Metais pesados (Pb, As, Cd, Ni e Hg);
- Benzo(a)pireno (BaP);
- Ozono (O_3).

Estes podem ser classificados de acordo com a sua fonte emissora, como naturais, aquando resultantes do próprio ambiente (atividade vulcânica, brisas marinhas, incêndios florestais, poeiras do deserto), ou antropogénicos, resultantes da ação humana sobre o ambiente, em que a contribuição por parte da queima de combustível, do tráfego e das emissões industriais, domésticas e agrícolas se revelam importantes fatores.

Para além disso, de acordo com a forma como se originam, dependendo do tipo de emissão local e das condições meteorológicas e químicas da atmosfera estes são classificados como primários ou secundários. Os poluentes primários, são emitidos diretamente pelas fontes (naturais ou antropogénicas) para a atmosfera, já os poluentes secundários, resultam de transformações e reações químicas, que ocorrem na atmosfera. Por exemplo, o ozono troposférico resulta de reações fotoquímicas entre óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis (COV_s) (Seinfeld & Pandis, 1998).

Relativamente ao seu estado físico, os poluentes podem ser gasosos, sólidos (poeiras, fumos, cristais de gelo) ou líquidos (gotas de água). As partículas atmosféricas incluem substâncias sólidas e líquidas que quando dispersas na atmosfera dão pelo nome de aerossóis atmosféricos (Godish, 2004).

Na *Tabela A. 1, em anexo,* encontram-se descritos de uma forma sintetizada, os principais poluentes atmosféricos de acordo com as suas fontes e efeitos na saúde humana, no ambiente e no clima.

Os efeitos da poluição começam a fazer-se sentir na presença de poluentes atmosféricos acima do nível limiar. Contudo, esses efeitos são influenciados não apenas pela sua concentração, mas também pelo tempo de exposição. Assim, desde que o tempo de exposição seja curto, é possível tolerar níveis elevados de poluição sem sofrer efeitos adversos.

Os fatores que determinam o nível de poluição passam não apenas pela quantidade de poluentes no ar, mas também pelo espaço no qual os poluentes estão dispersos e ainda os mecanismos capazes de os remover. Por exemplo, o metano é removido da atmosfera quando reage com o radical hidroxilo (HO), no entanto, este depende da quantidade de monóxido de carbono, que é um produto da oxidação do CH_4. A concentração de HO depende ainda da concentração de ozono e óxidos de azoto. Sendo que alterações no CH_4 podem afetar a quantidade total de O_3 na atmosfera, fazendo com que o próprio CH_4 afete a concentração da espécie, OH, que promove a sua remoção (Seinfeld & Pandis, 1998).

2.2.1. Enquadramento legal (UE/EPA/OMS)

A legislação referente a esta matéria foca-se em estabelecer limites e objetivos de qualidade do ar tendo em conta os últimos progressos científicos e técnicos neste domínio propondo normas, orientações e programas destinados a preservar e melhorar a qualidade do ar ambiente.

Os padrões europeus relativos às concentrações dos principais poluentes atmosféricos, encontram-se publicados no o Decreto-Lei n.º 47/2017, de 10 de maio, que procede à segunda alteração ao Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, que estabelece o regime da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente, transpondo a Diretiva (UE) 2015/1480 da Comissão, de 28 de agosto de 2015.

O Decreto-Lei n.º 47/2017, de 10 de maio, estabelece valores limite das concentrações no ar ambiente para partículas em suspensão (PM_{10} e $PM_{2.5}$), dióxido de enxofre, dióxido de azoto (NO_2), monóxido de carbono, benzeno, chumbo (Pb) e ainda, entre outros, valores alvo para as concentrações de ozono, benzo(a)pireno e metais pesados, nomeadamente o arsénio (As), cádmio (Cd) e o níquel (Ni) dada a existência de evidências científicas de que se tratam de agentes carcinogénicos genotóxicos (carcinogéneos que reagem com o DNA) para os seres humanos.

O valor limite trata-se de um nível fixo, a atingir num prazo determinado e que, quando atingido, não deve ser excedido, já o valor alvo trata-se de uma concentração no ar ambiente a ser alcançada, durante um determinado período de tempo. Estes valores são determinados com base em conhecimentos científicos e têm o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos para a saúde humana e para o ambiente na sua globalidade.

Na *Tabela A. 2*, em anexo, são apresentados os valores limite/alvo impostos pela União Europeia (UE) juntamente com os limites estabelecidos pela Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos (US EPA) (EPA, 2021) tal como, os valores guia propostos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (WHO, 2000, 2006).

2.2.2. Partículas Atmosféricas

As partículas atmosféricas consistem numa mistura complexa de partículas, extremamente pequenas, sólidas e líquidas suspensas no ar, constituídas por vários compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo ácidos e metais (Querol et al., 2004; Seinfeld & Pandis, 1998). Os seus principais componentes são sulfato, nitratos, amónia, cloreto de sódio, carbono negro, poeira mineral e água.

Como referido anteriormente os poluentes atmosféricos podem ser classificados de acordo com a sua origem, a classificação dos aerossóis é assim feita distinguindo as partículas primárias das secundárias.

As partículas primárias são emitidas por múltiplas fontes naturais e antropogénicas, abrangendo a atividade vulcânica, os incêndios florestais, o spray marinho, a ressuspensão e transporte de poeiras, as emissões provenientes de processos de combustão e de certas atividades industriais e agrícolas, e ainda alguns processos de construção e demolição (Alves, 2005).

A degradação da qualidade do ar deve-se, na maior parte dos casos, a emissões de origem antropogénica predominantes em áreas urbanas e industriais, destacando-se o tráfego rodoviário (emissões de gases de escape, desgaste dos travões e dos pneus, abrasão do pavimento e fenómenos de ressuspensão de partículas depositadas nas estradas), as atividades industriais (emissões centrais de produção de energia, refinarias de petróleo, mineração), construção e aquecimento doméstico. Já nas áreas rurais, as principais fontes de aerossóis são a queima de biomassa e as emissões decorrentes de diversas atividades agrícolas. Entre as fontes naturais de material particulado podemos citar os mares e oceanos, desertos, solo, vulcões, vegetação, incêndios florestais e raios (Calvo et al., 2013).

Uma parte importante dos aerossóis resulta das transformações químicas que ocorrem na atmosfera, dando origem a partículas secundárias, das quais o SO_2, o NO_x, o NH_3, os COV_s e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) são os principais precursores (EEA, 2020b). Estes reagem na atmosfera podendo formar novas partículas ou até condensar as partículas pré-existentes, podendo distinguir-se três grupos principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários.

Os aerossóis de sulfato representam uma grande fração do material particulado antropogénico secundário, são formados pela oxidação a SO_2 e posteriormente a H_2SO_4, de sulfureto de hidrogénio (H_2S) emitido pelos processos biológicos, por vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos sulfurosos resultantes de atividades antropogénicas (Alves, 2005; WHO, 2006). As emissões de SO_2 provêm principalmente de fontes pontuais do setor da indústria e produção de energia.

Os aerossóis de nitrato derivam da oxidação e neutralização de compostos de NO_x e NH_3 emitidos a partir de fontes naturais (transformações microbianas nos solos) ou resultantes de atividades humanas (queima de combustíveis fósseis, atividade agrícola) (Alves, 2005). Em zonas urbanas, os óxidos de azoto, emitidos essencialmente pelos veículos automóveis, sofrem oxidação, dando origem à formação de ácido nítrico gasoso (HNO_3). Este composto pode ser neutralizado pelo NH_4^+, formando partículas finas de nitrato de amónio (NH_4NO_3) (WHO, 2006), ou ainda pelo cloreto de sódio (NaCl) ou pelo carbonato de cálcio ($CaCO_3$), resultando em partículas grosseiras de nitrato de sódio ($NaNO_3$) ou nitrato de cálcio (Ca_2NO_3), respetivamente (Almeida, 2004). O NH_3, resultante em grande parte da atividade agrícola, reage com o H_2SO_4 e o HNO_3, provenientes da queima de combustíveis fósseis, resultando em partículas de sulfato de amónio ($(NH_4)_2SO_4$) e de nitrato de amónio (NH_4NO_3).

Certos COVs, emitidos pela exsudação das plantas, transportes e indústrias, são oxidados para formar compostos menos voláteis, que formam aerossóis orgânicos secundários (Alves, 2005; EEA, 2020b).

As propriedades morfológicas, químicas, físicas e termodinâmicas das partículas na atmosfera, variam espacial e temporalmente, uma vez que são afetadas por eventos que ocorrem a uma escala local e regional, como a influência de fontes com características muito distintas e as transformações químicas na atmosfera, assim como, por acontecimentos à escala continental ou global, que envolvem transportes de longas distâncias por prolongados períodos de tempo (Almeida, 2004). Assim, a caracterização das partículas atmosféricas foca-se em diversos parâmetros, nomeadamente número, concentração, densidade, massa, dimensão, composição química e propriedades óticas (Seinfeld & Pandis, 1998).

2.2.2.1. Dimensão e formação das partículas atmosféricas

A determinação da dimensão das partículas atmosféricas tem especial importância pela sua influência em propriedades importantes como o volume, a massa e a velocidade de deposição, condicionando o transporte e a remoção de partículas do ar. Para além disso, a sua dimensão permite identificar as

fontes emissoras e processos químicos que lhes dão origem, bem como aferir o seu impacte na saúde e no clima (Almeida, 2004).

As partículas atmosféricas podem apresentar dimensões variadas, indo desde algumas dezenas de angströms (Å) até várias centenas de micrómetros (µm) (Seinfeld & Pandis, 1998). Algumas partículas como poeira, cinzas ou fuligem têm dimensões grandes o suficiente para serem detetadas a olho nu, sendo que, por vezes a sua cor escura também pode ter influência na sua deteção. Por outro lado, partículas com dimensões muito reduzidas são apenas visíveis ao microscópio eletrónico (EPA, 2016b).

A dimensão das partículas, depende das suas propriedades físicas e não da sua geometria, uma vez que muitas partículas na atmosfera possuem formas irregulares. Assim, a dimensão das partículas atmosféricas é expressa em diâmetro aerodinâmico (DA), este equivale ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g/cm^3), que apresenta a mesma velocidade de deposição que a partícula considerada (Seinfeld & Pandis, 1998). A nomenclatura internacionalmente utilizada para classificar as partículas atmosféricas de acordo com a sua dimensão é PM_X, que significa material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a x µm.

Na *Figura 2*, encontra-se representada a distribuição das partículas atmosféricas em várias gamas de tamanhos. De uma forma geral, as partículas com um DA inferior a 2.5 µm ($PM_{2.5}$) são designadas por fração “fina", enquanto aquelas que têm um DA entre 2.5 e 10 µm ($PM_{2.5-10}$) fazem parte da fração “grosseira”. Em particular, partículas de DA inferior a 0.1 µm pertencem à fração “ultrafina” (UFP) e são geralmente quantificadas em número, em vez de massa (Heal et al., 2012).

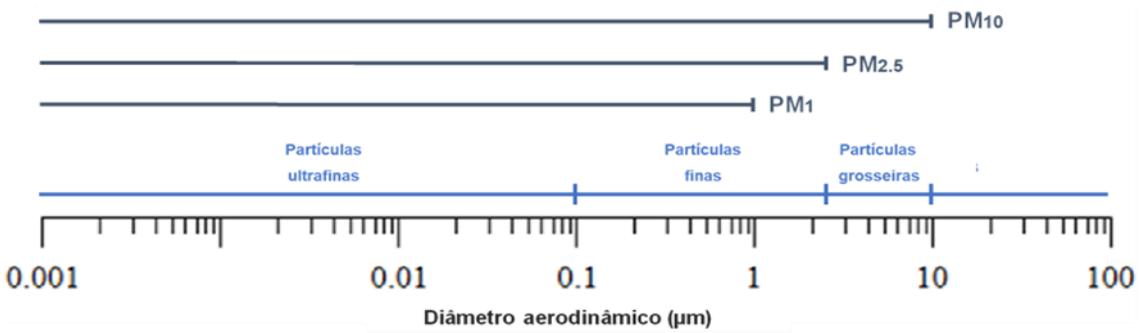


Figura 2 - Esquema representativo das dimensões das partículas atmosféricas. Adaptado de (Guilbaud, 2018).

A distribuição de tamanhos da PM pode ser muito variada, uma vez que depende de diversos fatores, entre os quais, fontes de emissão, fatores meteorológicos e localização geográfica. Partículas atmosféricas com diferentes tamanhos, assumem por isso diferentes comportamentos, desde a forma como se originam, a como são transformadas e removidas da atmosfera, possuindo uma composição química e propriedades óticas distintas (Godish, 2004). Os fenómenos relativos aos processos de formação que influenciam o tamanho das partículas são apresentados na *Figura 3*.

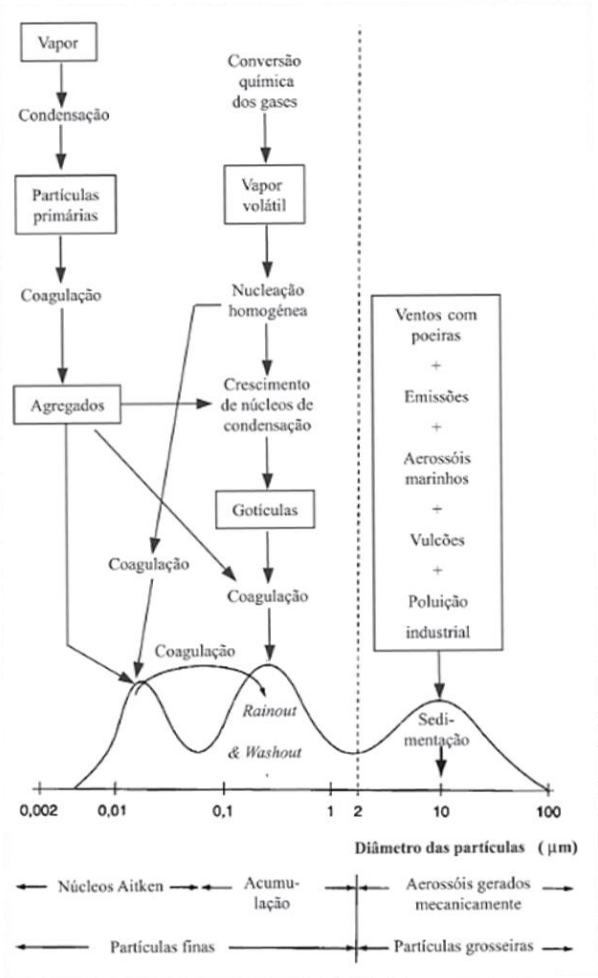


Figura 3 - Esquema de distribuição por tamanho das partículas de um aerossol atmosférico. As principais fontes, mecanismos de formação e de remoção de partículas atmosféricas (Alves, 2005).

As partículas podem dividir-se em três modos, modo de nucleação (0,001-0,1 μm), modo de acumulação (0,1-1 μm) e modo de sedimentação (>1 μm) (Alves, 2005). No modo de nucleação, as partículas resultam da conversão gás-partícula, a partir da condensação de vapores quentes que ao entrarem em contacto com o ar ambiente condensam rapidamente. No modo de acumulação, as partículas formam-se por coagulação (coagulação de partículas ultrafinas ou de partículas finas com ultrafinas) e por condensação heterogénea. O modo de sedimentação, engloba as partículas produzidas por processos mecânicos, através da desagregação de partículas sólidas maiores, provenientes de origens naturais e antropogénicas (Seinfeld & Pandis, 1998).

As partículas finas do modo acumulação são geralmente demasiado pequenas para se depositarem por gravidade e demasiado grandes para coagularem, permanecendo suspensas na atmosfera por períodos de dias a semanas, o que permite o seu transporte a longas distâncias. Uma vez que são essencialmente constituídas por material solúvel, constituem eficientes núcleos de condensação e são removidas da atmosfera durante a precipitação, sob deposição húmida. Relativamente às partículas grosseiras, estas são aquelas que menor tempo de residência possuem na atmosfera, sendo removidas em questão de minutos. A remoção destas partículas está normalmente associada a processos

gravitacionais, de deposição seca, que obedecem à sua velocidade de sedimentação. A *Figura 4* mostra o tempo de residência das partículas em função do seu tamanho.

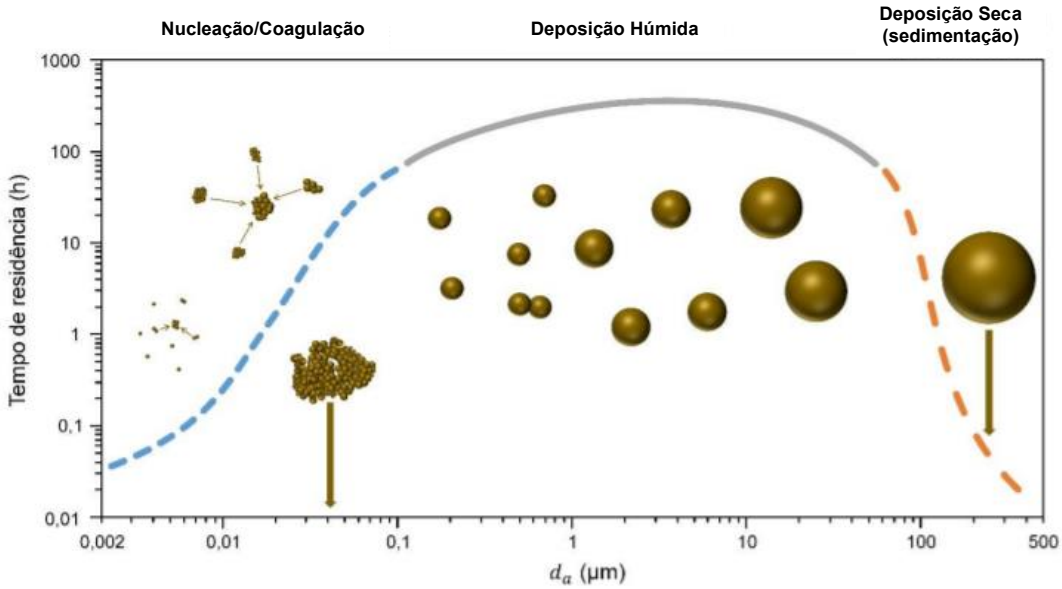


Figura 4 - Tempo de residência das partículas em função do seu raio. Adaptado de (Brito et al., 2018).

2.2.2.2. Carbono negro

O carbono negro (CN) também conhecido como carbono elementar ou carbono grafítico (Seinfeld & Pandis, 1998), é um dos componentes fundamentais da PM, representando o principal contribuinte para a carga de partículas finas em suspensão ($PM_{2.5}$) (EPA, 2016a).

Ao contrário de alguns poluentes que se formam na atmosfera a partir de substâncias precursoras, o CN é emitido diretamente para a atmosfera e provém predominantemente de processos de combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa (EEA, 2013b). Consequentemente, representa um bom indicador da existência de fontes de combustão, uma vez que suas propriedades físicas, e a concentração no ar variam de acordo com o tipo de combustível usado, as características de combustão e a meteorologia. As suas emissões, geralmente, provêm de fontes antropogénicas que incluem, fontes móveis (veículos automóveis a diesel, máquinas usadas na agricultura e na silvicultura, locomotivas, navios, entre outros), aquecimento doméstico devido à queima de biomassa (carvão e madeira) e queima de biomassa a céu aberto (incêndios florestais e queima de resíduos agrícolas) (EEA, 2013b).

A evolução dos estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica, permitiram concluir que o CN, contribui de forma relevante para os impactes sobre a saúde humana e para as alterações climáticas, para além de constituir um traçador das emissões de tráfego (APA, 2015; EEA, 2013b).

O CN está presente, principalmente, na chamada fração ultrafina (DA<0.1 µm) da matéria particulada. Devido ao tamanho, as partículas ultrafinas podem ser transportadas através do trato respiratório e das

membranas pulmonares, uma vez absorvidas entram diretamente na corrente sanguínea, e podem ser transferidas para vários órgãos aumentando o seu potencial para prejudicar a saúde humana (EEA, 2013b). A inalação de CN está por isso associada a diversos problemas de saúde, nomeadamente doenças respiratórias e cardiovasculares, cancro e até malformações fetais, sendo inclusivamente uma das principais causas de morte prematura no mundo (Climate and Clean Air Coalition, 2016).

Como referido anteriormente neste capítulo, as partículas são um poluente complexo, o CN é o componente da PM que mais absorve a radiação solar e de infravermelhos na atmosfera, provocando o aumento da temperatura do ar, sendo o seu impacte cerca de 460 a 1500 vezes mais forte do que o CO_2, por unidade de massa (Climate and Clean Air Coalition, 2016). Quando depositado no gelo ou na neve, reduz o seu albedo ou capacidade de refletir a luz solar, contribuindo para o aquecimento da sua superfície (IPCC, 2013). As regiões árticas e glaciares, como os Himalaias, são particularmente vulneráveis ao degelo, como resultado deste efeito. Para além disso o CN, assim como outras partículas, interage com as nuvens, modificando a sua refletividade e padrões de precipitação, estas alterações podem ter consequências a longo prazo para os ecossistemas (Climate and Clean Air Coalition, 2016).

2.2.2.3. Impactes

A poluição atmosférica representa uma ameaça global com grandes impactes na saúde humana e no meio ambiente (EEA, 2020b). As partículas atmosféricas são consideradas como um dos poluentes mais nocivos para a saúde humana, tornando-se cada vez maior o número de artigos na literatura científica que abordam este tema. Dependendo da sua composição química, a acumulação de partículas atmosféricas pode levar ainda a impactes negativos no meio ambiente, pela sua influência no equilíbrio energético da superfície da Terra, reduzindo a visibilidade, formando nuvens e afetando as transferências de calor na atmosfera, contribuindo assim para as alterações climáticas. O seu impacte estende-se ainda ao nível da biodiversidade levando à sua redução em certos ecossistemas e afetando o crescimento da vegetação e das culturas. Tem também impacte no ambiente construído, danificando, por exemplo, o património cultural (EEA, 2021b).

Impactes na Saúde Humana

Nas décadas de 1930, 40 e 50, vários episódios de poluição atmosférica chamaram a atenção para o potencial impacte dos aerossóis na saúde pública (Dockery & Pope III, 1994). Este efeito tornou-se bastante evidente a dezembro de 1952, em Londres, quando, um aumento de SO_2 e de partículas atmosféricas, devido a um fenómeno de inversão térmica que impediu a dispersão dos poluentes, levou à formação de uma nuvem sobre a cidade que permaneceu durante três dias, originando cerca de 4000 mortes, atribuindo-se a sua principal causa à bronquite, principalmente em pessoas com idades superiores a 55 anos (Wilson & Spengler, 1996). Verificando-se um padrão semelhante entre o número de mortes e as concentrações de poluentes como se pode observar na *Figura 5*.

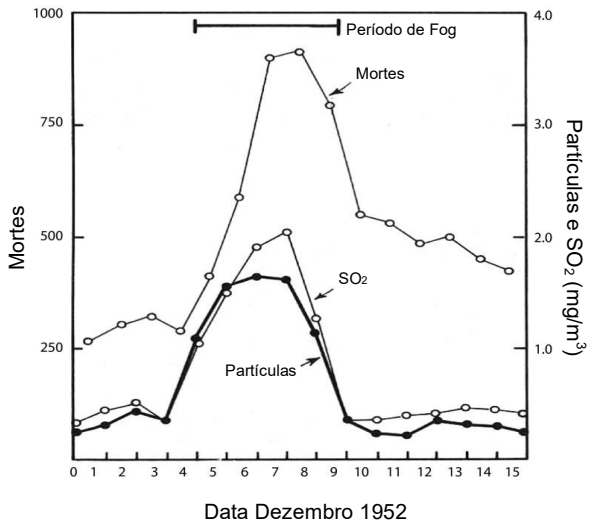


Figura 5 - Concentração media diária de SO_2 e partículas atmosféricas e número diário de mortes durante o episódio de Fog ocorrido em Londres, em dezembro de 1952. Adaptado de (Brimblecombe, 1987).

Episódios dramáticos de mortalidade excessiva, foram documentados de forma semelhante nos Estados Unidos em Donora, Pensilvânia, em 1948, e desempenharam um papel essencial na motivação de pesquisas sobre poluição do ar e legislação da qualidade do ar no Reino Unido e nos Estados Unidos (Samet, 2016).

Os grandes aumentos repentinos de doenças e mortes que acompanharam esses episódios, demonstraram que a poluição do ar pode afetar adversamente a saúde humana, fornecendo a primeira medida quantitativa dos impactes da poluição atmosférica. Uma série de estudos epidemiológicos tem mostrado claramente esta relação, enfatizando o aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares e da mortalidade diária associada à exposição a material particulado com diâmetro inferior a 10 µm (Dockery & Pope III, 1994; Eljarrat et al., 2020; Heal et al., 2012; Schwartz et al., 1996).

O risco associado à inalação depende assim das características do material particulado como a dimensão, forma, densidade e reatividade das partículas, e da zona do aparelho respiratório em que estas se depositam (Heyder, 2004; Schwartz et al., 1996). Neste sentido, importa conhecer qual a fração de partículas capaz de penetrar e de ficar depositada no interior do sistema respiratório.

Verifica-se que enquanto as partículas grosseiras tendem a depositar-se na região bronquial, nariz e laringe, as partículas finas depositam-se preferencialmente na periferia dos pulmões, principalmente nos bronquíolos e alvéolos pulmonares, atingindo profundamente o pulmão e tendo por isso o principal potencial de causar efeitos na saúde (Schwartz, 1993). Na *Figura 6* encontra-se representada a probabilidade de deposição das partículas inaláveis nas diversas regiões do sistema respiratório, de acordo com a sua dimensão.

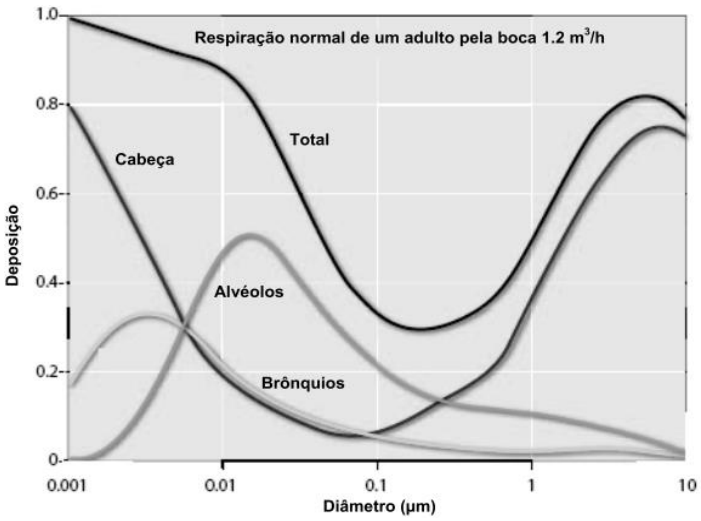


Figura 6 - Probabilidade de deposição das partículas inaláveis no trato respiratório, de acordo com a sua dimensão. Adaptado de (WHO, 2004).

As características químicas do material particulado, resultantes da sua constituição elementar e molecular, condicionam a sua reatividade na superfície de deposição. Certos compostos acídicos por vezes reagem com as paredes dos alvéolos pulmonares, enfraquecendo as defesas naturais do organismo. Outros compostos tóxicos presentes na massa do aerossol, como metais pesados e compostos orgânicos, podem-se dissolver nos tecidos pulmonares, causando graves efeitos na saúde que se manifestam apenas após exposição prolongada. No entanto, a toxicidade dos elementos depende largamente das suas concentrações, da forma química em que se encontram (especiação), do pH e das condições de oxidação e redução (Almeida, 2004).

Os efeitos na saúde humana dependem ainda de outro fator muito relevante, o tempo de exposição ao poluente. A importância para a saúde pública dos efeitos de exposições prolongadas, superam claramente os efeitos de exposições de curta duração. No entanto, os efeitos da exposição de curto prazo encontram-se muitas vezes associados a mortes e internamentos hospitalares consequentes de problemas cardiovasculares e respiratórios. Doenças cardíacas e derrames são os motivos mais comuns de mortes prematuras atribuíveis à poluição atmosférica, seguidos por doenças pulmonares e cancro do pulmão. Contudo, além destas doenças muito graves, existem ainda evidências emergentes de que a exposição à poluição atmosférica se encontra associada ao aparecimento da diabetes tipo 2 em adultos e pode estar ligada à obesidade, inflamação sistémica ou distúrbios mentais como a doença de Alzheimer e a demência (EEA, 2020b). A exposição à poluição atmosférica pode ainda levar a impactes adversos relacionados com a maternidade tanto ao nível da fertilidade como durante a gravidez (WHO, 2005, 2013).

Os efeitos da poluição do ar na saúde dependem não apenas da exposição, mas também da suscetibilidade das pessoas. A suscetibilidade aos impactes da poluição do ar pode aumentar como resultado de uma situação socioeconómica de maior vulnerabilidade, da idade, de condições de saúde pré-existentes ou comportamentos específicos, como padrões de alimentação e de atividade física

inadequados e tabagismo. Esta distribuição desigual dos riscos agrava as desigualdades existentes no domínio da saúde na Europa (EEA, 2021b).

De acordo com dados da Agência Europeia do Ambiente, em 2018 a exposição a partículas finas ($PM_{2.5}$) na Europa (incluindo 41 países) foram responsável por aproximadamente 417.000 mortes prematuras, das quais cerca de 379 000 ocorreram na EU-28 (EEA, 2020b). De facto, cerca de 90% dos cidadãos europeus encontram-se expostos a poluentes em concentrações superiores aos níveis de qualidade do ar considerados prejudiciais para a saúde. Por exemplo, estima-se que as partículas finas ($PM_{2.5}$) na atmosfera reduzam a esperança de vida na UE em mais de oito meses (EEA, 2020d). A OMS afirma que a poluição do ar é um fator de risco crítico para doenças não transmissíveis, causando cerca de 24% de mortes por doenças cardiovasculares, 25% por acidente vascular cerebral, 43% por doença pulmonar obstrutiva crónica (DPOC) e 29% associadas ao cancro do pulmão (SNS, 2018).

Impactes na Visibilidade

A avaliação dos efeitos da poluição do ar na visibilidade é essencial, representando a visão um dos principais sentidos da maioria dos seres humanos. O comprometimento da visibilidade é portanto, um dos impactes mais percetíveis da poluição atmosférica, atribuído principalmente à concentração de partículas e gases no ar, naturais ou de origem antropogénica (Seinfeld & Pandis, 1998). Estes, influenciam a dispersão e absorção da luz provocando uma sensação de neblina, interferindo na perceção visual humana, com uma diminuição de contraste e da capacidade de distinguir as cores com o aumento da distância (Emetere & Akinyemi, 2017).

A difusão e a absorção da luz por partículas são definidas pelo tamanho e forma das partículas, bem como pelo seu índice de refração (Neto, 2013). A absorção de certos comprimentos de onda por parte das partículas é responsável pelas diferentes colorações da atmosfera. No entanto, a dispersão é a principal responsável pela deterioração da visibilidade, uma vez que a luz ao ser dispersada pelas partículas, sofre deflexão da sua direção pelas partículas em suspensão, diminuindo o contraste entre um objeto e o seu fundo (Seinfeld & Pandis, 1998). Assim, à medida que a concentração de partículas aumenta, o coeficiente de difusão de partículas também aumenta, formando-se uma névoa de partículas, neste ponto, a difusão através das partículas controla a qualidade da visibilidade (Neto, 2013).

Dadas as suas características de dispersão e absorção da luz, o sulfato, o material particulado orgânico e o carbono elementar representam os principais aerossóis associados à degradação da visibilidade. Um estudo realizado em Kaohsiung, a maior cidade portuária no sul de Taiwan, classificada como uma zona com elevada densidade de indústrias petroquímicas, tráfego rodoviário e comércio, avaliou cinco principais poluentes associado à deterioração da visibilidade, SO_2, CO, O_3, NO_x e PM_{10}. A sua análise permitiu identificar o PM_{10} como o principal poluente associado à deterioração da visibilidade nas áreas metropolitanas, quando comparado com SO_2, CO, O_3, NO_x, encontrando-se tipicamente associado a emissões provenientes da indústria e do tráfego (Tsai et al., 2003).

Embora as fontes naturais, habitualmente não sejam controláveis, o seu impacte deve ser igualmente considerado na avaliação da deterioração antropogénica da visibilidade em áreas limpas. Fontes importantes de aerossóis naturais incluem o vapor de água, principalmente pelo impacte do nevoeiro e da neve suspensa no ar em regiões nórdicas e em algumas áreas montanhosas ou da neblina nas zonas costeiras (Neto, 2013). Também o aerossol mineral pode influenciar a visibilidade, essencialmente quando ocorrem episódios de tempestades de poeiras ou até mesmo em casos de ressuspensão do solo (Almeida, 2004). As emissões provenientes dos incêndios florestais podem representar de igual modo uma fonte significativa de comprometimento da visibilidade natural, produzindo enormes nuvens de fumo visível causando neblina e visibilidade reduzida.

A visibilidade é extremamente importante e tem um papel essencial em determinadas atividades, como nos transportes e na comunicação. O seu condicionamento pode levar à limitação de fluxos de circulação, contribuindo para a acumulação de trânsito e aumentando o risco da ocorrência de acidentes, assim como para o atraso ou cancelamento de voos, não só pela perda de visibilidade, mas também pela interferência que provoca nos sinais de comunicação, o que por sua vez poderá ter impacte na economia, na segurança pública e no turismo (Emetere & Akinyemi, 2017; Singh & Dey, 2012).

Impactes no Clima

A poluição do ar e as alterações climáticas estão diretamente interligadas. O clima global está dependente do balanço energético do planeta, que requer uma equivalência entre a quantidade de energia solar (incluindo calor) retida pela Terra e a quantidade que esta reflete de volta para o espaço. Vários poluentes atmosféricos como a PM, O_3 o NO_2 e o SO_2, interferem nesta transferência de energia, podendo originar alterações no clima da Terra (EEA, 2013a; Seinfeld & Pandis, 1998). Assim como, o CO e os COVs, pois atuam como precursores na formação de PM e O_3.

Os efeitos do aerossol no clima terrestre podem ser classificados como diretos ou indiretos, consoante o efeito que as forças radiativas apresentam no clima. As forças radiativas são mudanças nos fluxos de energia da radiação solar e da radiação terrestre na atmosfera, induzidas por mudanças antropogénicas ou naturais na composição atmosférica, nas propriedades da superfície terrestre ou pela atividade solar (Pöschl, 2005). Forças negativas, como a dispersão e reflexão da radiação solar por aerossóis e nuvens, tendem a reduzir a temperatura da atmosfera, enquanto forças positivas, como a absorção da radiação por gases com efeito estufa e nuvens, tendem a aumentá-la. Os efeitos diretos resultam da dispersão e absorção, da radiação emitida pelas partículas atmosféricas, já os efeitos indiretos resultam da influência que as partículas têm nas propriedades radiativas das nuvens e na precipitação, assim como, nas transformações químicas que ocorrem na atmosfera (Pöschl, 2005).

O CN, um dos constituintes das PM finas, resultante da combustão incompleta de combustíveis, absorve a radiação solar e infravermelha na atmosfera, tendo, assim, um efeito de aquecimento. Outros componentes do material particulado, que contêm compostos de enxofre ou de azoto têm o efeito

oposto. Tendem a dispersar a radiação solar, forçando uma parte desta a voltar para o espaço, dando-se assim uma redução da temperatura da atmosfera (EEA, 2013a).

O clima tem influência no estado da atmosfera e, por sua vez, tem impacte no desenvolvimento e no fluxo de poluentes atmosféricos (Ebi & McGregor, 2008). A crescente influência das alterações climáticas na poluição atmosférica, é por isso uma preocupação, tornando-se essencial a criação de políticas que combatam lado a lado a poluição atmosférica e as alterações climáticas (EEA, 2013a).

2.3. Emissões de PM_{10} na Europa

As emissões dos principais poluentes do ar na Europa têm vindo a diminuir desde 1990. De acordo com dados da Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2020c), entre 2000 e 2018, as emissões de PM_{10} sofreram uma redução de 29%, nos 28 países da UE. Em Portugal essa diminuição ainda foi maior, atingindo 36%. As evoluções temporais das emissões de PM_{10} na EU-28 e em Portugal entre 2000 e 2018 são apresentadas na *Figura 7*, verifica-se que as emissões totais de PM_{10} têm vindo a diminuir, isto deve-se, principalmente à introdução ou melhoramento de medidas de redução nos setores de energia, transporte rodoviário e industrial.

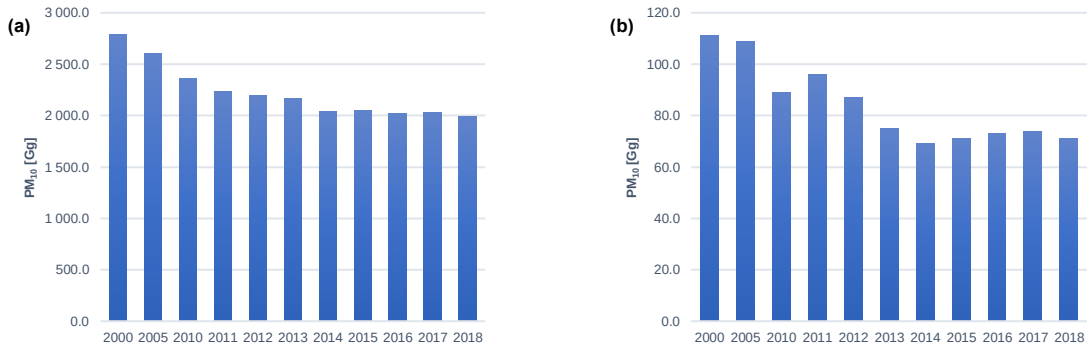


Figura 7 - Emissões de PM_{10} entre 2000-2018: (a) na EU- 28; (b) em Portugal (EEA, 2020c).

Adicionalmente a *Figura 8* apresenta a distribuição percentual das emissões de PM_{10} por diferentes setores de atividade na EU-28 em 2018, e ainda a tendência das emissões de PM_{10}, na EU-28, das cinco principais categorias chave entre 2000 e 2018.

A partir da análise da *Figura 8(a)* é possível constatar que a principal fonte de emissões PM_{10} na EU-28 está associada ao setor comercial, institucional e residencial, contribuindo para 38% destas. O peso dos processos industriais e do uso de produto e do setor agrícola é também bastante notório, atingindo 21 e 16%, respetivamente. O setor rodoviário contribui com 10% para as emissões de PM_{10}.

Na *Figura 8(b)* a categoria '1A4bi Setor Doméstico' apresenta resultados mais elevados para as emissões de PM_{10}, correspondendo a 35% do total de emissões. De entre as cinco principais categorias chave, as maiores reduções relativas às emissões entre 2000 e 2018 foram alcançadas na categoria ‘2A5b Construção e Demolição’ e ‘2A5a Extração de minas (exceto carvão)’, com reduções de 27.9%

e 21.2%, a terceira e quinta categorias mais importantes. As emissões da quarta principal categoria ‘1Abvi Transportes Rodoviários: Desgaste dos pneus e dos travões de automóveis’ foram as únicas a apresentar uma tendência crescente, com um aumento de 21.4%. As emissões das outras duas categorias principais '1A4bi Setor Doméstico' e ‘3Dc Operações a nível das explorações agrícolas incluindo armazenamento, manuseamento e transporte de produtos agrícolas’, mantiveram-se relativamente constantes (diminuíram 9.9% e aumentaram 1.0%, respetivamente) (EEA, 2020c).

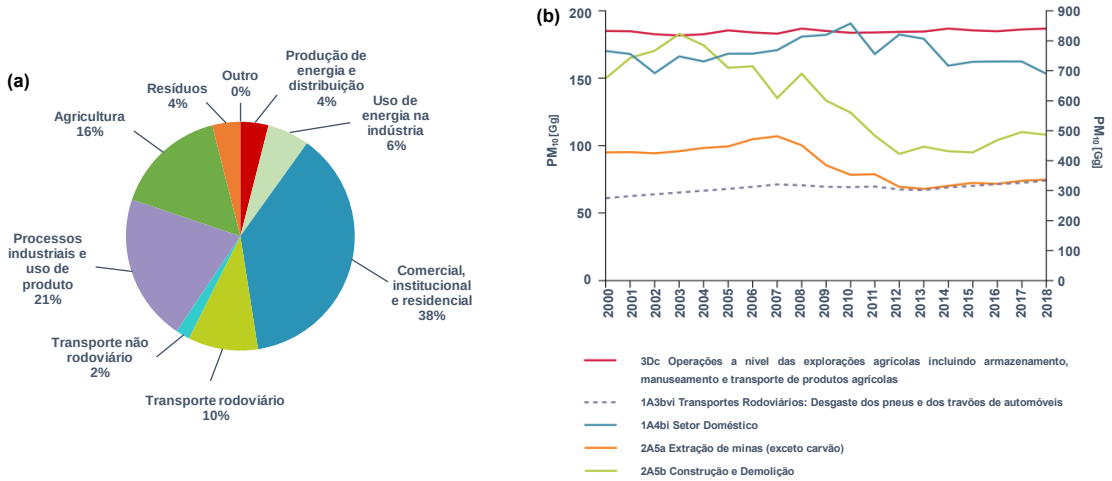


Figura 8 - Emissões de PM_{10} na EU- 28: (a) percentagem por setor de atividade, 2018; (b) tendência das cinco principais categorias chave entre 2000 e 2018 (Eixo vertical do lado direito corresponde aos valores do '1A4bi – Setor Doméstico') (EEA, 2020c).

Apesar de nos últimos anos o setor industrial ter alcançado as maiores reduções relativas às emissões de PM_{10}, no ano de 2020 as emissões referentes ao setor dos transportes foram as que registaram maior quebra. As medidas de confinamento implementadas pela maioria dos países europeus, de modo a reduzir a propagação do COVID-19, na primavera de 2020, levaram a uma diminuição repentina das atividades económicas, incluindo uma queda no setor dos transportes em muitas cidades, que contribuiu para a diminuição das emissões de poluentes atmosféricos, refletindo-se numa quebra das concentrações por toda a Europa.

2.4. Concentrações atmosféricas de PM_{10} em Portugal

A análise de padrões temporais das concentrações de PM_{10}, tem como objetivo ajudar na avaliação do impacte de fontes específicas para a tomada de decisões que visem a diminuição da poluição do ar de forma sustentável. O estudo das tendências das concentrações médias anuais de PM_{10} na Europa, entre 2009 e 2018, mostra que as maiores reduções ocorreram entre 2010 e 2016, nas estações de tráfego, e nas estações urbanas e suburbanas de fundo (EEA, 2020b).

A *Figura 9* sistematiza as concentrações médias anuais de PM_{10} em Portugal, entre 2015 e 2019, demonstrando a variação das concentrações ao longo dos anos nos diferentes tipos de estações. Em 2015, apenas uma estação ultrapassou o valor limite anual de 40 µg/m^3, a Estação Urbana de Fundo

do Restelo, no entanto, 92.9% das estações excederam o valor limite diário de 50 µg/m^3, tendo este sido ultrapassado mais de 35 vezes, na Estação de Tráfego da Avenida da Liberdade. Em 2017, o valor limite diário de PM_{10} foi excedido mais de 35 vezes nas Estações de Tráfego da Avenida da Liberdade e de Santa Cruz de Benfica.

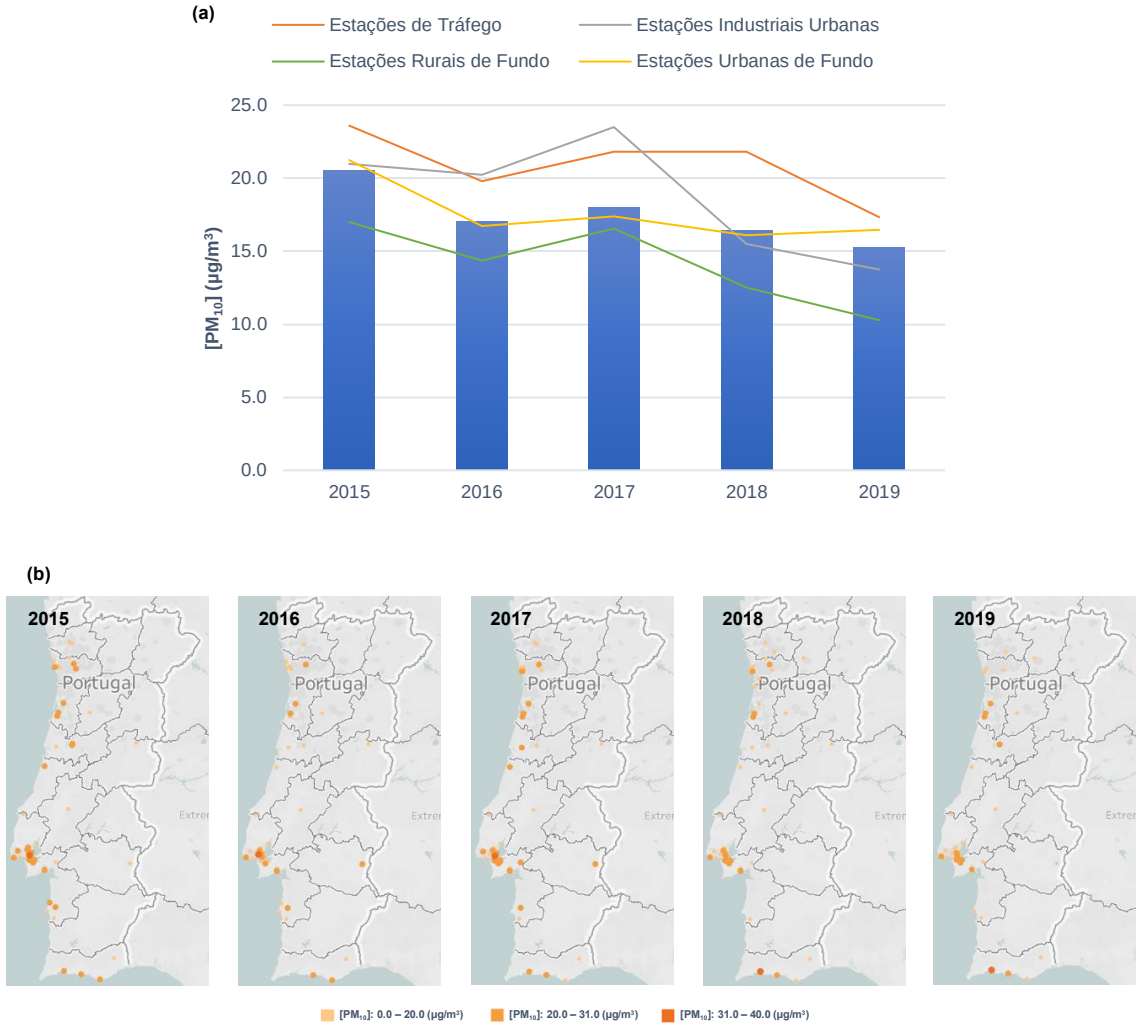


Figura 9 - (a) Médias anuais de PM_{10} em Portugal e variações das concentrações de PM_{10} nos principais tipos de estações, entre 2015 e 2019 (APA, 2021b); (b) Concentração média de PM_{10} em cada estação para os anos de 2015, 2016, 2017, 2018 e 2019 (EEA, 2021a).

As maiores reduções entre 2015 e 2019, ocorreram nas estações de tráfego, nas estações industriais urbanas e nas estações rurais e urbanas de fundo. Os resultados revelam ainda que 50% das excedências do valor diário de PM_{10} em 2019, localizam-se na Área Metropolitana de Lisboa, o que pode ser justificado pela maior densidade populacional nesta zona, onde existem cerca de cerca de 2 863 272 habitantes, o que representa 29.2% da população do país (INE, 2020).

2.5. COVID-19

Em dezembro de 2019, foram reportados os primeiros casos de uma nova doença respiratória de origem desconhecida em Wuhan, capital da província de Hubei, na China. O vírus responsável por causar esta doença foi designado por SARS-CoV-2 (Síndrome Respiratória Aguda Grave – Coronavírus 2), semelhante ao SARS-CoV responsável pelo surto de Síndrome de Pneumonia Aguda Grave em 2002-2003 (SNS, 2020). A doença infeciosa provocada pelo SARS-CoV-2 foi posteriormente nomeada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) por COVID-19 (Doença por Coronavírus - 2019) e declarada como uma pandemia, a 11 de março de 2020, devido à sua rapidez de disseminação e ao seu alcance global (WHO, 2020).

Alguns efeitos inesperados surgiram como consequência da rápida disseminação do vírus a nível mundial, forçado a implementação medidas drásticas, com o objetivo de prevenir a doença e conter a proliferação de casos de contágio de COVID-19. Isto levou ao encerramento de indústrias, comércio (bens não essenciais), redes de transporte, escolas e empresas, acompanhadas por restrições à circulação em via pública e à obrigatoriedade de adoção do regime de teletrabalho para funções que o permitissem. Uma crise desta dimensão teve impactes imediatos e severos nas populações e nas economias dos países, assim como no ambiente e no clima, provocando quedas drásticas na poluição atmosférica à medida que os governos introduziram restrições estritas para combater a pandemia (Monteiro et al., 2021).

Uma das consequências imediatas das medidas aplicadas foi a redução, temporária, dos níveis de emissões de poluentes atmosféricos, particularmente do transporte rodoviário, aviação e transporte marítimo internacional (Monteiro et al., 2021).

Dados dos países membros da EEA mostram como as concentrações de NO_2 e PM_{10} diminuíram em muitas cidades europeias onde medidas de bloqueio foram implementadas na primavera de 2020, as maiores reduções foram estimadas em estações de tráfego e as mais baixas em estações rurais de fundo, que se encontram longe das emissões de tráfego (e outras fontes) (EEA, 2020b).

As concentrações de NO_2 na Europa, foram as que apresentaram uma maior quebra, em abril de 2020, a extensão das reduções variou consideravelmente dentro das cidades e entre cidades e países, no entanto, foram observadas reduções superiores a 60% em alguns casos (EEA, 2020b). O NO_2 é um poluente com propriedades interessantes, uma vez que a maioria das suas fontes de emissão são, geralmente, resultado da atividade humana, como o tráfego rodoviário, a produção de energia e o aquecimento residencial, e as indústrias (Rodrigues & Monteiro, 2020). A avaliação do impacte das medidas aplicadas na redução deste poluente permite-nos ter uma interpretação mais clara daquilo que aconteceu sob o ponto de vista de poluição atmosférica, podendo depreender-se que as reduções das concentrações de NO_2 surgem como resultado das medidas de contenção da COVID-19, devido à redução drástica da atividade humana em setores de emissão como o dos transportes e o industrial (EEA, 2020b; Rodrigues & Monteiro, 2020). Na *Figura 10* é possível observar as emissões de NO_2 na Península Ibérica em março de 2019 e março de 2020, onde é clara a redução deste poluente, nas principais cidades de Portugal e Espanha.

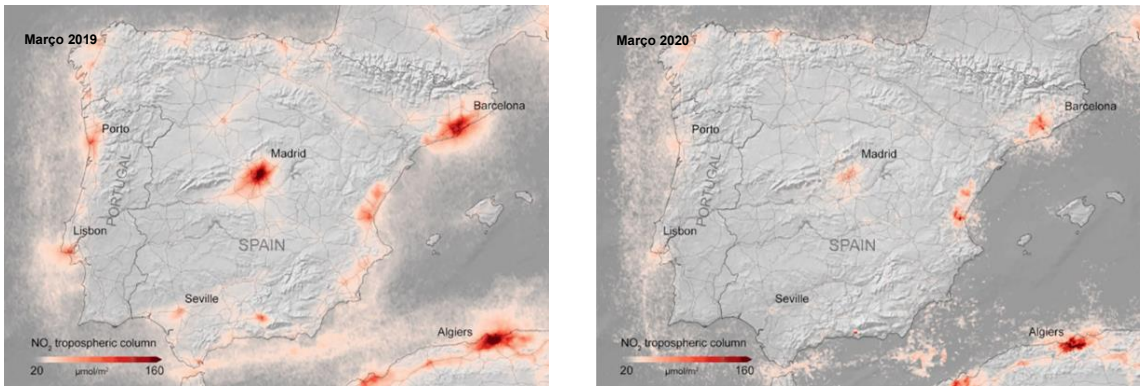


Figura 10 - Emissões de NO_2 na Península Ibérica em março de 2019 e em março de 2020 (ESA, 2020).

As concentrações de PM_{10} foram também mais baixas na Europa, em geral, embora o impacte tenha sido menos pronunciado do que para NO_2, atingindo reduções até 30% em alguns países (EEA, 2020b). Em Espanha e Itália, as reduções nas concentrações de PM_{10} em estações de tráfego atingiram uma redução média de quase 40% e 35%, respetivamente, seguidas pela França e Noruega com reduções de aproximadamente 25% (EEA, 2020b). Em Portugal onde o 'Estado de Emergência' vigorou entre 19 de março de 2020 e 2 de maio de 2020, estima-se que a redução média nas concentrações PM_{10}, tenha sido superior a 30%, entre março abril de 2020, com as estações de tráfego a apresentarem uma diminuição de cerca de 40% neste período (*Figura 11*).

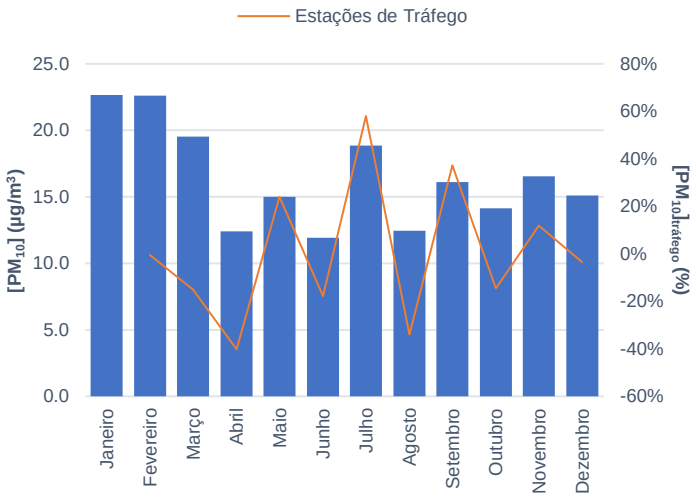


Figura 11 - Médias mensais de PM_{10} (colunas azuis) em Portugal, 2020; Diferença, em média, das concentrações PM_{10} em estações de tráfego, em comparação com o mês anterior (linha laranja) (EEA, 2020a).

Embora a diminuição nas emissões de PM_{10} seja evidente por toda a Europa, esta redução não foi consistente com a quebra nas concentrações de PM_{10} em algumas cidades europeias (EEA, 2020a). Provavelmente, isto deve-se ao facto de as principais fontes antropogénicas deste poluente serem variadas, nomeadamente, a nível europeu, a combustão de combustíveis para aquecimento de edifícios residenciais, comerciais e institucionais, operações a nível das explorações agrícolas, atividades

industriais e tráfego rodoviário. Outros fatores, como as condições meteorológicas, podem também contribuir significativamente para as variações das concentrações, tratando-se de um fator-chave na determinação do transporte e dispersão, transformação química e deposição de poluentes atmosféricos.

As concentrações de PM_{10} variam, não apenas com a meteorologia e as emissões de PM_{10} de fontes antropogénicas, mas também com as emissões de fontes naturais, que são difíceis de prever e são altamente variáveis de um ano para outro. Assim, o comportamento das emissões e formação de PM_{10} durante o confinamento tem uma origem bastante incerta, dificultando a comparação das concentrações de PM_{10} detetadas em 2020 com anos anteriores de modo a avaliar a sua diminuição.

3. Método

O presente trabalho foi elaborado no contexto de uma auditoria à qualidade do ar realizada no Bairro de S. Francisco, em Camarate, promovida pela Câmara Municipal de Loures devido a denuncias de má qualidade do ar por parte dos habitantes deste bairro. O objetivo desta dissertação passa assim pela avaliação da qualidade do ar no Bairro de S. Francisco, Camarate, focando-se, essencialmente, como já referido anteriormente, na análise de matéria particulada. Para tal efeito, realizou-se uma auditoria à qualidade do ar através de várias campanhas entre fevereiro e setembro de 2020. A investigação teve como foco a avaliação do contributo da unidade industrial de produção de betão betuminoso, considerada uma possível fonte de emissão de poluentes para a atmosfera no que diz respeito principalmente a poeiras e do parque de contentores existentes na Quinta do Gradil, tal como do Aeroporto de Lisboa, para a degradação da qualidade de vida dos moradores do Bairro de São Francisco.

Neste âmbito foi definida uma metodologia que permitiu uma avaliação da qualidade do ar, focando-se na análise de matéria particulada, tendo sido inicialmente elaborado um plano de campanhas a realizar. De salientar ainda que esta auditoria foi realizada ao longo do ano 2020, tendo sido, no entanto, interrompida entre março e junho devido à situação pandémica atravessada pelo país.

Ao longo deste capítulo são abordadas as metodologias adotadas no desenvolvimento das diversas etapas, fornecendo as informações essenciais sobre os equipamentos e as técnicas utilizadas para a recolha, medição e análise de poluentes atmosféricos.

3.1. Local de Amostragem

A amostragem de material particulado realizou-se numa área residencial no Bairro de S. Francisco, localizado em Camarate, freguesia do concelho de Loures, localizada na região norte de Lisboa (*Figura 12*).

Integrado na Área Metropolitana de Lisboa, o concelho de Loures situa-se junto à margem direita do Rio Tejo, limitado pelos concelhos de Arruda dos Vinhos, Sintra, Odivelas, Lisboa, Vila Franca de Xira e Mafra (Câmara Municipal de Loures, 2020). É composto por 10 freguesias, com uma área total de 168 km^2 (167.24 km^2) e uma população de cerca de 200 mil habitantes (205 054 habitantes), o que corresponde a uma densidade populacional de 1 226.1 hab/km^2, muito superior à densidade populacional média do país de 114.5 hab/km^2 (INE, 2011).

A freguesia de Camarate localiza-se no extremo sul do concelho de Loures e apresenta uma superfície de 5.67 km^2 e uma população de 19 789 habitantes (INE, 2011), sendo limitada pelas freguesias de Sacavém, Unhos, Prior Velho, Apelação, Frielas e Olival Basto (Câmara Municipal de Loures, 2014b).

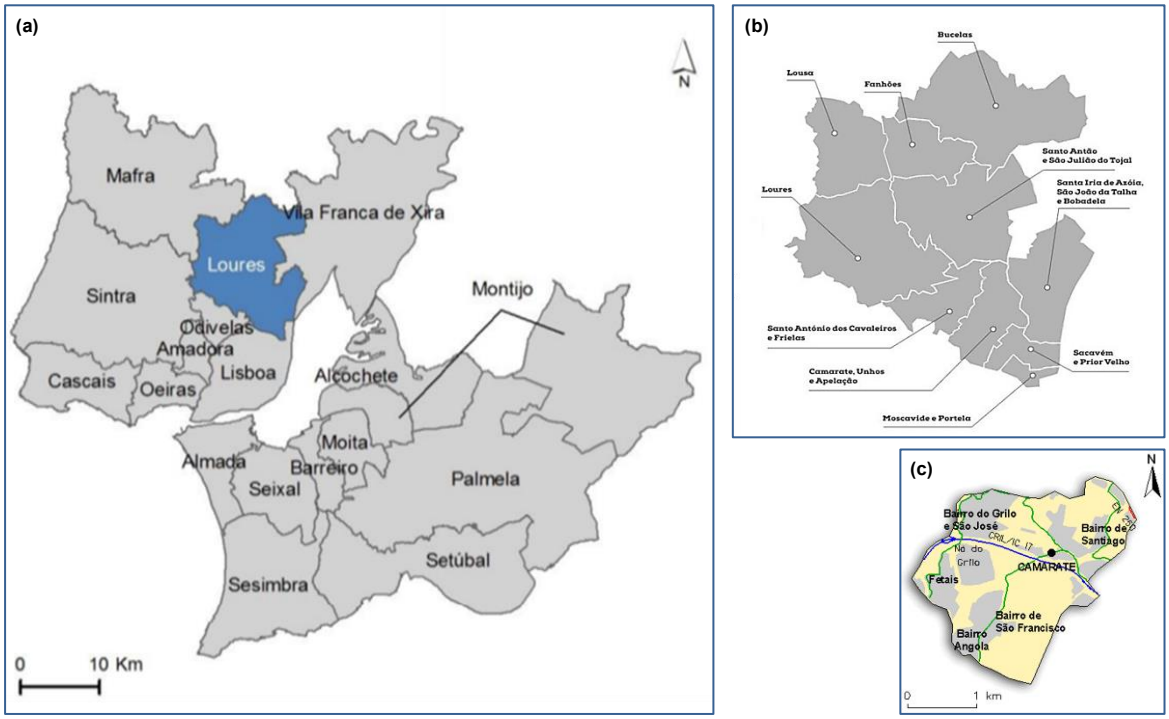


Figura 12 - Localização do Bairro de S. Francisco, em Camarate. (a) Mapa da Área Metropolitana de Lisboa (INE, 2015); (b) Mapa do Concelho de Loures (Câmara Municipal de Loures, 2014b); (c) Mapa da Freguesia de Camarate (Jornal de Camarate, 2010).

3.1.1. Caraterização da Zona de Estudo

A *Figura 13* apresenta a localização do posto de amostragem, bem como das principais indústrias que o rodeiam, sendo que, no concelho de Loures as grandes concentrações económicas encontram-se predominantemente instaladas na zona oriental, ao longo do eixo Norte-Sul, onde se localizam as maiores unidades industriais do município, na freguesia de Camarate, Unhos e Apelação e na freguesia de Sacavém e Prior Velho, na envolvente do aeroporto (Câmara Municipal de Loures, 2014a).

A zona industrial situada em Camarate apresenta uma grande variedade de estabelecimentos, destacando-se para o estudo, o parque de contentores a apenas 160 m do posto de amostragem e a 350 m a unidade industrial de produção de betão betuminoso.

Importante salientar a influência direta de diversas vias com acentuado tráfego rodoviário, nomeadamente a Av. Santos e Castro (que liga a Segunda-Circular ao eixo Norte-Sul) a apenas 600 m do posto de amostragem, o Eixo Norte-Sul/IP7 a 700 m e a CRIL/A36/IC17 a 1 km, vias de circulação com bastante tráfego, sendo responsáveis por um congestionamento quase diário, pois são vias rodoviárias de acesso à cidade de Lisboa. Por fim, a presença do Aeroporto de Lisboa com a pista a apenas 450 m do local de amostragem tornando-se assim, uma das principais fontes de poluentes na região de estudo.

Posto de amostragem

Pista Aeroporto de Lisboa

CRIL/A36/IC17

Eixo Norte-Sul/IP7

Avenida Santos e Castro

Unidade Industrial de Produção de Betão Betuminoso

Parque de Contentores

Figura 13 - Localização do posto de amostragem e dos principais pontos industriais e de tráfego automóvel e aéreo.

3.2. Método de amostragem

3.2.1. Campanhas de amostragem

A amostragem de material particulado realizou-se através de seis campanhas de amostragem realizadas entre os dias 2 de fevereiro e 28 de setembro de 2020 como apresentado na *Tabela* 2.

Para entender o impacte das mudanças na qualidade do ar, no Bairro de S. Francisco, devido ao confinamento imposto pelo COVID-19 em março de 2020, dividiu-se as amostragens realizadas em 2 períodos: Pré-Confinamento (1ª e 2ª Campanha), anterior às medidas anunciadas para o *Estado de Emergência* e Pós-Confinamento (3ª, 4ª, 5ª e 6ª Campanha), após se terem começado a aplicar regulamentações menos restritivas.

Tabela 2 - Campanhas de amostragem realizadas no Bairro de S. Francisco.

Pré-Confinamento		**Pós-Confinamento**			
1ª Campanha	**2ª Campanha**	**3ª Campanha**	**4ª Campanha**	**5ª Campanha**	**6ª Campanha**
Inverno	**Inverno**	**Primavera /Verão**	**Verão**	**Verão**	**Verão/Outono**
2 fevereiro	8 março	17 junho	28 junho	7 julho	20 setembro
(domingo)	(domingo)	(4ª feira)	(domingo)	(3ª feira)	(domingo)
3 fevereiro	9 março	18 junho	29 junho	8 julho	21 setembro
(2ª feira)	(2ª feira)	(5ª feira)	(2ª feira)	(4ª feira)	(2ª feira)
4 fevereiro	10 março	21 junho	30 junho	9 julho	22 setembro
(3ª feira)	(3ª feira)	(domingo)	(3ª feira)	(5ª feira)	(3ª feira)
5 fevereiro	11 março	22 junho	1 julho	12 julho	23 setembro
(4ª feira)	(4ª feira)	(2ª feira)	(4ª feira)	(domingo)	(4ª feira)
6 fevereiro	12 março	23 junho	2 julho	13 julho	24 setembro
(5ª feira)	(5ª feira)	(3ª feira)	(5ª feira)	(2ª feira)	(5ª feira)
9 fevereiro		24 junho	5 julho	14 julho	27 setembro
(domingo)		(4ª feira)	(domingo)	(3ª feira)	(domingo)
11 fevereiro		25 junho	6 julho	15 julho	28 setembro
(2ª feira)		(5ª feira)	(2ª feira)	(4ª feira)	(2ª feira)

Para tal, utilizou-se um equipamento de amostragem, colocado no pátio da Escola Básica nº 5 de Camarate, Bairro de S. Francisco, descrito na secção *3.2.2*.

3.2.2. Equipamentos de amostragem

A amostragem de material particulado foi efetuada recorrendo ao amostrador Leckel MVS 6, colocado no pátio da Escola Básica nº 5 de Camarate, Bairro de S. Francisco, de forma a permitir a avaliação do impacte das fontes de emissão de poluentes na qualidade do ar. Este equipamento utilizou uma cabeça para recolha de PM_{10} em filtros de teflon, com 47 mm de diâmetro e poro de 2 µm com um anel exterior de PTFE PP, com um caudal de 2.3 m^3/h. As amostragens foram realizadas por 24h sendo sempre necessário a presença de um operador para a troca de filtros. Os filtros foram transportados no interior de caixas de petri descontaminadas, de 50 mm de diâmetro, tendo sido colocados na cassete portadora de filtros do equipamento com o auxílio de uma pinça. No final de cada amostragem procedeu-se à remoção do filtro amostrado e ao seu armazenamento na correspondente caixa de petri. Para cada amostragem efetuou-se o registo dos dados relativos ao tempo de amostragem, ao caudal e ao volume registado no equipamento. Neste estudo foram amostrados 40 filtros.

A *Figura 14* representa a disposição do equipamento no pátio da escola.

Figura 14 - Equipamento de amostragem Leckel MVS 6, colocado no exterior da Escola Básica nº 5 de Camarate, Bairro de S. Francisco.

3.3. Determinação Analítica

3.3.1. Análise Gravimétrica

Os filtros de teflon amostrados foram pesados numa balança Mettler Toledo, modelo UMT5, com precisão de leitura de 0.1 µg. O manuseamento dos filtros foi realizado num laboratório limpo, no entanto as condições de temperatura e humidade não foram controladas.

A concentração mássica das partículas foi determinada por análise gravimétrica a partir da massa de partículas retidas no filtro e o volume de ar amostrado. De modo a obter a massa de partículas retidas no filtro (*Equação 1*) calculou-se a massa de cada filtro antes e após a amostragem, efetuando-se a sua pesagem três vezes, sendo o peso final a média das três pesagens.

$$m_p = m_f - m_i \qquad \textit{Equação 1}$$

m_p - Massa de partículas retidas no filtro (µg);

m_f – Massa final do filtro (µg);

m_i – Massa inicial do filtro (µg).

Posteriormente obteve-se a concentração mássica das partículas presentes em cada filtro, dividindo a massa de partículas retidas no filtro pelo volume de ar amostrado, como é dado pela *Equação 2*.

$$C_m = \frac{m_p}{V} \qquad \textit{Equação 2}$$

C_m - Concentração mássica das partículas (µg/m^3);

m_p - Massa de partículas retidas no filtro (µg);

V - Volume de ar amostrado através do filtro (m^3).

Depois de pesados, os filtros foram armazenados em caixas de petri numa câmara frigorífica.

3.3.2. Análise do Carbono Negro

O carbono negro (CN) é um dos constituintes mais significativos da massa total de PM, representando uma importante fração de $PM_{2.5}$. Uma determinação precisa e exata da concentração de partículas de CN retidas nos filtros amostrados pode fornecer informações importantes para a avaliação da contribuição e identificação de fontes emissoras.

De forma a quantificar a concentração de CN foi utilizado um instrumento de absorção de carbono negro a múltiplos comprimentos de onda, Multi-wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI). Este equipamento (*Figura 15*), desenvolvido pela ANSTO, permite a medição da transmissão de luz em sete comprimentos de onda diferentes (405, 465, 525, 639, 870, 940 e 1050 nm), indo do ultravioleta ao infravermelho, permitindo assim diferenciar as contribuições de fontes emissoras como queima de biomassa e a combustão de combustíveis fósseis.

Figura 15 - Instrumento de absorção de carbono negro a múltiplos comprimentos de onda, MABI ANSTO (Atanacio et al., n.d.).

A unidade MABI mede os valores de transmissão de luz medida através de um filtro branco/não exposto (Io) e a transmissão de luz medida através de um filtro amostrado (I) para sete comprimentos de onda diferentes que são usados para determinar o coeficiente de absorção de massa (ε) e as concentrações de CN em cada um desses comprimentos de onda (Atanacio et al., n.d.).

Este equipamento não calcula automaticamente as concentrações de CN em ng/m^3, deste modo, para que fossem obtidas as concentrações nas unidades previstas foi necessário calcular o ε em m^2/g, para cada comprimento de onda (Cohen, 2020).

Admitindo que λ = 639 nm é o dado padrão da linha de base com um ε conhecido, fornecido pela ANSTO ($\varepsilon(\lambda_{639})$ = 6.4 m^2/g), desenvolveu-se um gráfico que relaciona os dados $\ln(I_0/I)$, obtidos para cada comprimento de onda, com os dados $\ln(I_0/I)$ para o comprimento de onda λ = 639 nm (*Figura 16*).

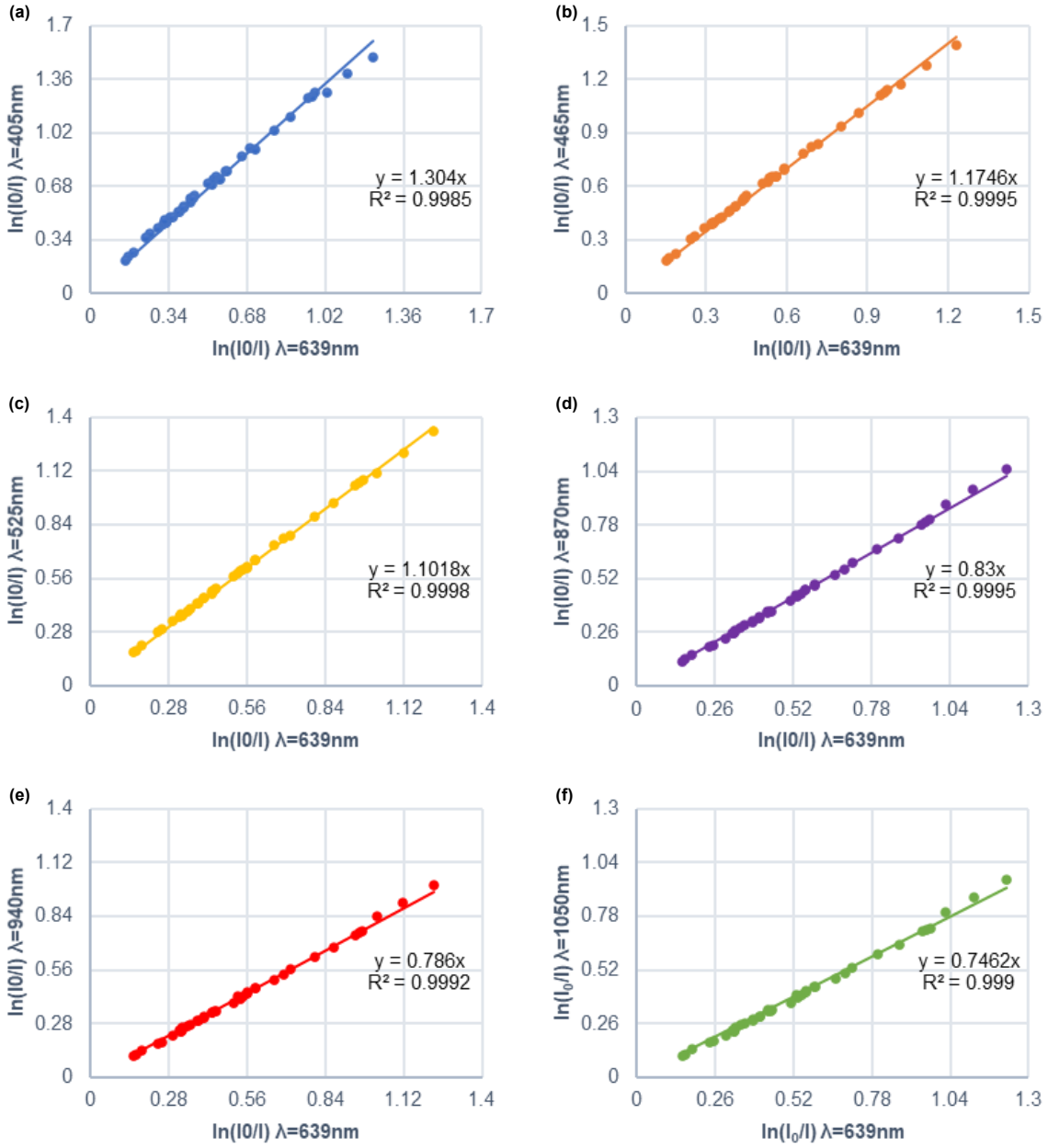


Figura 16 - Relação entre ln(I0/I) para λ = 639 nm e (a) ln(I0/I) para λ = 405 nm; (b) ln(I0/I) para λ = 465 nm; (c) ln(I0/I) para λ = 525 nm; (d) ln(I0/I) para λ = 870 nm; (e) ln(I0/I) para λ = 940 nm; (f) ln(I0/I) para λ = 1050 nm.

Posteriormente, multiplicando-se o gradiente obtido para cada comprimento de onda (m), pela linha de base $\varepsilon(\lambda_{639}) = 6.4\ m^2/g$, estimou-se os ε correspondentes (*Figura 17*):

$$\varepsilon(\lambda_x) = m \times 6{,}4\ \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$$

Equação 3

$$x = 405, 465, 525, 639, 870, 940 \text{ e } 1050 \text{ nm}$$

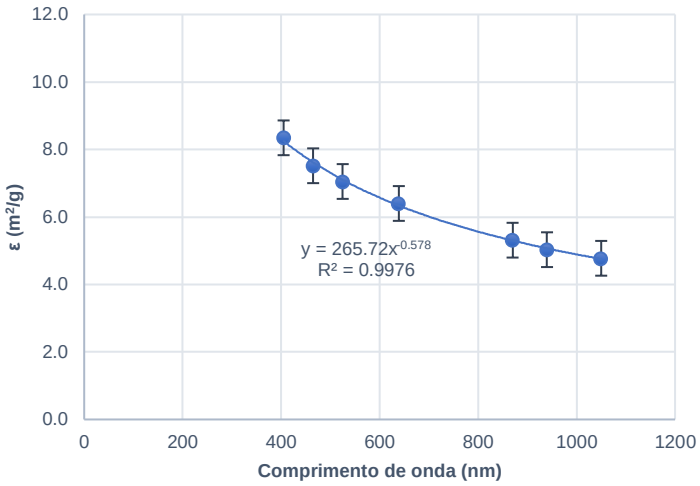


Figura 17 - Coeficientes de absorção de massa para um filtro PM_{10} de Teflon (47 mm).

O cálculo da concentração de massa de CN em (ng/m^3) determinou-se utilizando a *Equação 4*.

$$CN(ng/m^3) = \frac{10^5[A(cm^2)]}{[\varepsilon(\mathrm{m}^2/g)][V(m^3)]} \ln\left[\frac{I_0}{I}\right]$$ *Equação 4*

ε - Coeficiente de absorção de massa (m^2/g);

A - Área amostrada do filtro (cm^2);

V - Volume de ar amostrado através do filtro (m^3);

I_0 - Transmissão de luz medida através de um filtro em branco/não exposto;

I - Transmissão de luz medida através de um filtro amostrado.

Nesta análise apenas três comprimentos de onda foram considerados: 639 nm, 405 nm e 1050 nm. Os dados obtidos para 639 nm correspondem à estimativa de CN total e incluem componentes de queima de combustíveis fósseis e da queima de biomassa, já a diferença entre o CN medido nos comprimentos de onda curtos de 405 nm e longos de 1050 nm correspondem a um indicador de queima de biomassa. Comparando a concentração de CN (639 nm) e CN (405-1050 nm), é possível aferir a contribuição de combustíveis fósseis na massa de total de CN.

Depois de analisados, os filtros foram cortados em duas partes: metade utilizada para a análise de iões solúveis e a outra metade utilizada para a análise dos elementos químicos.

3.3.3. Análise Elementar de Material Particulado

A análise elementar das amostras realizou-se no laboratório LABEC (Laboratorio di Tecniche Nucleari Applicate ai Beni Culturali), em Florença, através da técnica de emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE), esta baseia-se na interpretação do espetro de emissão de raios-X de uma dada amostra quando bombardeada com um feixe de partículas aceleradas.

O PIXE pertence à categoria das técnicas de análise com feixes de iões (IBA) e tem sido amplamente utilizado na identificação e quantificação de elementos presentes em aerossóis atmosféricos desde a sua criação na década de 70 (Grieken & Markowicz, 2002), permitindo detetar simultaneamente e com grande sensibilidade até 20 elementos (de Na a Pb) incluindo elementos antropogénicos (S, V, Ni, Cu, Zn, As e Pb) e elementos da crosta terrestre (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe) em apenas alguns minutos (Lucarelli, 2020). Devido à sua capacidade de detetar diversos elementos, as análises PIXE são essenciais na deteção de tipos de aerossóis importantes, como marcadores relevantes de fontes antropogénicas.

A configuração e os procedimentos experimentais adotados no laboratório LABEC, em Florença, encontram-se extensamente descritos em diversos artigos (Calzolai et al., 2006; Lucarelli, 2020; Lucarelli et al., 2011, 2014, 2018).

O princípio de funcionamento do PIXE foca-se na utilização de um acelerador eletrostático que produz um feixe de partículas, estas ao colidirem com um alvo interagem com os seus átomos ionizando as suas camadas internas e levando à libertação de energia através da emissão de raio-x. A energia do raio-X emitido é característica da espécie atómica emissora, assim, através da sua análise é possível obter a composição elementar do material particulado.

Os espectros PIXE foram analisados usando o software GUPIX, tendo informações sobre os parâmetros de amostragem, como a área do filtro e o volume de ar amostrado, sido necessários para obter as concentrações elementares. Os elementos detetados nas amostras foram os seguintes: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba e Pb.

A análise elementar fornece apenas parte das informações desejadas sobre a composição química das amostras, sendo por isso essencial a sua análise de iões solúveis.

3.3.4. Análise de Iões Solúveis

A quantificação dos iões solúveis em água foi realizada por meio do método de cromatografia iónica (CI) com o equipamento que se encontra no DAO, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

A CI, é uma técnica de separação físico-química que permite a identificação e quantificação, de iões inorgânicos e orgânicos de uma mistura complexa. Desde 1975, tem sido amplamente aplicada na análise de amostras de relevância ambiental, devido à sua capacidade de análise rápida e sensível na determinação simultânea de iões (Chow & Watson, 1999).

Neste tipo de cromatografia, é utilizada uma técnica de cromatografia líquida em coluna, esta baseia-se na separação de iões existentes numa solução líquida (eluente) por troca dos componentes iónicos com iões do mesmo sinal de uma matriz estacionária (resina) ao longo de uma coluna.

Uma quantidade reduzida da amostra é introduzida no fluxo do eluente, por meio de um dispositivo de injeção. Através de uma bomba de alta pressão o eluente é forçado a percorrer continuamente a coluna, permitindo que os iões absorvidos se separarem. Devido às diferenças nas afinidades de troca iónica de diferentes espécies de iões, os componentes da amostra progridem pela coluna a velocidades diferentes, sendo detetados em momentos diferentes (Haddad & Jackson, 1990). O detetor regista como picos de sinal o tempo de retenção na coluna das diferentes espécies da amostra produzindo um cromatograma e permitindo deste modo determinar as concentrações iónicas na amostra.

Para se efetuar a análise de iões solúveis foi inicialmente realizada a extração aquosa, de modo a extrair as amostras de PM_{10} dos filtros.

3.3.4.1. Extração Aquosa

A extração aquosa dos iões passou pela colocação de metade do filtro de teflon de 47 mm num contentor, lavado previamente com água ultrapura (<18.2MΩ cm), ao qual se adicionou 6mL de água ultrapura, tendo o filtro sido cortado no anel exterior de PTFE PP em diversos locais, de forma a manter-se mergulhado na água ao longo de todo o processo de extração.

Os contentores foram então colocados em banho de ultrassom (Sonorex RK156, Bandelin) durante meia hora (*Figura 18(a)*), com uma paragem de 5 minutos a meio. Posteriormente a mistura resultante foi então filtrada com uma seringa de 2mL através de um filtro de PVDF (Polyvinylidene Fluoride) de 13 mm de diâmetro, 0.2 µm de poro (WhatmanTM) (*Figura 18(b)*) previamente lavado, de modo a remover o material insolúvel. A seringa foi lavada três vezes com água ultrapura e uma vez com um pequeno volume de solução de amostra. Este procedimento repetiu-se entre amostras.

Figura 18 - (a) Banho ultrassónico (Sonorex RK156, Bandelin); (b) Seringa e filtro de PVDF (WhatmanTM).

Após a filtração colocou-se a amostra em “vials” de vidro de 2mL, um para determinação de aniões, outro para catiões e armazenou-se num frigorífico até à sua análise. Foram ainda colocadas amostras

num “vial” de polietileno de 2mL e armazenadas num congelador, no caso de ser necessário repetir alguma análise.

3.3.4.2. Determinação Analítica dos Iões Solúveis em Água

Os iões associados às amostras foram determinados após obtenção de curvas de calibração com soluções padrão. Foram utilizadas, oito soluções padrão de aniões e oito soluções padrão de catiões (*Figura 19*). A seleção de iões determinados foi de encontro com os iões presentes nas soluções padrão aplicadas, preparadas previamente no laboratório (Anexo *Tabela A. 3* e *Tabela A. 4*), tendo-se determinado os aniões Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, NO_2^-, Br^-, PO_4^{3-} e os catiões Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}.

Figura 19 - Soluções padrão utilizadas na calibração do sistema.

Como descrito anteriormente a CI é uma técnica de cromatografia líquida aplicada especificamente à determinação de solutos iónicos (R.D. Down & Lehr, 2004). O sistema de CI e os seus principais componentes apresentam-se descritos esquematicamente na *Figura 20*.

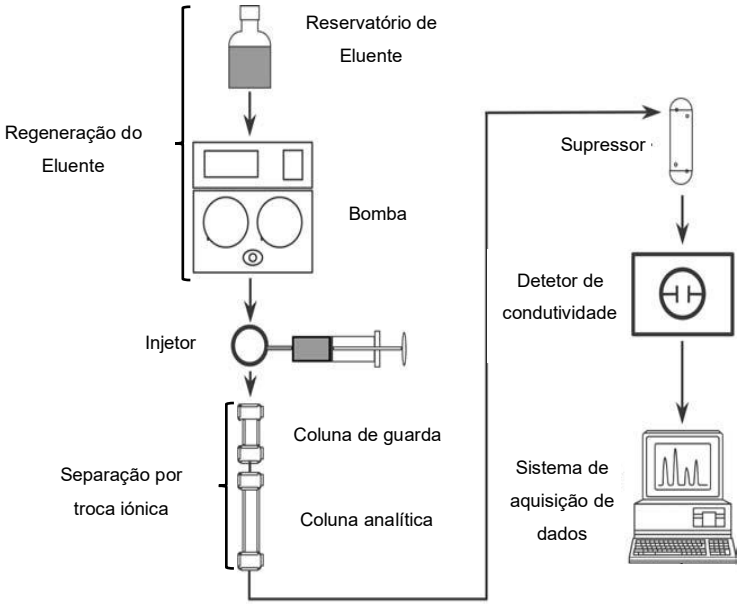


Figura 20 - Representação esquemática de um sistema típico de CI. Adaptado de (R.D. Down & Lehr, 2004).

Para a análise de aniões foi utilizada uma bomba ICS-3000 SP (DIONEX, EUA) e um sistema de diluição/injeção Gilson modelo 401/231, forno de coluna CTO-6A (Shimadzu) com célula de condutividade ligada ao condutivimetro Shimadzu CDD-6A. Foi utilizada uma pré-coluna Dionex AG14 (4x250 mm), colocada entre o injetor e a coluna analítica Dionex AS14 (4x250 mm) prevenindo a contaminação por impurezas no processo de separação. De modo a converter o eluente numa solução eletricamente neutra ligou-se um supressor (Dionex AMMS II) à coluna. O sistema foi operado com um loop de 50 µL, uma gama de leitura de 64 µS/cm e um ganho de 0,1. Nesta análise foi utilizado como regenerante H_2SO_4 (50 mM) e como eluente uma solução de Na_2CO_3 + $NaHCO_3$, diluídos em água ultrapura. Para ambas as soluções utilizou-se um caudal de 2 $mL.min^{-1}$.

No sistema de análise de catiões é utilizada um sistema de CI, Dionex DX-100 e um injetor Gilson 234. Neste caso para o processo de separação de troca iónica foi utilizada uma coluna Dionex CS12 (4x250 mm) e uma pré-coluna Dionex CG12A (4x50 mm). De modo a converter o eluente numa solução eletricamente neutra ligou-se um supressor (Dionex CMMS III) à coluna e de seguida um detetor de condutividade. O sistema foi operado com um loop de 100 µL e uma gama de leitura de 100 µS/cm. Nesta análise foi utilizado como regenerante uma solução de hidróxido de tetrabutilamónio (TBA) (100 mM) e como eluente uma solução de H_2SO_4 (25 mM) diluídos em água ultrapura. Ambas as soluções foram circuladas a um caudal de 1 $mL.min^{-1}$.

O sistema integral de CI do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro é ilustrado na *Figura 21.*

Figura 21 - Sistema de CI do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

A ligação entre os sistemas cromatográficos e o software de controlo da aquisição dos dados "Chromeleon version 6.80" foi conseguida pela interface da Dionex UCI-100.

Os dados recolhidos são representados através de um cronomatograma que relaciona o tempo de corrida e o sinal de condutividade emitido pelo composto ao passar pelo detetor, a partir do qual é possível determinar as concentrações de iões calculando as áreas de cada pico e relacionando-as com a concentração de espécies padrão.

Desta forma, foram obtidos os cromatogramas das amostras do presente estudo (*Figura 22 e Figura 23*), apresentando os tempos de retenção de cada ião e o sinal de condutividade emitido pelo composto ao passar pelo detetor, quer para aniões quer para catiões.

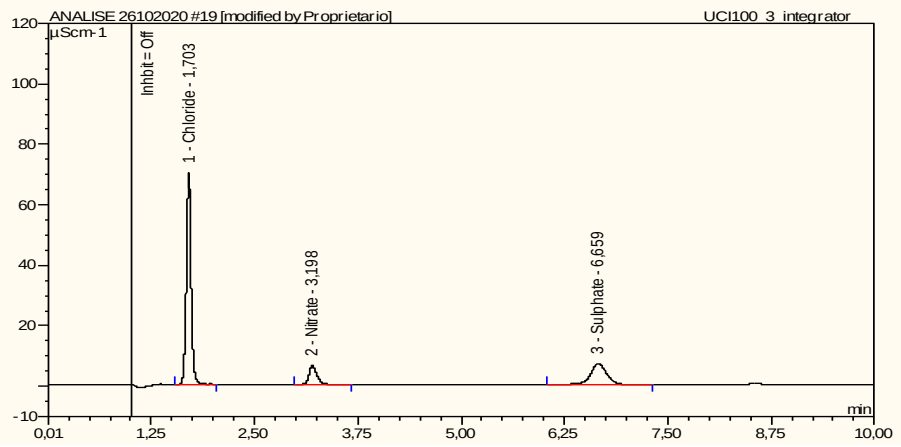


Figura 22 - Exemplo de cromatograma de aniões em amostra de partículas e respetivos tempos de retenção quantificados no Bairro de S. Francisco.

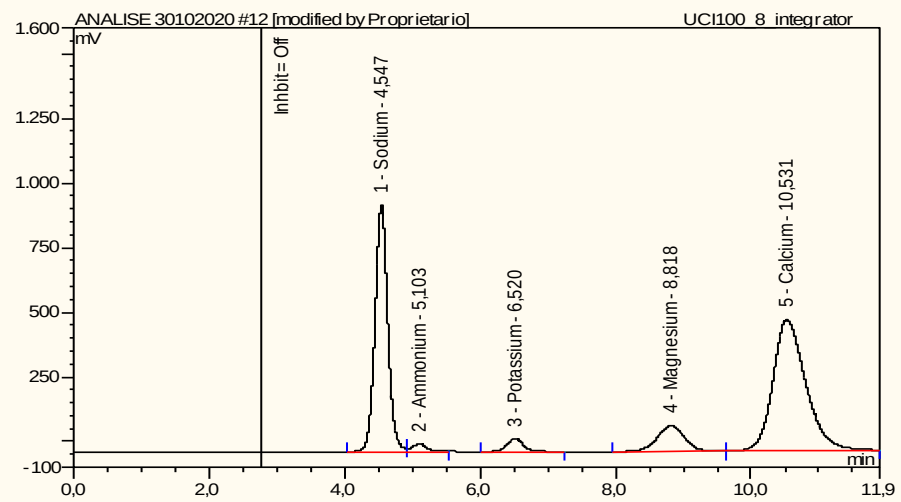


Figura 23 - Exemplo de cromatograma de catiões em amostra de partículas e respetivos tempos de retenção quantificados no Bairro de S. Francisco.

3.3.5. Controlo de Qualidade

De modo a identificar possíveis fontes de erros associados à metodologia adotada, avaliou-se a qualidade dos resultados analíticos, a partir do balanço iónico, assim como, pela comparação das concentrações dos elementos Na, Mg, S, Cl, K e Ca, determinados pela técnica PIXE, com as concentrações dos iões Na^{+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, K^{+} e Ca^{2+}, determinados por CI.

3.3.5.1. Balanço Iónico

A partir das concentrações obtidas para os diferentes iões, calculou-se o balanço iónico, com o objetivo fornecer indicações sobre a qualidade dos resultados obtidos para os iões solúveis em água. A equação do balanço iónico traduz-se na divisão do somatório das concentrações em (μeq/ml), das espécies aniónicas (Σ^-) e no somatório das concentrações em (μeq/ml), das espécies catiónicas (Σ^+), que deverão possuir valores idênticos numa solução em equilíbrio.

A *Figura 24* apresenta a correlação entre catiões e aniões, onde é possível constatar que a razão Σ^+/Σ^- revela eletroneutralidade para a maioria das amostras, sendo o valor médio à volta de 0.77, num intervalo que inclui valores entre 0,47 e 1,24.

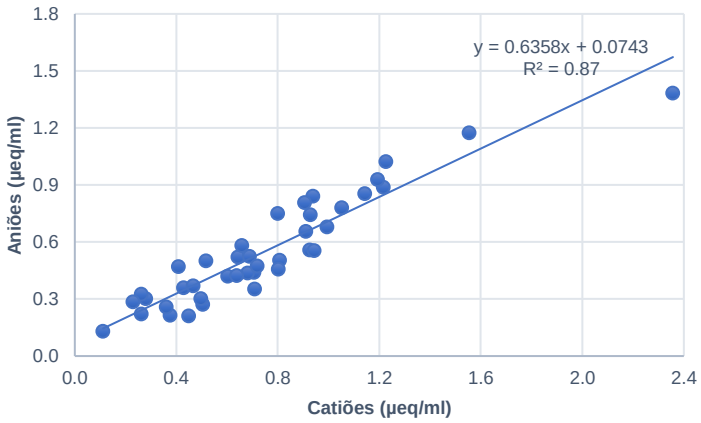


Figura 24 - Correlação entre a concentração de aniões e a concentração de catiões.

Verifica-se, no entanto, um défice de aniões, para a generalidade das amostras (cerca de 88%), o que significa que se trata de um aerossol alcalino. Uma possível explicação para essa deficiência de aniões pode ser atribuída à presença de aniões que não foram objeto de quantificação, como são os casos do carbonato (CO_3^{2-}) e dos aniões orgânicos.

3.3.5.2. Componentes Insolúveis em Água - Comparação entre as concentrações elementares e concentrações iónicas

Com exceção do NH_4^+ e do NO_3^-, as restantes espécies medidas pela cromatografia iónica (Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, K^+ e Ca^{2+}) foram objeto de quantificação pela técnica de PIXE (Na, Mg, S, Cl, K e Ca), tendo em vista a determinação da concentração total dos respetivos elementos. A sua comparação permite assim analisar a solubilidade destes elementos em água e obter informações sobre a conciliabilidade das técnicas analíticas.

Na *Figura 25*, apresentam-se as comparações entre elementos e iões em duas unidades: massa do elemento ou ião por volume de ar amostrado (ng/m^3) e em massa de elemento ou ião por massa total de partículas recolhida (ng/mg).

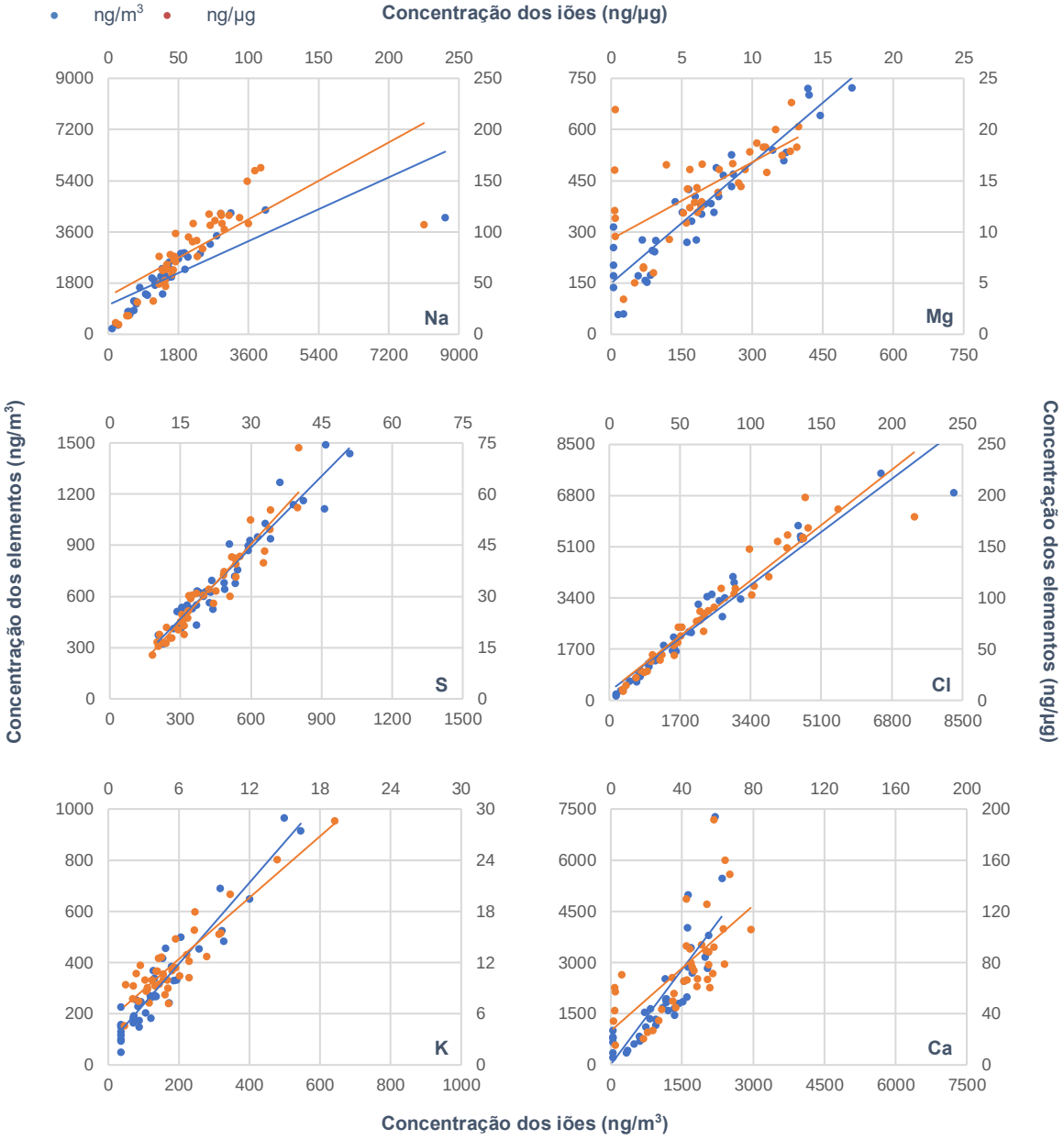


Figura 25 - Comparação das concentrações elementares, obtidas pela técnica PIXE (Na, Mg, S, Cl, K e Ca) com as concentrações dos iões solúveis em água correspondentes, obtidas por cromatografia iónica (Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, K^+ e Ca^{2+}).Comparação realizada em termos de massa do elemento ou ião por volume de ar (ng/m^3) e massa do elemento ou ião por massa total de partículas no filtro (ng/mg).

A maioria das amostras apresenta concentrações iónicas inferiores às concentrações elementares. A mediana das razões Na/ Na^+, Mg/ Mg^{2+}, S/SO_4^{2-}, Cl/ Cl^-, K/ K^+ e Ca/ Ca^{2+} são de 1.5, 2.0, 1.5, 1.2, 2.2 e 1.6, respetivamente. A partir destes valores podemos assumir que o Cl é maioritariamente solúvel, apresentando um valor próximo da unidade, no caso do Na, S, Ca e Mg uma vez que a suas razões já se distanciam bastante da unidade observa-se a existência evidente de uma fração não solúvel em água. As partículas de K exibem uma razão muito elevada o que revela uma grande insolubilidade, representando possivelmente uma importante fração associada ao solo.

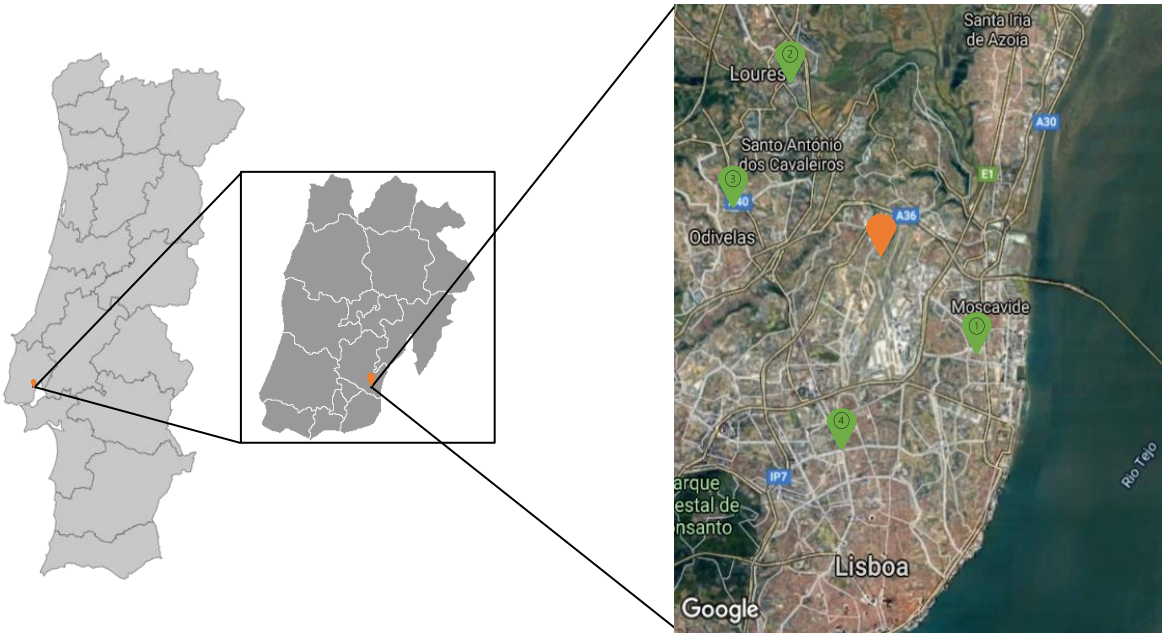
3.4. Interpretação de resultados

A variação temporal das concentrações de PM_{10} e a relação entre as concentrações dos seus constituintes e a sua origem, assim como a deteção das suas principais fontes foram calculadas com base em diversos fatores.

3.4.1. Rede de monitorização da Qualidade do Ar

Tendo por base a atual *Rede de Monitorização da Qualidade do Ar (QualAR)*, operada pela *Agência Portuguesa do Ambiente* (APA, 2021a), obtiveram-se as observações diárias, correspondentes aos dias de amostragem, para as concentrações de PM_{10}. As medições efetuadas pelas estações foram utilizadas como base de comparação com as concentrações obtidas no local de amostragem, de forma a estabelecer a existência de fontes antropogénicas.

Foram analisadas as concentrações de PM_{10} das Estações de Qualidade do Ar dos Olivais, de Loures-centro, de Odivelas-Ramada e de Entrecampos referentes ao período da campanha realizada (*Figura 26*).



Posto de amostragem

Estação dos Olivais (Urbana/Fundo)

Estação de Loures-centro (Urbana/Fundo)

Estação de Odivelas-Ramada (Tráfego)

Estação de Entrecampos (Tráfego)

Figura 26 - Localização geográfica das estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar, num raio de 5 km do posto de amostragem.

As estações dos Olivais e de Loures-centro encontra-se em zonas urbanas de fundo e estão localizadas a cerca de 3.5 e 4.9 km do local de estudo, respetivamente. As estações de fundo situam-se em locais que não são afetados diretamente por vias de tráfego ou por qualquer fonte de poluição próxima.

Relativamente às estações de Odivelas-Ramada e de Entrecampos, estas encontram-se localizadas em áreas urbanas de tráfego, situando-se assim na proximidade de vias de tráfego intenso e a cerca de 4.2 e 4.9 km do local de estudo, respetivamente.

3.4.2. Dados meteorológicos

As condições meteorológicas (temperatura do ar, humidade relativa, direção e velocidade do vento), existentes durante os períodos de amostragem, foram recolhidas através da estação meteorológica situada no Aeroporto de Lisboa.

3.4.3. Trajetórias de massas de ar retrógradas

Com vista a identificar quais as possíveis fontes de poeira com impacte na amostragem, foram calculadas as respetivas trajetórias de massas de ar, recorrendo-se ao modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT)* (NOOA, 2021). A sua principal aplicação é a análise das trajetórias para a identificação da origem das partículas atmosféricas transportadas ao longo de grandes distâncias. As trajetórias retrógradas foram calculadas nos dias amostrados para os intervalos correspondentes de amostragem (em períodos de 6 horas), e para altitudes de 50, 500 e 1000 metros, relativas aos quatro dias anteriores, tendo-se selecionado os dados meteorológicos fornecidos pelo sistema operacional GDAS (1 grau, global, 2006 – presente).

3.4.4. Mapas de previsão de eventos naturais com origem em regiões áridas

A deteção de eventos naturais com origem em regiões secas e áridas dos desertos do Sahara e Sahel, foi efetuada recorrendo à utilização de mapas de previsão da contribuição de partículas em suspensão, baseados no modelo NMMB/ BSC-Dust desenvolvido no Barcelona Supercomputing Center (BSC-CNS) (BSC-CNS, 2021).

3.4.5. Dados de tráfego rodoviário

A variação do tráfego rodoviário em Lisboa foi analisada com base no volume relativo de pedidos de direções em Lisboa, comparado com um volume base de 13 de janeiro de 2020. Estes dados foram

obtidos através da plataforma da *Apple* (Apple, 2021), onde foram avaliadas as tendências de mobilidade no âmbito da COVID-19 a partir dos dados de pedidos de direções na app Mapas da Apple.

3.4.6. Dados de tráfego aéreo

Os dados relativos ao número de voos diários realizados para/do Aeroporto de Lisboa, ao longo do período de amostragem, foram obtidos pela plataforma *Eurocontrol - European Organization for the safety of air navigation* (EUROCONTROL, 2021).

3.4.7. Testes estatísticos

A análise estatística foi realizada com recurso ao software *STATISTICA*®. Assim, aplicaram-se os testes *Mann-Whitney U (Mann-Whitney U Test)* e *Wilcoxon (Wilcoxon Matched Pairs Test)*, testes não paramétricos, para detetar diferenças estatisticamente significativas entre amostras independentes e dependentes, respetivamente. O critério de significância foi estabelecido para $p<0.05$.

Para além disso, tendo em vista a elucidação das relações entre as concentrações dos constituintes do aerossol atmosférico entre si e a relação entre a concentração de cada constituinte e a concentração de PM_{10}, calcularam-se os coeficientes de correlação de *Spearman (ρ)* para a globalidade das amostras, com o objetivo de estabelecer a existência de fontes de emissão comuns. Os coeficientes de correlação de *Spearman*, variam entre -1 e 1, deste modo, para efeitos de uniformização da linguagem, coeficientes acima de 0.70 foram classificados como correlações fortes e acima de 0.90 como muito fortes. Para os coeficientes entre 0.50 e 0.70 a correlação foi classificada como moderada e abaixo de 0.50 como fraca.

4. Resultados e Discussão

No presente capítulo, pretende-se analisar os resultados obtidos nas amostragens realizadas no Bairro de São Francisco ao longo do ano de 2020. Deste modo, é analisada a concentração mássica de PM_{10} obtida e respetiva composição química, começando pela apresentação das concentrações iónicas e elementares, seguida da análise de CN. Procedendo-se à determinação de possíveis fontes emissoras para a massa total de aerossol observada, efetuando-se um Balanço Mássico às amostras. Por fim, são analisados os principais eventos responsáveis pelas variações nas concentrações dos poluentes.

4.1. Caracterização do material particulado amostrado

A amostragem de material particulado, no Bairro de S. Francisco, foi efetuada ao longo de um período de oito meses - de fevereiro a setembro de 2020 - entre cinco a onze vezes por mês, exceto em três meses - abril, maio e agosto - onde não foram realizadas amostragens. Tipicamente a amostragem efetuou-se cinco vezes por semana - em quatro dias da semana seguidos e ao domingo-, resultando num total de 40 dias amostrados.

4.1.1. Concentração Mássica de PM_{10}

Por análise gravimétrica obteve-se para cada amostra a concentração mássica de PM_{10}. Na *Figura 27* apresenta-se a distribuição destas ao longo das diversas campanhas de amostragem realizadas.

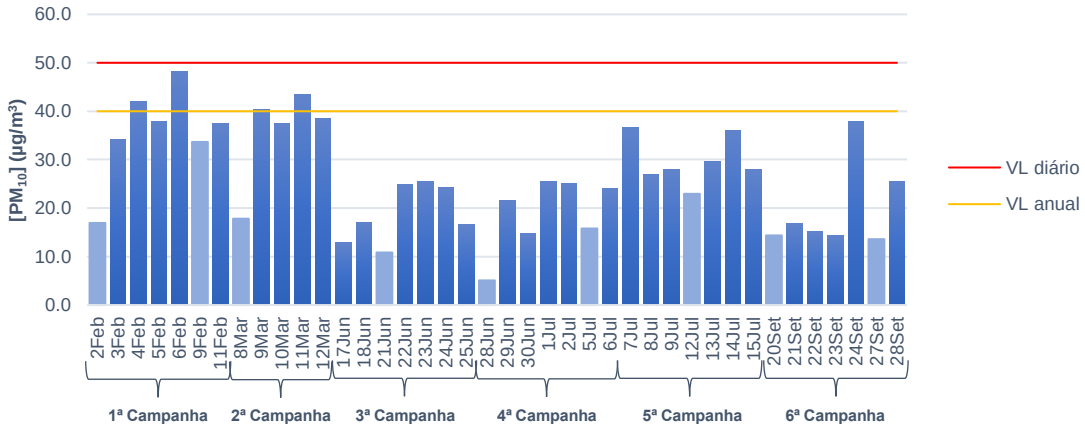


Figura 27 - Concentração mássica de partículas de PM_{10} no Bairro de S. Francisco entre fevereiro e setembro de 2020. Colunas mais claras correspondem a amostragens realizadas ao domingo.

A concentração média de PM_{10} obtida através dos filtros amostrados foi de 25.9 ± 10.5 µg/m^3, ficando assim abaixo do valor limite definido pela legislação. Pode-se deduzir que o estado mais comum da atmosfera no Bairro de S. Francisco se carateriza por concentrações baixas de partículas, pois a maioria das amostras recolhidas durante a campanha (cerca de 58%), apresentam concentrações de

PM_{10} abaixo da concentração média obtida. No entanto, é de salientar que foram apenas analisados 40 dias de um ano civil, o que corresponde a uma monitorização de apenas 11% de todo o ano.

Como evidenciado durante a semana obtiveram-se picos de PM_{10}, sendo as concentrações aos domingos (16.8 ± 7.6 μg/m^3) significativamente inferiores ($p=0.0016$), às registadas durante a semana (28.6 ± 9.6 μg/m^3). Estes picos podem ser explicados pelo intenso fluxo rodoviário durante os dias úteis, devido às deslocações casa-trabalho e trabalho-casa durante a semana, uma vez que, as principais vias rodoviárias com influência nesta localidade se tratam de vias rodoviárias de acesso à cidade de Lisboa. O tráfego aéreo apresenta também maior fluxo durante os dias de semana tal como o funcionamento das diversas indústrias que rodeiam o local de amostragem, confirmando assim o contributo das emissões antropogénicas nesta área.

É possível verificar que a concentração média de PM_{10} foi significativamente superior ($p<0.0001$) nas duas primeiras campanhas (35.7 ± 9.0 μg/m^3), comparativamente com as restantes (21.8 ± 8.0 μg/m^3), esta descida bastante acentuada nas concentrações deve-se ao confinamento imposto para travar a pandemia originada pela COVID-19, que levou à alteração de fluxos de circulação e de comércio provocando assim uma diminuição de emissões antropogénicas. Este facto é assim um indicador de que as emissões antropogénicas são o fator dominante que afeta a massa de PM no local de amostragem.

O valor limite diário de 50 μg/m^3 não foi excedido em nenhum dos dias, tendo-se registado o valor máximo de PM_{10}, nas duas primeiras campanhas, no dia 6 de fevereiro (5ªfeira) com uma concentração de 48.2 μg/m^3 e o valor máximo a partir da 3ª campanha, no dia 24 de setembro (5ª feira) com uma concentração de 37.9 μg/m^3. Os valores mínimos foram atingidos no dia 2 de fevereiro (domingo) com uma concentração de PM_{10} de 16.9 μg/m^3 e o no dia 28 de junho (domingo) com uma concentração de PM_{10} de 5.1 μg/m^3.

Na *Figura 28* é apresentada a relação entre as concentrações de partículas medidas no local de amostragem, no Bairro de S. Francisco e nas Estações de Qualidade do Ar dos Olivais, de Loures-centro, de Odivelas-Ramada e de Entrecampos.

Comparativamente às estações observadas na Rede de Monitorização da Qualidade do Ar, as concentrações de PM_{10} medidas no Bairro de S. Francisco são significativamente superiores ($p<0.0001$), excedendo as concentrações observadas em cerca de 70% dos dias. Isto dever-se-á possivelmente ao facto de as condições de dispersão dos poluentes serem mais reduzidas no local de amostragem, uma vez que este se localiza na zona exterior de uma escola com vários prédios próximos, entre si, à sua volta. Por outro lado, estes podem analogamente, ser influenciados pelas emissões de tráfego aéreo e da indústria, devido à proximidade do local de amostragem ao Aeroporto de Lisboa e à unidade industrial de produção de betão betuminoso.

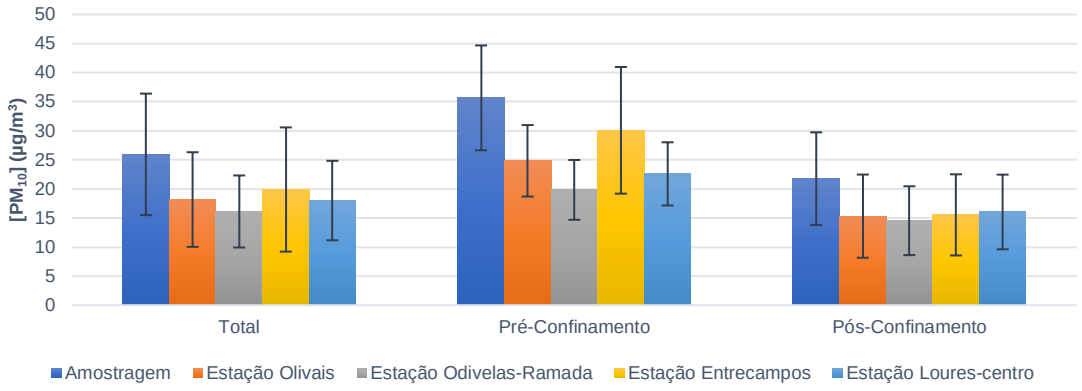


Figura 28 - Concentração média de PM_{10} obtida nas amostragens versus concentrações observadas nas estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar (APA, 2021a)

O impacte das alterações de fluxos de circulação e de comércio consequentes das medidas de restrição impostas, como método de mitigação da propagação do COVID-19, é observado na quebra das concentrações de PM_{10}. Verifica-se, no entanto, que em comparação com as concentrações observadas na estação de Entrecampos, a estação de amostragem apresenta uma quebra menos acentuada. No Bairro de S. Francisco a redução observada foi de 39% enquanto na estação de Entrecampos foi de 48%, esta estação encontra-se localizada no centro de Lisboa numa zona com intensa circulação rodoviária sendo por isso expectável que apresente reduções consideráveis.

No período de pré-confinamento, observa-se uma semelhança de comportamento, entre a estação de amostragem e a estação urbana de tráfego de Entrecampos, contudo, no período de pós-confinamento as concentrações observadas em todas as estações são significativamente inferiores ($p<0.0002$) aos dados da estação de amostragem (*Tabela A. 9* e *Tabela A. 10*, em anexo). Este facto vai de encontro com as principais fontes de emissões antropogénicas no local de amostragem, uma vez que apesar de diversos setores terem sofrido com estas restrições, o setor da construção civil foi, provavelmente, dos menos afetados, tendo sido mantido, em grande parte, em funcionamento. A unidade industrial de produção de betão betuminoso manteve assim a sua produção praticamente inalterada, justificando possivelmente as concentrações observadas no local de amostragem. Comprovando-se assim, que no local onde se realizou a amostragem a influência das emissões antropogénicas, por parte das indústrias, são o fator dominante na massa de PM.

4.1.2. Análise da Composição Química do Aerossol

Neste subcapítulo são apresentados os resultados da composição química do aerossol no Bairro de S. Francisco, com incidência nas concentrações dos iões solúveis em água, na composição elementar, assim como na fração carbonácea.

A caracterização química do material particulado pelas várias técnicas utilizadas permitiu a determinação de concentrações mássicas para 38 constituintes do aerossol atmosférico, com a identificação dos iões solúveis em água (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2^- e PO_4^{3-}), dos

elementos químicos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba e Pb) e de CN.

Na *Tabela* 3 são apresentados os valores médios das concentrações obtidas para os constituintes do aerossol, que estiveram acima do limite de deteção das técnicas em mais de 80% das amostras e os respetivos intervalos de variação. Houve, no entanto, exceções para constituintes considerados importantes para a caracterização do aerossol, sendo o caso do ião K^+ e dos elementos V, Sr e Ba.

A concentração média obtida para o CN, é a estimativa de carbono negro total obtida pelo MABI, a partir dos dados de 639 nm que inclui os componentes da queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

Tabela 3 - Concentrações médias e intervalo de variação dos constituintes do aerossol detetados no Bairro de S. Francisco. Valores em ng/m^3.

	Dados Totais (Média ± DP*)	Mínimo	Máximo		Dados Totais (Média ± DP*)	Mínimo	Máximo
PM_{10}	25942 ± 10451	5082	48245	**K**	315 ± 205	52	967
Na^+	1590 ± 1418	89	8647	**Ca**	2049 ± 1488	226	7279
NH_4^+	316 ± 171	72	1004	**Ti**	36 ± 22	3.6	117
K^+	150 ± 124	<LD**	546	**V**	2.3 ± 13	<LD**	5.6
Mg^{2+}	178 ± 134	<LD**	512	**Cr**	6.7 ± 5.6	<LD**	26
Ca^{2+}	1097 ± 669	<LD**	2335	**Mn**	22 ± 17	1.6	79
Cl^-	1988 ± 1720	156	8289	**Fe**	555 ± 295	113	1279
NO_3^-	1871 ± 1227	232	5801	**Ni**	0.88 ± 0.66	<LD**	2.6
SO_4^{2-}	1460 ± 595	610	3047	**Cu**	10 ± 8.1	1.6	40
Na	2023 ± 1105	199	4386	**Zn**	23 ± 13	2.5	63
Mg	360 ± 169	58	722	**As**	1.7 ± 1.9	<LD**	9.3
Al	454 ± 292	54	1128	**Br**	7.1 ± 4.5	<LD**	23
Si	1007 ± 606	142	2387	**Sr**	2.1 ± 13	<LD**	4.9
P	18 ± 9.8	<LD**	44	**Ba**	6.5 ± 2.7	<LD**	15
S	729 ± 288	322	1490	**CN**	2627 ± 1322	750	6032
Cl	2363 ± 1844	160	7566				

* DP – Desvio Padrão; ** LD – Limite de Deteção;

O aerossol amostrado possui uma influência marítima muito forte, o que contribui para que as espécies maioritárias do aerossol sejam o Cl e Na, este facto deve-se à localização do posto de amostragem a cerca de 20 km do mar, a 4 km da margem direita do Estuário do Tejo e a 2.5 km do Rio Trancão. As características industriais/urbanas da zona em estudo traduzem-se numa contribuição significativa dos elementos NO_3^-, SO_4^{2-} e CN. A influência do solo é também visível nas características do aerossol amostrado, onde se destacam os elementos Ca, Si, Fe e Al.

4.1.2.1. Iões solúveis em água

A determinação dos iões solúveis em água é essencial para a compreensão da influência de fontes naturais e fenómenos de transporte a longas distâncias de poluentes atmosféricos, tal como de fontes antropogénicas.

A concentração global dos iões solúveis em água (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2^- e PO_4^{3-}) variou entre 1.6 µg/m^3 e 23.1 µg/m^3, com um valor médio à volta de 8.8 µg/m^3. A contribuição conjunta destes constituintes para a massa total de PM_{10} foi de cerca de 34%. Na *Figura 29* é apresentada a evolução temporal destes constituintes do aerossol e a correspondente contribuição para a massa total de PM_{10}.

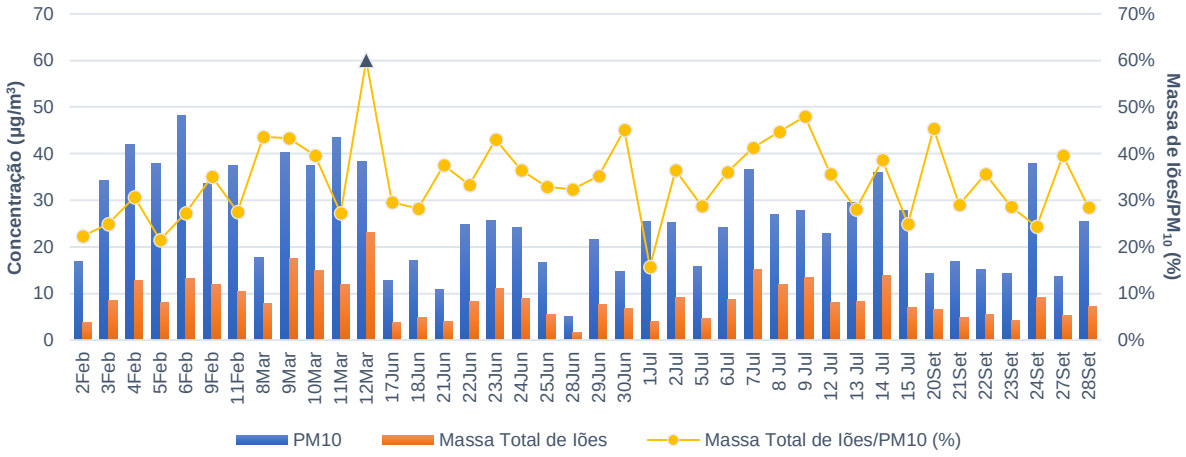


Figura 29 - Variação temporal de PM_{10} e da concentração global dos iões solúveis em água (colunas azuis e laranjas, respetivamente) e contribuição dos iões solúveis em água para a massa de PM_{10} (linha amarela).

▲ *- Corresponde à amostra cuja concentração total dos iões solúveis é superior a 50% da massa de PM_{10}.*

Observa-se que a concentração global de iões solúveis em água e a concentração de PM_{10} variam de modo semelhante em 85% das amostras, mas em diferentes proporções, o que se traduz numa correlação globalmente forte (ρ=0.84) entre os dois parâmetros.

Os principais iões solúveis em água detetados foram o ião NO_3^-, contribuindo, em média, para 21% da massa total de iões, o Cl^- com 20%, o SO_4^{2-} com 18%, o Na^+ com 17% e com 13%, o Ca^{2+}.

A amostra correspondente ao dia 12 de março, assinalada na *Figura 29*, destaca-se das restantes pelo facto de possuir a percentagem mais elevada de iões solúveis na massa total do aerossol, representando cerca de 60% da massa de PM_{10}. Nesta amostra, os iões Na^+ e Cl^- detêm as percentagens mais elevadas, observadas durante o período de estudo, para a massa total do aerossol, a contribuição individual dos referidos iões é de 23% e 22%, respetivamente.

A posição geográfica de Portugal face ao oceano traduz-se numa contribuição significativa dos iões Na^+ e Cl^- para o aerossol atmosférico, representando, em média, 14% da massa de PM_{10}. Analisando as semelhanças de comportamento entre os iões Cl^- e Na^+, é possível constatar que estes refletem uma associação à mesma fonte, o que é evidenciado pela correlação muito forte entre si (ρ=0.93), indo

de encontro com o facto de os mesmos terem o sal marinho como sua principal fonte. Tendo em conta a abundância dos iões Cl^- e Na^+ e o facto de estes estarem associados ao sal marinho, é expectável que esta represente a principal fonte de componentes solúveis do material particulado amostrado. Por sua vez, o ião Mg^{2+} também apresenta correlações fortes com os iões Cl^- (ρ=0.85) e Na^+ (ρ=0.87), o que é concordante com o facto de este também ter o sal marinho como sua fonte principal, tratando-se, no entanto, de um ião com pouco peso no aerossol atmosférico em comparação com o Cl^- e o Na^+.

Para o ião Ca^{2+}, observa-se uma forte correlação com os elementos associados à poeira mineral, Fe (ρ =0.85), Ti (ρ=0.80), Si (ρ=0.79), Mn (ρ=0.76), Ba (ρ=0.71) e K (ρ=0.70). No local onde a amostragem foi realizada existe uma elevada probabilidade do Ca^{2+} estar relacionado com a unidade industrial de produção de betão betuminoso, uma vez que as principais fontes de Ca^{2+} estão associadas à indústria transformadora, como pedreiras, cimenteiras e mineração e à combustão residencial. O Ca^{2+} também poderá resultar da ressuspensão de poeiras provenientes do tráfego.

De modo semelhante ao Ca^{2+}, o K^+ e o NO_3^- apresentam uma boa correlação com alguns dos elementos representativos da crosta, o que sugere a existência de uma contribuição moderada da poeira mineral para a concentração dos iões em causa. Porém, o K^+ e NO_3^- estão melhor correlacionados com o carbono negro, com valores de ρ de 0,83 para K^+ e de 0,73 para NO_3^-, o que pode ser reflexo da contribuição da queima de biomassa e da queima de combustíveis fósseis para as concentrações dos referidos elementos nas amostras. As semelhanças de comportamento entre os iões K^+ e NO_3^- refletem assim a associação destas duas espécies à mesma fonte, o que é evidenciada pela forte correlação entre os dois (ρ=0.76). As correlações de Spearman evidenciadas ao longo desta análise encontram-se na *Tabela A. 11* e *Tabela A. 13*, inseridas em anexo.

Verifica-se ainda que, o aerossol amostrado é composto em grande parte por constituintes com origem antropogénica, representando o NO_3^- e o SO_4^{2-} cerca de 7.0 e 6.2% da massa total de PM_{10}. Estes iões apresentam uma elevada variação sazonal, caracterizada por concentrações de NO_3^- consideravelmente mais altas no período de Outono/Inverno e concentrações mais elevadas de SO_4^{2-} durante o período de Primavera/Verão (*Figura 30*).

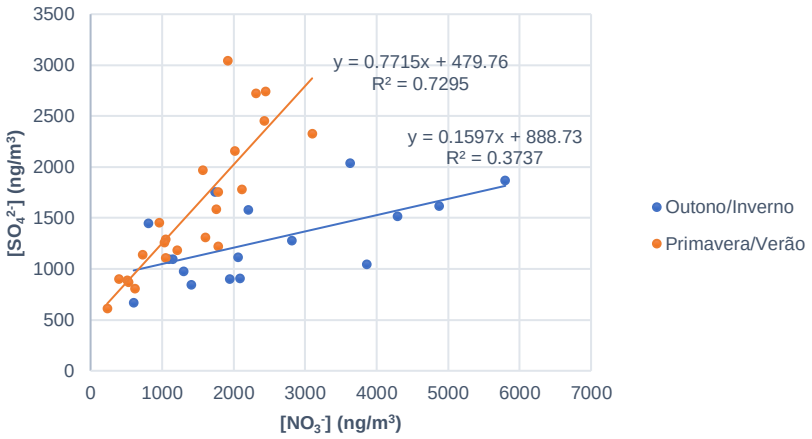


Figura 30 - Relação entre as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- (ng/m³) para as estações de Outono/Inverno e Primavera/Verão.

Entre os iões inorgânicos secundários NO_3^-, NH_4^+ e SO_4^{2-}, o ião SO_4^{2-} e o NO_3^- apresentam uma correlação moderada com o ião NH_4^+. Esta tendência de associação reflete a existência de NH_4^+ nas amostras, na forma dos respetivos sais de nitrato e sulfato (NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$, respetivamente). No verão o SO_4^{2-} e o NH_4^+ apresentam uma maior associação, uma vez que neste período a forte radiação solar aumenta a temperatura e contribui para a formação de radicais OH, promovendo assim a formação de sulfatos secundários como o $(NH_4)_2SO_4$ (Almeida et al., 2009; Querol et al., 2008)). Enquanto no inverno, o NH_4^+ está em excesso, em relação ao SO_4^{2-}, associando-se principalmente ao NO_3^- e levando à formação de NH_4NO_3. Nas estações quentes o NO_3^- é, em parte, atribuído à reação do HNO_3^- com espécies minerais, como carbonato de cálcio e o sal do mar para formar $Ca(NO_3)_2$ e $NaNO_3$, respetivamente (Almeida et al., 2005).

4.1.2.2. Concentrações Elementares

Os elementos químicos analisados apresentam-se nas amostras em proporções que variam consideravelmente ao logo do tempo, com concentrações entre 2.0 µg/m^3 e 21 µg/m^3, sendo a contribuição global para a massa de PM_{10} variável entre 21 e 59%. Os valores médios da concentração, os máximos e mínimos relativos a cada espécie encontram-se sistematizados na *Tabela* 3, enquanto na *Figura 31* são apresentados os perfis de variação de 9 elementos predominantes nas amostras Cl, Na, Ca, Si, S, Fe, Al, Mg e K.

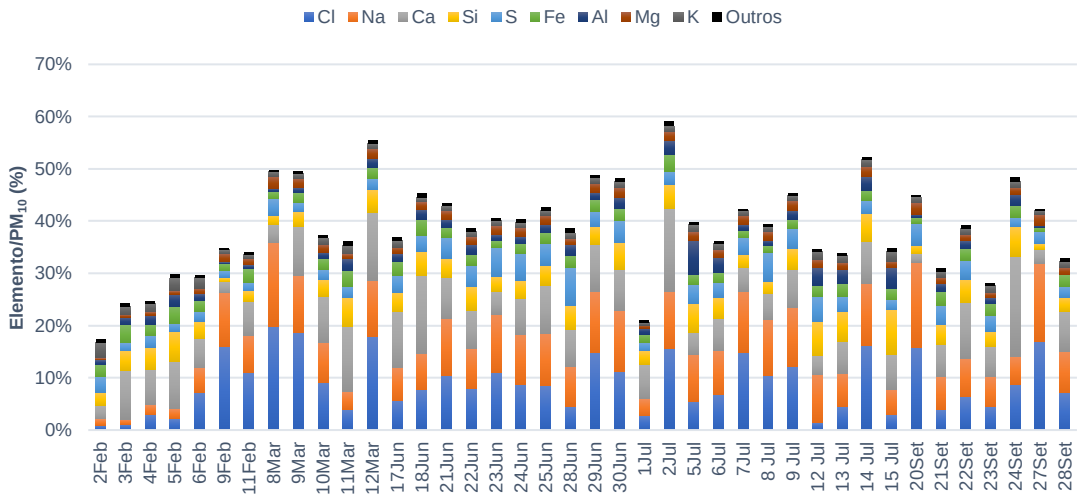


Figura 31 - Contribuição dos elementos químicos predominantes nas amostras, para a massa de PM_{10}.

Todos estes elementos têm origem principalmente de fontes naturais, com exceção do K que apesar de ser um componente do solo, pode também ser emitido pela queima de biomassa e o S com origem predominantemente antropogénica. O S é encontrado na fase particulada principalmente na forma de SO_4^{2-}, que é formado pela oxidação do seu gás precursor SO_2, o mar contribui significativamente para a sua concentração, no entanto, as fontes antropogénicas assumem uma elevada importância na produção secundária desta espécie. O Ca, Si, Fe e Al são componentes de solo bem conhecidos, já o Na, Cl e Mg geralmente têm origem no sal marinho, especialmente em áreas costeiras.

De entre os elementos referidos, os elementos com origem no aerossol marinho representam cerca de 46% do total de elementos químicos determinados. A fração restante está associada sobretudo à poeira mineral, embora a contribuição de outras fontes (ex: queima de combustíveis fósseis e de biomassa) possa ter algum significado, um facto que é evidenciado sobretudo pela correlação que os referidos elementos têm com o CN e com elementos com origem predominantemente antropogénica.

Tendo em vista a avaliação das fontes que contribuem para a concentração dos elementos presentes nas amostras de estudo, foram calculados os coeficientes de correlação de Spearman. Os resultados desta operação encontram-se evidenciados na *Tabela A. 12* inserida em anexo.

Existe uma elevada correlação para maioria das espécies o que reflete uma origem em comum da generalidade dos elementos. Verifica-se a existência de uma correlação muito forte ($\rho>0.9$) entre o Na, Mg e Cl, o que está de acordo com a caracterização destes elementos como principais marcadores do aerossol marinho (Viana et al., 2008). Além disso, estes elementos apresentam uma forte correlação com Sr e Br confirmando uma fonte comum para estes elementos. De facto, o anião brometo é libertado na forma de ácido volátil das partículas do sal marinho, que reage na natureza com metais alcalino-terrosos como o Sr.

O Al, Si, Fe e Ca, juntamente com K, Ti, Mn e Ba apresentam entre si correlações moderadas a fortes, resultantes da origem destes elementos na crosta terrestre (Rudnick & Gao, 2013; Viana et al., 2008; Wedepohl, 1995).

O Fe pode ser também originado pelo desgaste dos travões, contribuindo, em parte, o Fe-Ca ($\rho=0.88$) e o Fe-Ti ($\rho=0.79$) da poeira proveniente da ressuspensão do solo pelo fluxo de tráfego rodoviário no local. Assim como o K, que exibe um padrão de fortes correlações com elementos de origem antropogénica, nomeadamente o As ($\rho=0.89$), P ($\rho=0.88$), Cu ($\rho=0.83$), e Zn ($\rho=0.82$) e ainda com o CN ($\rho=0.83$), o que vai de encontro com o facto de este elemento ter como uma das suas principais fontes a queima de biomassa.

A presença de alguns elementos vestigiais tais como, Zn, Mn, P, Cu, Ba, Cr, V, As, e Ni no aerossol atmosférico pode ser atribuída às emissões antropogénicas, nomeadamente ao tráfego rodoviário, tanto ao nível da queima de combustíveis fosseis, assim como, do desgaste mecânico das viaturas e a transformação de matéria-prima industrial (Calvo et al., 2013; Viana et al., 2008), para além da serem também originários do solo.

Nestes casos, a existência de correlações fortes ou moderadas destes elementos, com os elementos associados à poeira mineral, permite diferenciar a sua fonte. A combinação de elementos associados à poeira mineral com Cu, Mn, Ni, e Zn está normalmente relacionada com o desgaste dos pneus, já o grupo centrado em Fe, Ba, Zn, Cu encontra-se frequentemente relacionado com a abrasão dos travões (Viana et al., 2008). Por sua vez, fortes correlações com V e Ni podem ser associadas à combustão de fuel óleo (Viana et al., 2008), enquanto com P se relacionam com a queima de biomassa, combustão de combustíveis fósseis ou fertilizantes agrícolas. As correlações entre o Cr e Mn com elementos associados à poeira mineral, sugerem uma origem comum, associada a emissões de gases de escape e partículas originadas pelos travões dos veículos.

4.1.2.3. Carbono Negro

As concentrações de CN obtidas a partir dos dados recolhidos com o MABI encontram-se discriminadas na *Figura 32*.

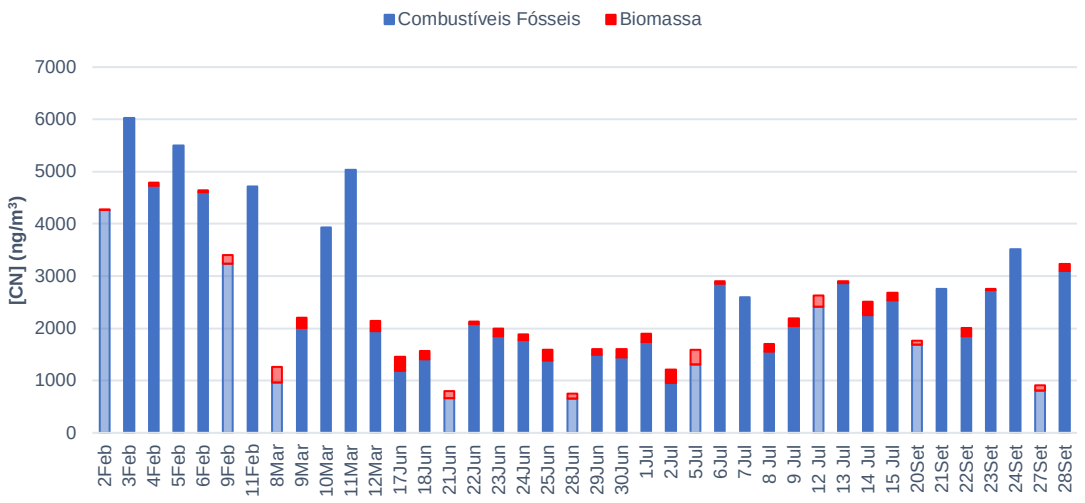


Figura 32 - Variação de CN durante o período de amostragem. Colunas mais claras correspondem a amostragens realizadas aos domingos.

Relativamente à queima de combustíveis fósseis, é exibido um padrão alto-baixo nas amostragens realizadas durante a semana e aos domingos, apresentando concentrações significativamente mais altas ($p=0.0432$) durante a semana (2.7 ± 1.4 µg/m^3) em comparação com as registadas aos domingos (1.8 ± 1.2 µg/m^3), o que se justifica pela diminuição no tráfego automóvel durante estes dias. É possível verificar ainda que estas diminuíram significativamente ($p=0.0001$), a partir da terceira campanha de amostragem, observando-se uma concentração média de 3.9 ± 1.5 µg/m^3 nas duas primeiras campanhas comparativamente com as restantes de apenas 1.9 ± 0.7 µg/m^3. Esta variação é esperada uma vez que as restrições impostas pela pandemia contribuíram para uma diminuição significativa nos fluxos de circulação.

Contrariamente, a queima de biomassa é uma fonte de CN relativamente constante ao longo da amostragem com concentrações bastante baixas, sendo o valor máximo obtido de 299 ng/m^3 correspondente ao dia 8 de março de 2020.

4.1.3. Balanço Mássico

Tendo em vista a identificação e a quantificação das contribuições de possíveis fontes emissoras para a massa total de aerossol, foi efetuado um Balanço Mássico (BM) às amostras. Neste balanço, foram englobados não só os constituintes medidos experimentalmente, como também alguns compostos químicos presentes nos aerossóis, determinados indiretamente.

Para além de possibilitar a avaliação da contribuição das fontes para o aerossol no local de amostragem, o uso do balanço de massa permite ainda detetar a existência de componentes do aerossol não contabilizados na análise.

Assim, com base no princípio de conservação da massa, é expetável que a soma das concentrações das espécies químicas do aerossol seja igual ou inferior à concentração total mássica obtida por análise gravimétrica. Sendo que, se a soma das concentrações dos constituintes identificados for inferior à concentração total do aerossol, pode-se concluir que existem espécies não quantificadas.

A quantificação por via indireta de alguns compostos químicos presentes nos aerossóis baseia-se nas relações quantitativas entre as espécies numa fonte específica. Tendo em conta a importância da componente mineral para o aerossol, foram determinados os óxidos de Al, Si, Ca, K, Fe, Ti, Mn, e Ba, juntamente com as frações de Ca, K e Fe do solo, calculadas a partir das suas proporções típicas na crusta terrestre (Mason & Moore, 1982), de acordo com a seguinte equação:

$$1.89[Al] + 2.14[Si] + 1.67[Ti] + 1.4[Ca_{solo}] + 1.2[K_{solo}] + 1.4[Fe_{solo}] + 1.58[Mn] + 1.12[Ba]$$ *Equação 5*

$$[Ca_{solo}] = 0.45 \times [Al]$$
$$[K_{solo}] = 0.32 \times [Al]$$
$$[Fe_{solo}] = 0.62 \times [Al]$$

O Cl^-, Na^+, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+} e K^+ são os principais iões que contribuem para o aerossol marinho (Calvo et al., 2013; Mason & Moore, 1982). O mar contribui significativamente para a concentração de SO_4^{2-}, no entanto, as fontes antropogénicas assumem uma elevada importância na produção secundária desta espécie. Com o objetivo de diferenciar estas duas fontes de SO_4^{2-}, efetuou-se a determinação da concentração de SO_4^{2-} marinho ($SO_4^{2-}{}_m$), com base nas concentrações relativas dos iões Na^+ e SO_4^{2-} na água do mar. O Ca e K solúvel foram também integrados neste grupo com base na proporção entre os iões cálcio e potássio e o ião sódio no sal marinho, respetivamente (Bowen, 1979).

A massa do aerossol marinho em cada amostra é assim obtida pelo somatório dos principais iões constituintes do sal marinho, Na^+, Cl^-, Mg^{2+} juntamente com as frações marinhas dos iões $K^+{}_m$, $Ca^{2+}{}_m$ e $SO_4^{2-}{}_m$ e ainda os elementos Br e Sr, de acordo com a Equação 6.

$$[Na^+] + [Cl^-] + [Mg^{2+}] + [Br] + [Sr] + [K^+{}_m] + [Ca^{2+}{}_m] + [SO_4^{2-}{}_m]$$ *Equação 6*

$$[K^+{}_m] = 0.037 \times [Na^+]$$
$$[Ca^{2+}{}_m] = 0.038 \times [Na^+]$$
$$[SO_4^{2-}{}_m] = 0.25 \times [Na^+]$$

Os elementos V, Cr, Ni, Cu, Zn, As e P e as frações antropogénicas de K, Ca e o Fe foram associados num grupo relacionado ao aerossol antropogénico e representam uma fração minoritária da massa total de material particulado.

$$[K_{antropogénico}] + [Ca_{antropogénico}] + [Fe_{antropogénico}] + [V] + [Cr] + [Ni] + [Cu] + [Zn] + [As] + [P]$$ *Equação 7*

$$[K_{antropogénico}] = [K] - [K_{solo}] - [K^{+}{}_{m}]$$
$$[Ca_{antropogénico}] = [Ca] - [Ca_{solo}] - [Ca^{2+}{}_{m}]$$
$$[Fe_{antropogénico}] = [Fe] - [Fe_{solo}]$$

Apesar do NO_3^-, $SO_4^{2-}{}_{nm}$, NH_4^+ e o CN estarem, também, associados a fontes antropogénicas, são representados na *Figura 33* isoladamente por serem componentes maioritários do aerossol. A concentração de SO_4^{2-} não marinho ($SO_4^{2-}{}_{nm}$) foi determinada pela seguinte equação:

$$[SO_4^{2-}{}_{nm}] = [SO_4^{2-}] - [SO_4^{2-}{}_{m}]$$ *Equação 8*

A *Figura 33* mostra que o aerossol marinho e o aerossol mineral constituem uma fração essencial da massa de PM_{10}, correspondendo em média, a cerca de 31%. Estas frações são maioritariamente influenciadas por eventos naturais, sendo as variações Semana/Domingo e Pré-confinamento/Pós-confinamento não representativas.

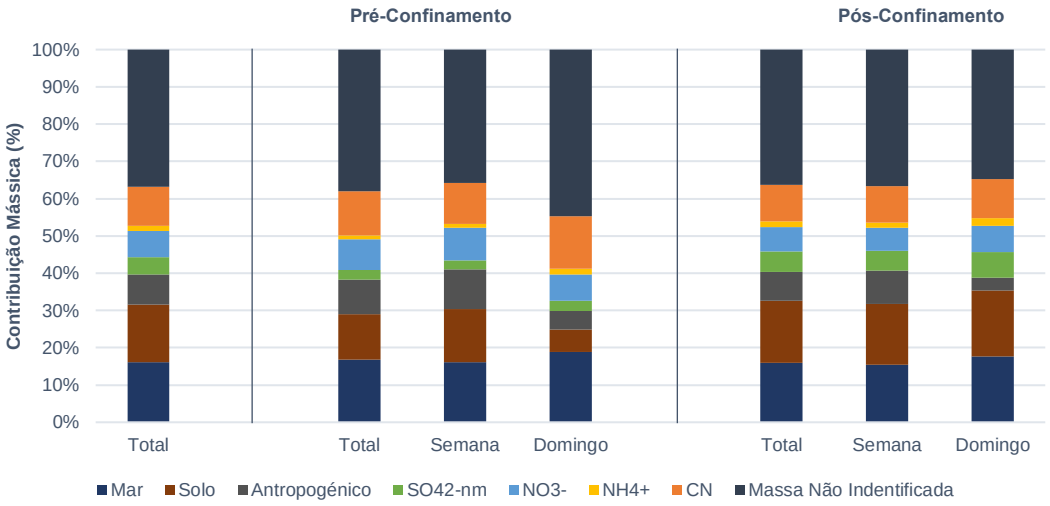


Figura 33 - Contribuição mássica de cada espécie para a massa total de PM_{10}.

Relativamente ao aerossol antropogénico este representa em média, cerca de 8.2% da massa total de PM_{10}, já o NO_3^-, $SO_4^{2-}{}_{nm}$, NH_4^+ e o CN como componentes maioritários do aerossol correspondem em média a 7.0%, 4.7%, 1.4% e 10.5%, respetivamente.

Verifica-se, no entanto, que existe uma importante fração do aerossol (37%) que não é explicada pelo BM, indicando a existência de espécies não contabilizadas. O excesso de massa obtido por análise gravimétrica poderá, em parte, dever-se ao fato de alguns dos componentes do aerossol não terem sido contabilizados neste estudo. Nomeadamente, o carbono orgânico e o carbonato. Para além disso, foram efetuadas aproximações na composição do solo que poderão não estar completamente adaptadas à região em estudo.

A partir da análise da contribuição mássica de cada espécie para a massa total de PM_{10} no período de pré e pós-confinamento, é possível observar uma diminuição na contribuição do aerossol antropogénico juntamente com o NO_3^- e o CN. Esta redução pode ser justificada pela diminuição dos fluxos de circulação e de comércio, assim como, pela redução ou paragem de laboração de diversas indústrias, alterações que ocorreram durante o período de confinamento, como parte das medidas impostas de modo a prevenir a propagação do COVID-19, levando a uma redução nas emissões de diversos poluentes atmosféricos.

No entanto, examinando em detalhe as alterações nas contribuições mássica de cada espécie, observa-se um aumento de cerca de 3.1% de $SO_4^{2-}{}_{nm}$ no período de pós-confinamento. Este aumento, é reflexo do aumento da sua concentração média de 865 ± 502 ng/m^3 para 1161 ± 553 ng/m^3 e poderá estar relacionado com a estação do ano em que a amostragem pós-confinamento foi realizada, uma vez que, como referido anteriormente, o SO_4^{2-} tende a aumentar durante o período de Primavera/Verão.

Relativamente às variações observadas entre os dias de semana e aos domingos, constata-se que existe uma diminuição da contribuição mássica dos agentes antropogénicos (aerossol antropogénico, NO_3^-, $SO_4^{2-}{}_{nm}$, NH_4^+ e o CN) aos domingos, tanto no período de pré como de pós-confinamento, podendo esta ser explicada pela diminuição do tráfego rodoviário aos domingos comparativamente com os fluxos de circulação existentes durante os dias de semana. Contudo, esta diminuição é menos clara no período de pós-confinamento, o que se justifica pelas medidas de restrição em vigor nesse período, que se refletiram numa redução de deslocações casa-trabalho e trabalho-casa durante a semana, devido à adoção do regime de teletrabalho por parte de muitas empresas e trabalhadores.

4.2. Eventos responsáveis pela variação da concentração de material particulado

Os poluentes atmosféricos têm origem em muitas fontes e atividades diferentes, no primeiro capítulo é feita uma caracterização da qualidade do ar e identificação das principais fontes emissoras de partículas. Este capítulo tem assim como objetivo analisar a importância de cada uma das variáveis na definição das características do material particulado amostrado.

A concentração e composição dos aerossóis atmosféricos no local em estudo é assim função de uma diversidade de variáveis, tais como condições meteorológicas, o transporte a longas distâncias de

material particulado, os fluxos de tráfego e as emissões antropogénicas. Neste capítulo é ainda analisado o impacte indireto da pandemia de COVID-19 na amostragem.

4.2.1. Condições meteorológicas

A meteorologia é um dos fatores-chave na determinação do transporte e dispersão, transformação química e deposição de poluentes atmosféricos. Assim, a meteorologia afeta muito as concentrações de poluentes atmosféricos e sua variabilidade.

Os dados meteorológicos relativos ao período de amostragem, foram recolhidos através da estação meteorológica, situada no aeroporto de Lisboa. Foi recolhida informação acerca da temperatura do ar, humidade relativa, direção e velocidade do vento.

Na *Figura 34* encontra-se representada a rosa de ventos na qual se observam as direções predominantes dos ventos no local de amostragem durante o período em estudo e quais as velocidades do vento registadas regularmente. Através desta figura é possível observar a predominância do vento da direção do quadrante noroeste.

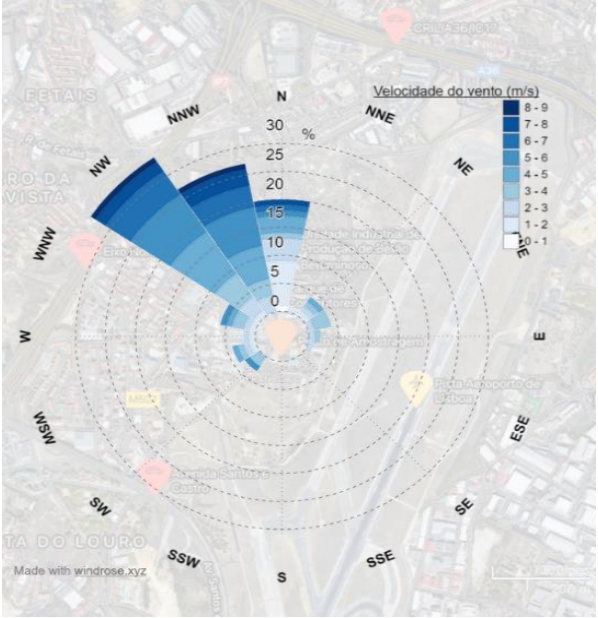


Figura 34 - Rosa dos ventos para o período de amostragem.

Por sua vez, são apresentadas na *Figura 35* as concentrações médias de PM_{10} obtidas para cada setor durante o período de amostragem. Verificando-se que as amostras predominantes de noroeste são as que apresentam concentrações mais elevadas, com uma concentração média de PM_{10} de 8.7 ± 9.0 µg/m^3.

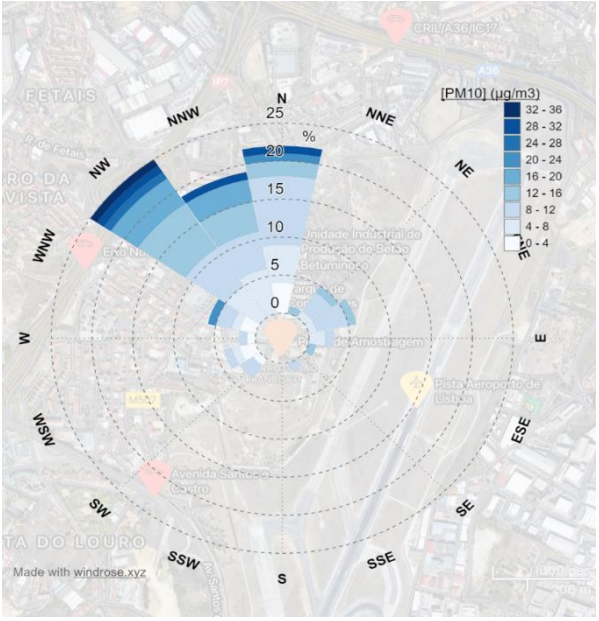


Figura 35 – Concentrações de PM_{10} por setor para o período de amostragem.

O transporte dos poluentes e a sua dispersão é condicionada pelo regime de ventos, quanto maior for a intensidade do vento, mais intensa será a dispersão dos poluentes. Na *Figura 36* estão representados os valores médios da velocidade do vento assim como, a variação da sua direção, a humidade relativa e a temperatura média registadas durante as campanhas de amostragem realizadas.

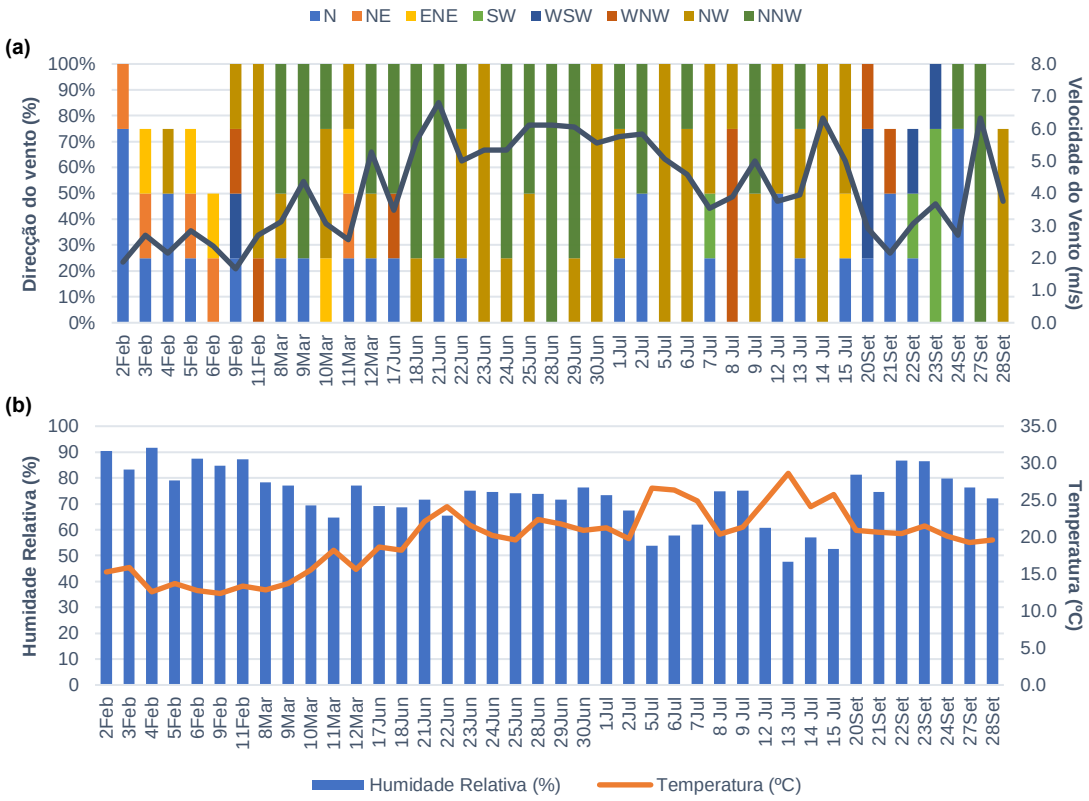


Figura 36 - (a) Variação da direção (barras) e velocidade (linha) do vento ao longo da amostragem; (b) Variação da humidade relativa e da temperatura para os dias de amostragem.

A partir das figuras anteriores verifica-se que ao longo da amostragem a velocidade do vento aumentou tendencialmente até ao início de julho seguindo-se uma ligeira descida nas amostragens seguintes. Relativamente aos valores de humidade relativa estes são mais elevados no início e no fim da amostragem, indo de encontro com a estação do ano em que se enquadram, por fim a temperatura apresenta um aumento até 15 julho com uma diminuição relevante nas últimas amostragens realizadas entre 20 e 28 de setembro.

4.2.2. Trajetórias de massas de ar

O estudo das trajetórias de massas de ar permite a identificação da origem das partículas atmosféricas transportadas ao longo de grandes distâncias, possibilitando o conhecimento de algumas das propriedades físicas e químicas dos aerossóis numa dada região.

Para cada amostra foram calculadas as respetivas trajetórias de massas de ar, recorrendo-se ao modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015), fornecido pelo National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (NOOA, 2021).

As trajetórias de massa de ar correspondentes às amostragens realizadas têm predominantemente origem marinha, no entanto, as massas de ar marinhas não só contêm compostos emitidos pelo oceano, como também, poluentes provenientes do continente americano e da recirculação do continente europeu.

Ao longo da amostragem observam-se ainda alguns episódios de transporte de partículas e poeiras naturais com origem no Norte de África. Este é um episódio frequente em Portugal e nos países Mediterrânicos, especialmente nos períodos de primavera e verão encontrando-se associados ao tempo seco, sendo identificáveis pela tonalidade amarelada a da atmosfera, e que se traduz em horas/dias de poeiras e “chuva de lamas”. Estes eventos naturais têm origem nas massas de ar que são formadas sobre as grandes regiões secas e áridas dos desertos do Sahara e Sahel, e que são transportadas pela circulação atmosférica, perante ventos de forte intensidade, até regiões muito distantes. Os elementos predominantes no aerossol mineral com origem no Norte de África são o Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn e Sr, sendo o Si, Al e Ca os maioritários (Cardoso, 2016).

A *Figura 37* apresenta as trajetórias de massas de ar retrógradas correspondentes ao período de 1-7 de fevereiro de 2020, sendo que, o valor de concentração de PM_{10} no dia 6 de fevereiro de 2020 é o mais elevado de entre as amostragens realizadas com 48 µg/m^3, o que representa cerca do dobro da concentração média de PM_{10} ([$PM_{10\ 6Fev.}$] / [$PM_{10\ Média}$] = 1.9). Relativamente às concentrações observadas para os elementos predominantes no aerossol mineral com origem no Norte de África, Si (1612 ng/m^3), Al (628 ng/m^3), Mg (526 ng/m^3), Ca (2702 ng/m^3), Fe (964 ng/m^3), Ti (46 ng/m^3), Mn (25 ng/m^3) e Sr (5 ng/m^3), é possível constatar que estas são mais elevadas quando comparadas com as respetivas concentrações médias, apresentando razões ([Elemento $_{6Fev.}$] / [Elemento $_{Média}$]) de 1.6, 1.4, 1.5, 1.3, 1.7, 1.3, 1.1 e 2.3, respetivamente.

A amostragem referente ao dia 6 de fevereiro realizou-se entre as 11h de dia 6 de fevereiro e as 11h de dia 7 de fevereiro, deste modo optou-se por exibir trajetórias de 6 em 6h durante este período.

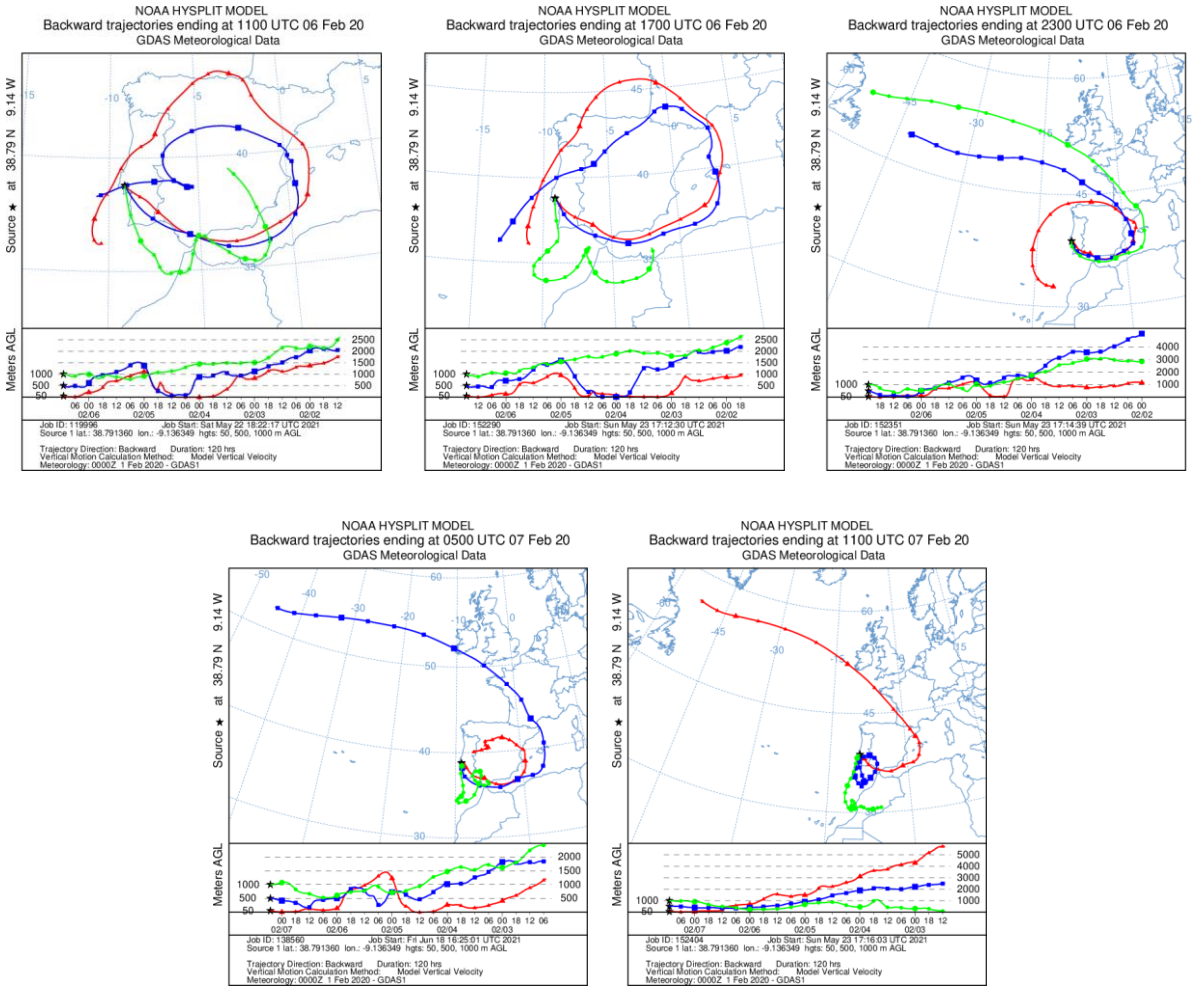


Figura 37 - Trajetórias de massas de ar retrógradas geradas pelo modelo HYSPLIT para o período de 1-7 de fevereiro de 2020 (NOOA, 2021).

Apresentam-se de seguida os mapas da previsão da contribuição de partículas em suspensão com origem em regiões áridas, baseados no modelo NMMB/ BSC-Dust desenvolvido no Barcelona Supercomputing Center (BSC-CNS) (BSC-CNS, 2021).

As imagens apresentadas na *Figura 38* permitem analisar a evolução da concentração de partículas entre o dia 6 e 7 de fevereiro 2020, sendo assim possível mostrar que as concentrações de PM_{10} registadas sofreram uma influência do transporte de partículas a longa distância, nomeadamente do deserto do Saara.

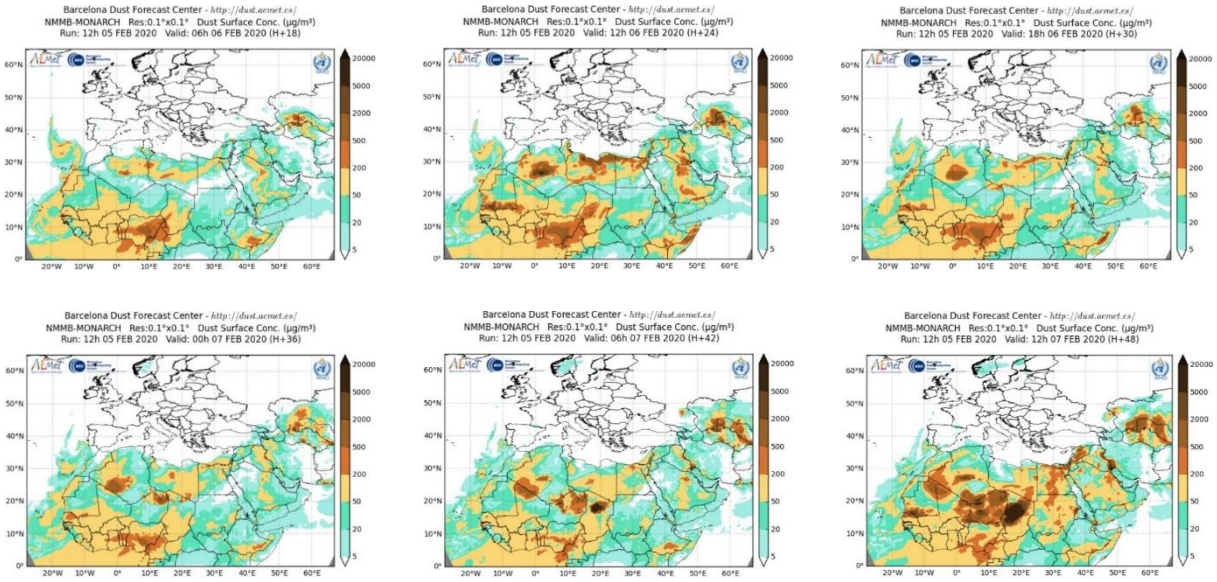


Figura 38 - Previsão da concentração de partículas à superfície entre 6 e 7 fevereiro 2020 (BSC-CNS, 2021)

4.2.3. Diferenças entre dias da semana e domingos

A *Figura 39* apresenta as razões entre as concentrações mássicas médias, dos principais constituintes do aerossol, para os dias de semana e domingos, observadas ao longo do período de amostragem, pré e pós-confinamento.

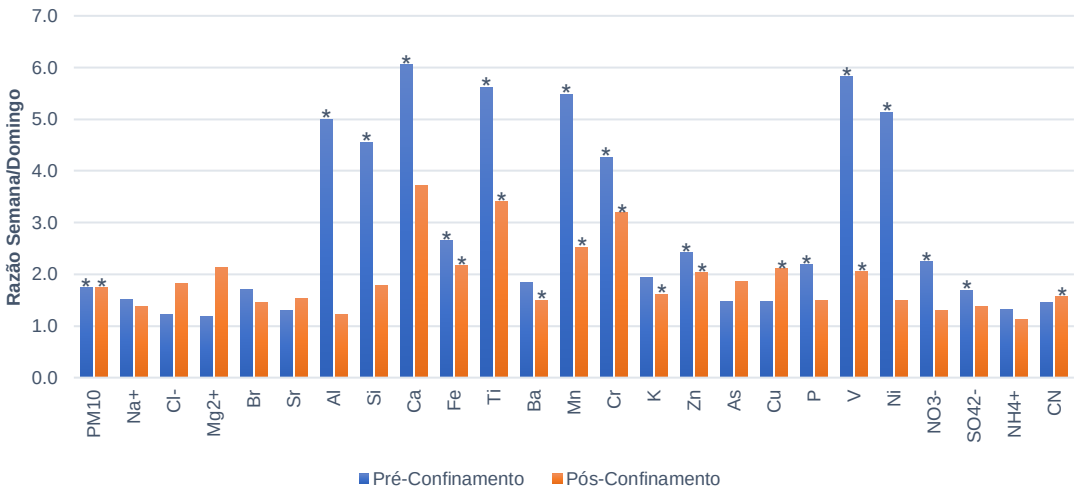


Figura 39- Razões entre as concentrações mássicas médias para os dias de semana e domingos no período de amostragem pré e pós-confinamento.

** - Componentes do aerossol com concentrações aos domingos significativamente inferiores (p<0.05), às registadas durante a semana. Os dados relativos aos testes estatísticos não paramétricos, encontram-se inseridos em anexo na Tabela A. 7 e Tabela A. 8.*

Comparando as razões Semana/Domingo em ambos os períodos de amostragem, relativamente ao PM_{10}, podemos observar um comportamento muito semelhante, com valores de concentrações de PM_{10} aos domingos significativamente inferiores aos observados durante a semana, traduzindo-se em razões

de 1.8 (Pré-Confinamento) e 1.7 (Pós-Confinamento). A maioria dos componentes do aerossol, apresenta um comportamento idêntico ao da PM_{10}, com um aumento das concentrações nos dias da semana. Estas variações, podem ser explicadas pelo aumento das atividades industriais, assim como, da intensidade de tráfego rodoviário e aéreo durante a semana, contribuindo para um aumento de emissões de material particulado.

As concentrações dos principais elementos associados ao solo (Al, Si, Ca e Fe) são significativamente superiores durante a semana comparativamente às observadas aos domingos, no período de pré-confinamento. No período de pós-confinamento observa-se uma descida acentuada das razões Semana/Domingo, mantendo-se, no entanto, um padrão, com Ca a apresentar uma razão muito superior a Al, Si e Fe. As fortes correlações entre estes elementos, assim como, o seu comportamento semelhante em ambos os períodos de amostragem, indicam a existência de fontes comuns, possivelmente relacionadas com processos de construção e demolição, abrasão do pavimento e fenómenos de ressuspensão de partículas depositadas nas estradas.

Sendo o Bairro de S. Francisco próximo de uma unidade industrial de produção de betão betuminoso, estes resultados poderão revelar uma associação entre os níveis de alguns destes elementos e esta fonte emissora, uma vez que atividades industriais que envolvam a transformação ou produção de material mineral se tratam de fontes antropogénicas importantes de aerossóis minerais.

Elementos como o Mn, Cr, Cu, As, Ba, Ti, V, Ni e Zn, emitidos principalmente a partir de processos mecânicos associados ao tráfego rodoviário, ao desgaste dos travões e dos pneus e à ressuspensão de partículas depositadas nas estradas, apresentam também, concentrações superiores para os dias de semana, com razões superiores a 1 em ambos os períodos de amostragem. No mesmo registo o NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{2-} e o CN são mais elevados durante os dias de semana, o que vai de encontro com o esperado, uma vez que, estes se encontram associados a emissões por parte de processos de combustão (trânsito rodoviário, processos industriais, etc.), com maior incidência durante a semana. No período de pós-confinamento NO_3^-, NH_4^+ e SO_4^{2-}, revelam uma diminuição na razão Semana/Domingo, possivelmente relacionada com a diminuição da intensidade de tráfego observada neste período.

4.2.4. Covid-19

As medidas de confinamento impostas por toda Europa na primavera de 2020, de modo a reduzir a transmissão de COVID-19, levaram a uma redução significativa nas emissões de poluentes atmosféricos, principalmente do setor dos transportes. Uma revisão das medidas de confinamento aplicadas em Portugal foi realizada com base nas decisões tomadas pelo Governo em conformidade com as recomendações da DGS (Direção Geral de Saúde) e do conjunto de dados globais relativos à COVID-19. As principais medidas adotadas para prevenir a expansão da pandemia são apresentadas na *Figura 40*.

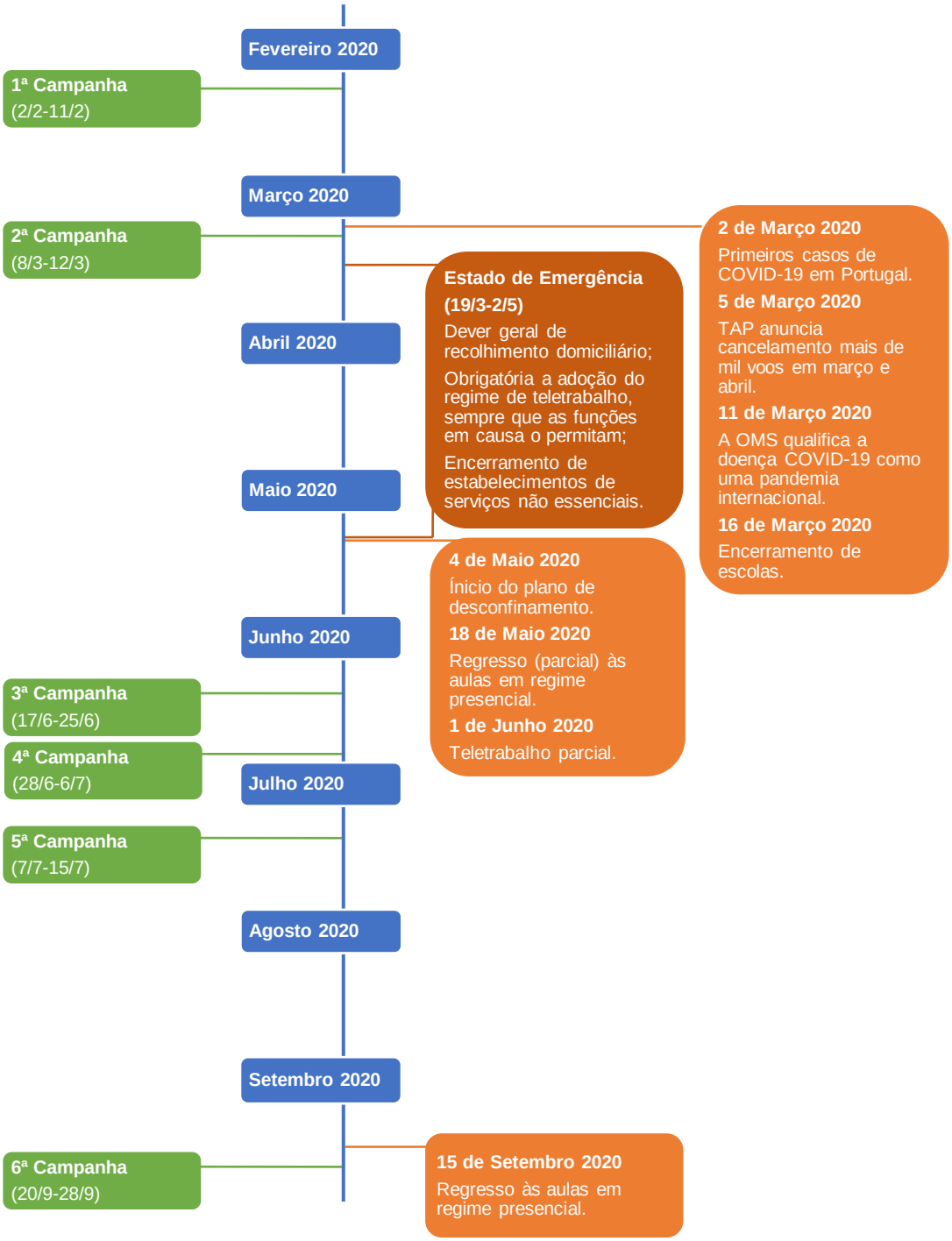


Figura 40 – Evolução cronológica das principais medidas adotadas em Portugal para controlar a pandemia de COVID-19.

Esta avaliação foca-se nas reduções das concentrações que resultam das medidas de confinamento, independentemente das impulsionadas pelas condições meteorológicas, sazonalidade, transporte a longas distâncias, assim como, pela variação de fluxos de tráfego Semana/Domingo. Comparou-se assim, os dados obtidos para as concentrações de poluentes atmosféricos Pré-Confinamento e Pós-Confinamento, verificando-se uma variação na extensão das suas reduções, com reduções superiores a 50% em alguns casos, nomeadamente no As, Cu, K, Zn, K^+ e NO_3^-. Na *Figura 41*, encontram-se

representadas as percentagens de redução das concentrações dos componentes do aerossol, nos quais, as concentrações amostradas pós-confinamento foram significativamente inferiores ($p<0.05$), às registadas nas amostragens pré-confinamento.

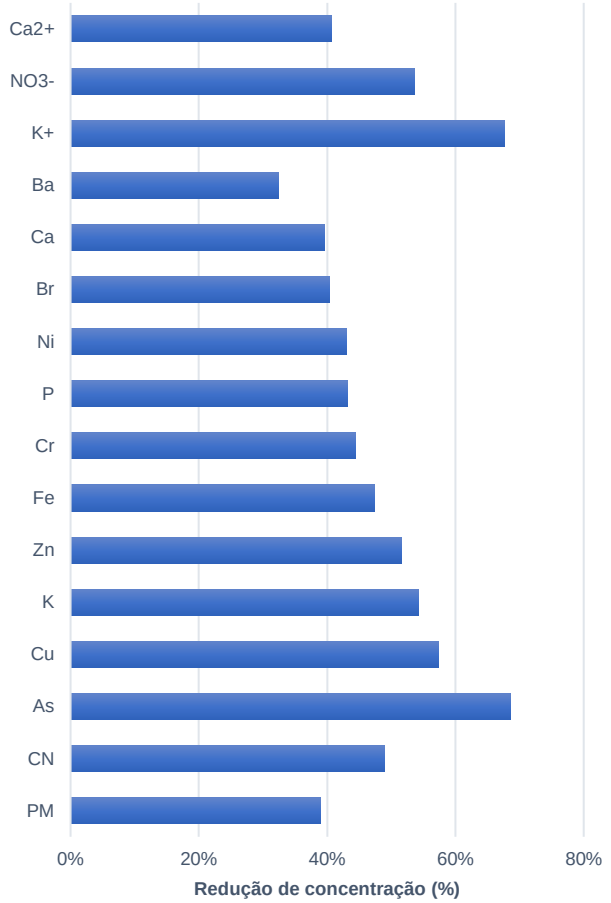


Figura 41 - Percentagens de redução das concentrações dos componentes do aerossol, com concentrações amostradas pós-confinamento significativamente inferiores ($p<0.05$), às registadas nas amostragens pré-confinamento. Os dados relativos aos testes estatísticos não paramétricos, encontram-se inseridos em anexo na Tabela A. 6.

As concentrações médias de PM_{10} obtidas apresentam uma redução média de 39%, um impacto expressivo comparativamente ao verificado nível Nacional e Europeu, onde se verificaram reduções médias de cerca de 30% (EEA, 2020b; Gama et al., 2021)

O As, Cu, K, Zn, e NO_3^- com principal origem em processos de combustão, incineração e na circulação de veículos automóveis, foram os componentes que apresentaram reduções mais extremas. Em particular, as concentrações de As foram as que revelaram uma maior quebra, verificando-se uma redução de cerca de 69%. O As encontra-se geralmente dissolvido nas formas inorgânicas de arsenito (H_3AsO_3) e arsenato ($HAsO_4^{2-}$), sendo um metal tipicamente presente nas partículas geradas na combustão de carvão e de combustíveis fósseis, processos de fundição, atividade mineira e pesticidas (EPA, 1998).

Tendo em consideração a localização do Bairro de S. Francisco, é possível verificar que pela sua proximidade aos principais acessos à cidade de Lisboa e ao Aeroporto de Lisboa, assim como, à zona industrial de Camarate, esta área encontra-se sob grande influência de fontes antropogénicas, com o tráfego rodoviário e a atividade industrial a serem os principais responsáveis pelas emissões de material particulado. As reduções observadas, podem assim, possivelmente, ser justificadas pela alteração dos fluxos de circulação, assim como pela paragem (parcial ou total) de diversos setores industriais, provocada pelo confinamento.

A correlação entre fluxos de transporte e mudanças na concentração de poluentes do ar é evidente ao longo da análise realizada. A quebra no tráfego aéreo e rodoviário devido às restrições de circulação, consequentes das medidas adotadas para controlar a pandemia de COVID-19 por todo o mundo, foi bastante acentuada. Na *Figura 42* são apresentadas as variações de tráfego observadas em Lisboa, durante o período de amostragem.

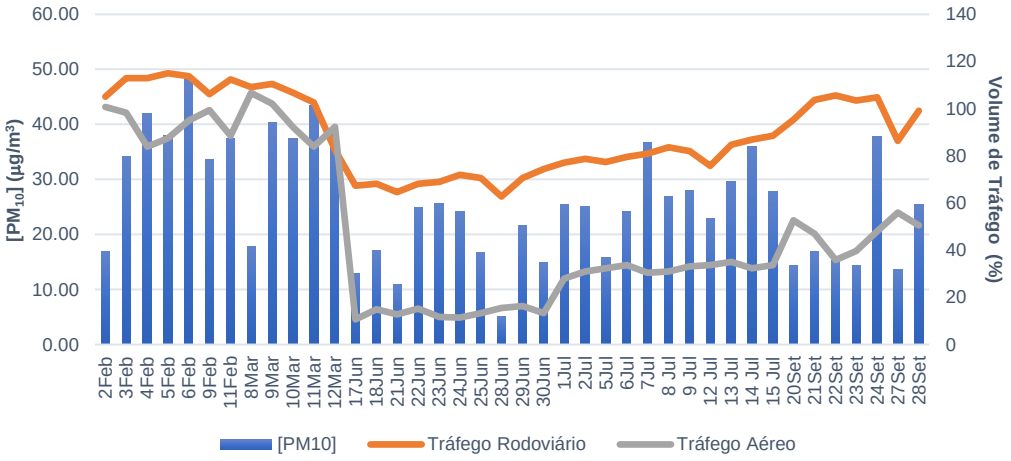


Figura 42 – Variações de tráfego aéreo e rodoviário observadas em Lisboa durante o período de amostragem e respetivas concentrações de PM_{10} obtidas na amostragem realizada no Bairro de S. Francisco. Os volumes de tráfego foram calculados a partir de comparações com os volumes base de 13 de janeiro de 2020.

Ao analisar em particular o impacte no Aeroporto de Lisboa, a partir dos dados fornecidos pela Eurocontrol (EUROCONTROL, 2021), verificou-se uma diminuição de cerca de 69% do tráfego aéreo. Esta variação vai de encontro com os dados apresentados no relatório da Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA -International Air Transport Association) que aponta para uma queda de 73,7% no tráfego em 2020 em relação a 2019, nas companhias aéreas Europeias (IATA, 2021).

Relativamente ao setor rodoviário, através de uma análise de tendências de mobilidade em Lisboa (Apple, 2021), obteve-se uma redução de cerca de 24%. De acordo com os dados de tendência de mobilidade fornecidos pelo Google (Google, 2020), em Portugal registaram-se reduções entre 50-70% no transporte rodoviário durante o Estado de Emergência, uma redução bastante superior à obtida na análise realizada para a cidade de Lisboa. Gama et al. (2021) verificaram que em Portugal, o impacte do confinamento foi mais expressivo em zonas urbanas e, em particular, nas zonas com elevada influência tráfego rodoviário.

5. Conclusão

Em virtude dos aspetos analisados é possível afirmar que o Bairro de S. Francisco se localiza numa área com características distintas, que advêm da conjugação da sua localização geográfica, com diversas atividades industriais nas suas imediações e com uma elevada densidade populacional que, por sua vez, faz com que os fluxos de tráfego rodoviário, sobretudo em direção à cidade de Lisboa, sejam particularmente intensos, apresentando por isso características muito particulares relativamente à sua composição atmosférica.

Esta área apresenta um elevado grau de industrialização, comportando indústrias de diversos setores de atividade, entre as quais sobressai uma central de produção betão betuminoso, situada a escassos metros da zona residencial deste bairro. Para além disso, o aumento da população nesta área nas últimas décadas, sublinha a importância do conhecimento da sua composição atmosférica, dada a relação entre alguns dos constituintes do ar, nomeadamente do material particulado e os impactes que este tem na saúde humana.

Este trabalho teve assim como objetivo estimar a contribuição das diversas fontes de poluição atmosférica, existentes na área alvo do estudo, para o aerossol atmosférico, assim como avaliar o impacte da COVID-19 na diminuição das concentrações dos principais poluentes atmosféricos presentes no material particulado.

Tendo em vista a identificação e a quantificação das contribuições de possíveis fontes emissoras para a massa total de aerossol, recorreu-se à análise dos coeficientes de correlação de Spearman (p) para os constituintes de PM_{10} e efetuou-se um Balanço Mássico (BM) às amostras. A associação destes a ferramentas complementares - o balanço iónico, a análise de solubilidade, a informação meteorológica, as trajetórias de massas de ar, a variação entre dias da semana e domingos e as variações de fluxos de circulação provocadas pelo COVID-19 – permitiram obter informação mais detalhada sobre os processos e fontes emissoras responsáveis, pelos níveis de poluição particulada nesta área.

As características do material particulado amostrado são definidas por uma forte influência marítima, mineral e antropogénica, observando-se uma contribuição média do mar para a concentração mássica de PM_{10} de 16%, de 15% do solo e de 32% de emissões antropogénicas.

A composição do aerossol marinho é muito semelhante à constituição da água do mar, sendo rico nos iões Na^+, Cl^- e Mg^{2+}, a sua concentração média é, respetivamente, de 1590 ± 1418 ng/m^3, 1988 ± 1720 ng/m^3 e 178 ± 134 ng/m^3. A análise das correlações de Spearman para estes constituintes, indica uma elevada associação do Sr, Br, K^+ e SO_4^{2-} com o aerossol marinho. Verificando-se, no entanto, que K apresenta uma elevada insolubilidade, apresentando possivelmente uma fração associada ao solo.

O aerossol mineral tem uma composição semelhante à constituição do solo, rica em Si, Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn e Ba. Elementos, como o Ca, o K e o Fe apresentam correlações fortes a moderadas com Zn, P, As, Cu e V, assim, apesar de associados ao aerossol mineral estes podem provir também de fontes antropogénicas.

Neste estudo foram identificados episódios de transporte de massas de ar provenientes do Norte de África, caracterizados por elevadas concentrações de aerossóis ricos em partículas minerais. No dia 6 de fevereiro, verificou-se a principal intrusão de massas de ar com origem no Deserto do Saara, tendo-se registado elevadas concentrações de PM_{10} (48 µg/m^3), de Si (1612 ng/m^3), de Al (628 ng/m^3), de Ca (2702 ng/m^3) e de Fe (964 ng/m^3).

Da análise efetuada, conclui-se ainda que existe uma influência predominantemente antropogénica, associada principalmente ao tráfego automóvel e à sucessiva queima de combustíveis fósseis. Comparativamente ao período de amostragem pré-confinamento, as emissões antropogénicas revelaram uma redução de apenas 1.7% na sua contribuição para a massa total de PM_{10}. No entanto, ao analisar as concentrações de alguns dos constituintes associados a fontes antropogénicas, podemos observar que o NO_3^- e o CN diminuíram em 54% e 49%, respetivamente, no período pós-confinamento, assim como, Zn (52%), Mn (35%), P (43%), Cu (57%), Ba (32%), Cr (44%), V (22%), As (69%) e Ni (43%) elementos vestigiais no aerossol antropogénico, associados a emissões provenientes da queima de combustíveis fosseis, do desgaste mecânico das viaturas e da transformação de matéria-prima industrial.

O BM permitiu ainda verificar a existência de uma importante fração do aerossol (37%) indeterminada, indicando a presença de espécies não contabilizadas. Este facto deve-se à existência de água associada ao aerossol e a componentes do aerossol não contabilizados no BM, como o ião carbonato que se encontra principalmente associado ao cálcio e à matéria orgânica.

A pandemia causada pelo COVID-19 teve um impacte mundial na saúde, na economia e indiretamente na poluição atmosférica. A quebra no tráfego aéreo e rodoviário devido às restrições de circulação, consequentes das medidas adotadas para controlar a pandemia de COVID-19 por todo o mundo, foi bastante acentuada, com uma diminuição de cerca de 69% do tráfego aéreo e de 24% do tráfego rodoviário em Lisboa. A alteração nos fluxos de circulação levou assim a uma diminuição na concentração de poluentes atmosféricos, tendo-se obtido uma redução de cerca de 39% para o PM_{10} e reduções superiores a 50% para As, Cu, K, Zn, K^+ e NO_3^- ao longo da análise realizada. O impacte das medidas aplicadas, para conter a propagação do COVID-19, na redução destes poluentes, permite-nos assim ter uma interpretação mais clara, do impacte da atividade humana em setores de emissão de poluentes como o dos transportes e o industrial.

Este trabalho apresentou algumas limitações, nomeadamente o número reduzido de amostragens realizadas, assim como, não ter sido possível realizar medições relativas às concentrações de partículas, carbono negro e compostos orgânicos voláteis em tempo real, devido à incompatibilidade do período de amostragem com o do trabalho realizado. Para além disso, destaca-se como uma das principais dificuldades deste trabalho a falha em obter a distribuição granulométrica de aerossóis por várias frações. A obtenção deste dado seria extremamente relevante na medida em que, permitiria obter dados mais detalhados sobre a contribuição dos poluentes atmosféricos, para a qualidade do ar no local em estudo. Seria interessante nesta vertente realizar um estudo mais minucioso e abrangente, para um tempo de amostragem superior, em estações do ano diferentes (como por exemplo no inverno

e no verão) e que incluíssem outras variáveis associadas a condições meteorológicas (velocidade e direção do vento, humidade relativa, etc.).

Considera-se, no entanto, que este trabalho tem como pontos fortes o facto de se terem efetuado amostragens num período muito característico e impossível de reproduzir. As amostragens efetuadas apresentam por isso, um elevado interesse na avaliação do impacte da atividade humana em setores de emissão de poluentes como o dos transportes e o industrial, para a qualidade do ar.

Assim, com base nos resultados obtidos, seria pertinente estabelecer uma estratégia de controlo das concentrações de material particulado no local em estudo, de modo a determinar com maior rigor o impacte das fontes antropogénicas neste local. Esta tese poderá ainda ser um instrumento útil e um ponto de partida para a avaliação dos impactes do aerossol na saúde humana, na zona circundante ao Aeroporto de Lisboa.

Referências bibliográficas

Almeida, S. M. (2004). Composição e origem do aerossol atmosférico em zona urbano-industrial. Universidade de Aveiro.

Almeida, S. M., Freitas, M. C., Repolho, C., Dionísio, I., Dung, H. M., Pio, C. A., Alves, C., Caseiro, A., & Pacheco, A. M. G. (2009). Evaluating children exposure to air pollutants for an epidemiological study. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 280(2), 405–409. https://doi.org/10.1007/s10967-009-0535-3

Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., & Trancoso, M. A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. Atmospheric Environment, 39(17), 3127–3138. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048

Alves, C. (2005). Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica. In Quim. Nova (Vol. 28, Issue 5).

APA. (2015). Estratégia Nacional para o ar 2020 – Vetores Estratégicos para 2020.

APA. (2021a). Índices QualAR. https://qualar.apambiente.pt/indices

APA. (2021b). Rede QualAR - Dados estatísticos. https://qualar.apambiente.pt/estatisticas

Apple. (2021). COVID-19 - Relatórios de tendência de mobilidade. https://covid19.apple.com/mobility

Atanacio, A. J., Cohen, D. D., Button, D., Paneras, N., & Garton, D. (n.d.). Multi-wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI) Manual.

Bowen, H. J. M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press.

Brimblecombe, P. (1987). The Big Smoke: A History of Air Pollution in London since Medieval Times (1st Editio). Routledge. https://doi.org/10.4324/9780203813898

Brito, G. F. S., Sodré, F. F., & Almeida, F. V. (2018). O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar. Revista Virtual de Química, 10(5), 1335–1354.

BSC-CNS. (2021). Dust Surface Concentration. https://dust.aemet.es/forecast

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. Atmospheric Research, 120–121, 1–28. https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2012.09.021

Calzolai, G., Chiari, M., García Orellana, I., Lucarelli, F., Migliori, A., Nava, S., & Taccetti, F. (2006). The new external beam facility for environmental studies at the Tandetron accelerator of LABEC. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249(1-2 SPEC. ISS.), 928–931. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.03.193

Câmara Municipal de Loures. (2014a). Atlas de Loures. Câmara Municipal de Loures. https://www.cm-loures.pt/AtlasConteudo.aspx?DisplayId=1090

Câmara Municipal de Loures. (2014b). União das freguesias de Camarate, Unhos e Apelação. Câmara Municipal de Loures. https://www.cm-loures.pt/Ligacao.aspx?DisplayId=88

Câmara Municipal de Loures. (2020). Geografia. Câmara Municipal de Loures. https://www.cm-

loures.pt/Ligacao.aspx?DisplayId=455&CursorId=604

Cardoso, J. (2016). Estudo do Aerossol (poeira do Sara) na região de Cabo Verde.

Chow, J. C., & Watson, J. G. (1999). Ion Chromatography in elemental analysis of airborne particles. In S. Landsberger & M. Creatchman (Eds.), Elemental Analysis of Airborne Particles. Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies. Gordon and Breach Sciences Publishers. https://www.researchgate.net/publication/235341492_Ion_chromatography_in_elemental_analysis_of_airborne_particles

Climate and Clean Air Coalition. (2016). Black carbon. In Climate and Clean Air Coalition. https://www.ccacoalition.org/en/slcps/black-carbon

Cohen, D. D. (2020). Summary of Light Absorbing Carbon and Visibility Measurements and Terms.

Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Pub. L. No. Diário da República: I Série, Nº 186 (2010). https://dre.pt/pesquisa/-/search/342123/details/normal?l=1

Decreto-Lei n.º 47/2017, de 10 de maio, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. (2017). 2229–2260.

Diretiva (UE) 2015/1480 da Comissão, de 28 de agosto de 2015, que altera vários anexos das Diretivas 2004/107/CE e 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelecem as regras relativas aos métodos de referência, à validação dos dados e à lo. (2018). 2018(4), 210–230.

Dockery, D. W., & Pope III, C. A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. In Annu. Rev. Public Health (Vol. 15).

Down, R.D., & Lehr, J. H. (2004). Environmental Instrumentation and Analysis Handbook (Randy D. Down & J. H. Lehr (Eds.)). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/0471473332

Ebi, K. L., & McGregor, G. (2008). Climate change, tropospheric ozone and particulate matter, and health impacts. In Environmental Health Perspectives (Vol. 116, Issue 11, pp. 1449–1455). Environ Health Perspect. https://doi.org/10.1289/ehp.11463

EEA. (2013a). As alterações climáticas e o ar. https://www.eea.europa.eu/pt/sinais-da-aea/sinais-2013/artigos/as-alteracoes-climaticas-e-o-ar

EEA. (2013b). Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe. In Technical report (Issue 18). https://www.eea.europa.eu/publications/status-of-black-carbon-monitoring/

EEA. (2020a). Air quality and COVID-19. European Environment Agency. https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-and-covid19/air-quality-and-covid19

EEA. (2020b). Air quality in Europe — 2020 report, EEA Report No 09/2020, European Environment Agency. In EEA Report. https://www.eea.europa.eu//publications/air-quality-in-europe-2020-report

EEA. (2020c). European Union emission inventory report 1990-2018 (Issue 05).

EEA. (2020d). Poluição atmosférica. https://www.eea.europa.eu/pt/themes/air/intro

EEA. (2021a). Air quality statistics — Key air quality statistics for the main air pollutants. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-quality-statistics

EEA. (2021b). Saúde e ambiente, incluindo poluição atmosférica e sonora — Salientando o trabalho da AEA. https://www.eea.europa.eu/pt/articles/saude-e-ambiente-incluindo-poluicao

Eljarrat, E., Li, F., Jahangir Alam, M., Stavropoulou, E., Manisalidis, I., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. Frontiers in Public Health | Www.Frontiersin.Org, 8, 14. https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014

Emetere, M. E., & Akinyemi, M. L. (2017). A short review on the effects of aerosols on visibility impairment. Journal of Physics: Conference Series, 852(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/852/1/012006

EPA. (1998). Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds. (Vol. 297, Issue June).

EPA. (2016a). Black carbon. Basic Information. https://www3.epa.gov/airquality/blackcarbon/basic.html

EPA. (2016b). Particulate Matter (PM) Basics. https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM

EPA. (2021). NAAQS Table. Criteria Air Pollutants. https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table

ESA. (2020). Coronavirus lockdown leading to drop in pollution across Europe. https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/Coronavirus_lockdown_leading_to_drop_in_pollution_across_Europe

EUROCONTROL. (2021). Airport Traffic. https://ansperformance.eu/data/

Gama, C., Relvas, H., Lopes, M., & Monteiro, A. (2021). The impact of COVID-19 on air quality levels in Portugal: A way to assess traffic contribution. Environmental Research, 193, 110515. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110515

Godish, T. (2004). Air Quality (Fourth Edi). Lewis Publishers, Boca Raton.

Google, L. L. C. (2020). Relatórios de mobilidade da comunidade da COVID-19. https://www.google.com/covid19/mobility/

Grieken, R. E. V., & Markowicz, A. A. (2002). Handbook of X-Ray Spectrometry. In Marcel Dekker, Inc. https://doi.org/10.1201/9780203908709

Guilbaud, S. (2018). Etude du vieillissement des aérosols inorganiques industriels en milieu urbain.

Haddad, P. R., & Jackson, P. E. (1990). Journal of Chromatography Library. In Journal of Chromatography Library (Vol. 46, pp. 773–776). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)61159-8

Heal, M. R., Kumar, P., & Harrison, R. M. (2012). Particles, air quality, policy and health. Chemical Society Reviews, 41(19), 6606–6630. https://doi.org/10.1039/c2cs35076a

Heyder, J. (2004). Deposition of inhaled particles in the human respiratory tract and consequences for

regional targeting in respiratory drug delivery. Proceedings of the American Thoracic Society, 1(4), 315–320. https://doi.org/10.1513/PATS.200409-046TA

IATA. (2021). 2020 : O pior ano da história da aviação para a demanda de viagens aéreas.

INE. (2011). Censos 2011 Resultados Definitivos - Região Lisboa.

INE. (2015). Retorno de informação personalizada dos Municípios - Município de Loures. www.ine.pt

INE. (2020). Estimativas anuais da população residente. https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0008273

IPCC. (2013). Alterações Climáticas 2013 - A Base Científica.

Jornal de Camarate. (2010). Enquadramento físico de Camarate. Jornal de Camarate. http://jornaldecamarate.blogspot.com/2010/01/historia-enquadramento-fisico-de.html

Lucarelli, F. (2020). How a small accelerator can be useful for interdisciplinary applications: the study of air pollution. European Physical Journal Plus, 135(7), 538. https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00516-3

Lucarelli, F., Calzolai, G., Chiari, M., Giannoni, M., Mochi, D., Nava, S., & Carraresi, L. (2014). The upgraded external-beam PIXE/PIGE set-up at LABEC for very fast measurements on aerosol samples. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 318(PART A), 55–59. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.099

Lucarelli, F., Calzolai, G., Chiari, M., Nava, S., & Carraresi, L. (2018). Study of atmospheric aerosols by IBA techniques: The LABEC experience. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 417, 121–127. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.034

Lucarelli, F., Nava, S., Calzolai, G., Chiari, M., Udisti, R., & Marino, F. (2011). Is PIXE still a useful technique for the analysis of atmospheric aerosols? The LABEC experience. X-Ray Spectrometry, 40(3), 162–167. https://doi.org/10.1002/xrs.1312

Mason, B., & Moore, C. B. (1982). Principles of Geochemistry. Wiley, New York.

Monteiro, A., Mergulhão, A., Manteigas, V., & Almeida-Silva, M. (2021). The impact of COVID-19 in air quality worldwide: a systematic review. Saúde & Tecnologia, 0(0), 5–12. https://doi.org/10.25758/SET.2282

Neto, M. de J. N. (2013). Influência da atmosfera terrestre na visibilidade Estudo da correlação entre dados atmosféricos e visibilidade.

NOOA. (2021). Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT). https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. In Angewandte Chemie - International Edition (Vol. 44, Issue 46, pp. 7520–7540). https://doi.org/10.1002/anie.200501122

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Herce Garraleta, M. D., Fernandez-Patier, R.,

Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Sanz, M. J., Palomo-Marín, R., … Sánchez de la Campa, A. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005. Atmospheric Environment, 42(17), 3964–3979. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071

Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C. R., Artiñano, B., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Buringh, E., Ten Brink, H. M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., & Schneider, J. (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. Atmospheric Environment, 38(38), 6547–6555. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037

Rodrigues, V., & Monteiro, A. (2020). COVID-19 e a melhoria da qualidade do ar. Universidade de Aveiro. https://www.ua.pt/pt/noticias/13/62898

Rolph, G., Stein, A., & Stunder, B. (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. Environmental Modelling and Software, 95, 210–228. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2013). Composition of the Continental Crust. In Treatise on Geochemistry: Second Edition (Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6

Samet, J. M. (2016). London Fog—The Biography. American Journal of Public Health, 106(8), 1352–1353. https://doi.org/10.2105/ajph.2016.303292

Schwartz, J. (1993). Particulate air pollution and chronic respiratory disease. Environmental Research, 62(1), 7–13. https://doi.org/10.1006/enrs.1993.1083

Schwartz, J., Dockery, D. W., & Neas, L. M. (1996). Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? Journal of the Air and Waste Management Association, 46(10), 927–939. https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics - From air pollution to climate change. In John Wiley & Sons, Inc. Springer Berlin Heidelberg. http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04540-4_16

Singh, A., & Dey, S. (2012). Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. Atmospheric Environment, 62, 367–373. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.048

SNS. (2018). OMS | Poluição atmosférica. https://www.sns.gov.pt/noticias/2018/05/02/oms-poluicao-atmosferica/

SNS. (2020). COVID-19. https://www.sns24.gov.pt/tema/doencas-infecciosas/covid-19/

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. In Bulletin of the American Meteorological Society (Vol. 96, Issue 12, pp. 2059–2077). American Meteorological Society. https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1

Tsai, Y. I., Lin, Y. H., & Lee, S. Z. (2003). Visibility variation with air qualities in the metropolitan area in southern Taiwan. Water, Air, and Soil Pollution, 144(1–4), 19–40.

https://doi.org/10.1023/A:1022901808656

Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., & Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. Journal of Aerosol Science, 39(10), 827–849. https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007

Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7), 1217–1232. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2

WHO. (2000). Air quality guidelines for Europe, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen. https://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe

WHO. (2004). Health Aspects of Air Pollution Results from the WHO Project “Systematic Review of Health Aspects of Air Pollution in Europe.” 30.

WHO. (2005). Effects of air pollution on children’s health and development — A review of the evidence. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0010/74728/E86575.pdf

WHO. (2006). Air quality guidelines: Global update 2005 — Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen. https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide

WHO. (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution — REVIHAAP Project (Vol. 49, Issue 2). http://www.euro.who.int/pubrequest

WHO. (2018). Ambient (outdoor) air pollution. World Health Organization. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health

WHO. (2020). Coronavirus Disease 2019 Situation Report 51 - 11th March 2020. WHO Bulletin, 2019(March), 2633. https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019

WHO. (2021). Air pollution. World Health Organization. https://doi.org/10.1126/science.145.3631.517

Williams, D. R. (2009). Earth Fact Sheet. NASA. https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html

Wilson, R., & Spengler, J. D. (1996). Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects. In Harvard Univ. Press.

Anexos

A. Principais poluentes atmosféricos, fontes e efeitos

Tabela A. 1- Principais poluentes atmosféricos com efeitos na saúde, no ambiente e no clima (EEA, 2020b; Godish, 2004; Seinfeld & Pandis, 1998)

Poluente	Fontes	Efeitos na saúde	Efeitos no ambiente	Efeitos no clima
Matéria Particulada (PM)	Naturais • Atividade vulcânica; • Spray marinho; • Incêndios florestais; • Ressuspensão e transporte de poeiras. Antropogénicas • Combustão (transportes, indústria, doméstica); • Atividade industrial (metalúrgicas, cimenteiras, indústria química, refinarias, pastas de papel, extração e tratamento de madeiras); • Atividade agrícola (queimadas, tratores e outros veículos agrícolas, erosão solos); • Construção e demolição.	• Aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares; • Irritações nasais; • Problemas no sistema nervoso central e no sistema reprodutor.	• Afeta o crescimento das plantas, interferindo na fotossíntese; • Redução da visibilidade; • Pode provocar danos nos edifícios.	• Pode influenciar o arrefecimento ou aquecimento do planeta, ao absorver e difundir a radiação solar; • Intervém no ciclo da água (formação de nuvens, nevoeiro e precipitação).

Carbono Negro (CN)	Antropogénicas • Combustão (combustíveis fósseis e biomassa);	• Aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares; • Cancerígeno; • Problemas no desenvolvimento fetal.	• Alteração dos processos metabólicos na vegetação, aumentando a sua temperatura; • Alteração dos padrões de precipitação.	• Pode influenciar o arrefecimento ou aquecimento do planeta, ao absorver e difundir a radiação solar.
Dióxido de Enxofre (SO_2)	Naturais • Atividade vulcânica; • Descargas elétricas na atmosfera. Antropogénicas • Combustão (refinarias, centrais termoelétricas, veículos a diesel); • Atividade industrial.	• Problemas pulmonares; • Agravamento de problemas cardiovasculares; • Irritação das mucosas dos olhos; • Inflamação das vias respiratórias; • Dores de cabeça; • Sensação de desconforto e ansiedade.	• Tem o mesmo efeito nos animais que apresenta no ser humano; • Contribui para a formação de chuvas ácidas, com consequente acidificação das águas, solos, causando lesões nas plantas e desmatamento; • Alteração dos processos metabólicos na vegetação, tais como redução de crescimento e da atividade fotossintética; • Contribui para a formação de PM; • Danos em edifícios.	• Formação de partículas de sulfato; • Arrefecimento da atmosfera.
Óxidos de Azoto (NO_X) • **Monóxido de Azoto (NO)** • **Dióxido de Azoto (NO_2)**	Naturais • Emissões da vegetação devido às transformações microbianas nos solos; • Descargas elétricas na atmosfera. Antropogénicas Combustão (veículos e indústrias).	• Problemas pulmonares (lesões nos brônquios e alvéolos pulmonares, bronquite crónica, enfisemas, edema pulmonar se as doses forem elevadas); • Aumento da reatividade aos alergénios; • Problemas de fígado, baço e sanguíneos (NO_2).	• Acidificação e eutrofização dos solos e águas; • Danos nos tecidos e redução de crescimento da vegetação; • Alterações na diversidade de espécies; • Redução da visibilidade (formação do nevoeiro fotoquímico); • Danos em edifícios.	• Formação de partículas de nitrato; • Precursor da formação de O_3, com efeitos climáticos associados.

Amoníaco (NH_3)	Naturais • Decomposição biológica anaeróbia. Antropogénicas Combustão (veículos e indústrias); Atividade agrícola (uso de fertilizantes nitrogenados).	• Irritação das mucosas dos olhos, garganta e vias respiratórias;	• Eutrofização dos solos e águas;	• Precursor da formação de CO_2, com efeitos climáticos associados.
Monóxido de Carbono (CO)	Naturais • Emissões da vegetação. Antropogénicas • Combustão (veículos sem catalisador com combustão incompleta, indústrias); • Oxidação de poluentes orgânicos, tais como o metano.	• Combina-se com a hemoglobina do sangue, inibindo a capacidade do sangue em trocar oxigénio com os tecidos vitais, afetando principalmente o sistema respiratório, cardiovascular e o sistema nervoso; • Dores de cabeça, tonturas e fadiga que resultam na diminuição da perceção visual, da capacidade de trabalho e da destreza manual.	• Tem o mesmo efeito nos animais que apresenta no ser humano.	• Precursor da formação de CO_2 e O_3, com efeitos climáticos associados
Dióxido de Carbono (CO_2)	Naturais • Atividade metabólica; • Decomposição biológica anaeróbia; • Incêndios florestais. Antropogénicas • Combustão (combustíveis fósseis, biomassa).	• Dificuldade em respirar, sudorese, aumento da frequência cardíaca. • Dores de cabeça, tonturas e fadiga que resultam na diminuição da perceção visual, da capacidade de trabalho e da destreza manual.		• Contribui para o aquecimento da atmosfera graças ao efeito de estufa.

Metano (CH_4)	Naturais • Atividade vulcânica; • Decomposição biológica anaeróbia. Antropogénicas • Atividade agrícola; • Produção de petróleo.	• Problemas no sistema respiratório, cardiovascular e no sistema nervoso; • Vertigens, sonolência que resultam na diminuição da perceção visual, da capacidade de trabalho e da destreza manual.		• Contribui para o aquecimento da atmosfera graças ao efeito de estufa.
Benzeno (C_6H_6)	Antropogénicas • Combustão (veículos, madeira, tabaco); • Atividade industrial.	• Efeitos tóxicos agudos no sistema nervoso central, pulmão, olhos e pele, com carater cancerígeno; • Efeitos crónicos ao nível do sistema nervoso;	• Tóxico para os seres vivos aquáticos; • Bioacumulação em invertebrados; • Afeta o sistema reprodutor. • Origina danos nas culturas agrícolas.	• Contribui para o aquecimento da atmosfera graças ao efeito de estufa; • Precursor da formação de O_3, com efeitos climáticos associados.
Ozono (O_3)	Poluente secundário, resultante de reações fotoquímicas envolvendo hidrocarbonetos e óxidos de azoto, resultantes do processo de queima de combustíveis, principalmente por veículos.	• Penetração profunda nas vias respiratórias, afetando os brônquios e os alvéolos pulmonares; • Irritação das mucosas dos olhos, nariz e garganta; • Dores de cabeça, tosse.	• Danifica a vegetação, afetando a reprodução e crescimento de plantas; • Diminuição do rendimento das culturas; • Alteração das estruturas dos ecossistemas; • Redução da biodiversidade e da absorção de CO_2 por parte das plantas.	Contribui para o aquecimento da atmosfera graças ao efeito de estufa.

Benzo(a)pireno (BaP)	Antropogénicas • Combustão (doméstica, carvão e madeira, resíduos agrícolas).	• Cancerígeno; • Irritação das mucosas dos olhos, nariz, garganta e brônquios.	• Tóxico para seres vivos aquáticos e aves; • Bioacumulação em invertebrados.
Metais Pesados • **Chumbo (Pb)** • **Arsénio (As)** • **Cádmio (Cd)** • **Níquel (Ni)** • **Mercúrio (Hg)**	Naturais • Atividade vulcânica (As). Antropogénicas • Atividade industrial (As, Cd); • Tráfego automóvel (Cd, Ni); • Gasolina com chumbo (Pb); • Incineração de resíduos (Pb); • Tubagens de chumbo (Pb); • Extração de minérios (Pb); • Baterias (Hg).	• Cancerígenos (arsénio inorgânico, óxidos cádmio, niquel); • Afetam o sistema respiratório (Cd, Hg, Ni), cardiovascular (As), imunológico (Ni), neurológico (As, Pb, Hg), reprodutor (Cd), digestivo (Hg); • Problemas de fígado, rins e sanguíneos (As, Hg); • Reações alérgicas na pele (Ni); • Problemas no desenvolvimento fetal (Pb), • Inibição do crescimento (Pb, Hg).	• Tóxicos para os ecossistemas e organismos aquáticos (As, Cd, Pb, Hg, Ni), aves (As) e animais terrestres (Pb, Hg); • Bioacumulação nos solos, sedimentos e organismos com efeitos na cadeia alimentar, afetando consequentemente a saúde humana. • Reduz o crescimento das plantas afetando a produtividade das culturas (As) • Mudanças na aparência ou comportamento (Pb).

B. Valores estabelecidos pela UE, US EPA e OMS para os principais poluentes atmosféricos

Tabela A. 2 - Valores estabelecidos pela União Europeia (UE), Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos (US EPA) e Organização Mundial de Saúde (OMS). (Decreto-Lei n.o 47/2017, de 10 de maio, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2017; EPA, 2021; WHO, 2000, 2006)

Poluente	Período	UE	EPA	OMS
PM_{10}	Ano Civil	Valor limite 40 µg/m^3	50 µg/m^3 (Média anual, média de 3 anos)	20 µg/m^3
	Diário	Valor limite 50 µg/m^3 (A não exceder mais de 35 vezes por ano civil)	150 µg/m^3 (Não deve ser excedido mais de uma vez por ano, em média, durante um período de 3 anos)	50 µg/m^3 (Percentil 99 (3 dias/ano))
$PM_{2.5}$	Ano Civil	Valor limite 25 µg/m^3 (A partir de 2015) 20 µg/m^3 (A partir de 2020)	Primário 12 µg/m^3 (Média anual, média de 3 anos) Secundário 15 µg/m^3 (Média anual, média de 3 anos)	10 µg/m^3
	Diário		35 µg/m^3 (Percentil 98, média de 3 anos)	25 µg/m^3 (Percentil 99 (3 dias/ano))

SO_2	Diário	Valor limite 125 µg/m^3 (A não exceder mais de 3 vezes por ano civil)		20 µg/m^3 (Média anual)
	Hora	Valor limite 350 µg/m^3 (A não exceder mais de 24 vezes por ano civil)	Primário 75 ppb (Percentil 99, máximas diárias de 1 hora, em média ao longo de 3 anos) Secundário 0.5 ppm (Média de 3 horas, a não exceder mais de 1 vezes por ano)	500 µg/m^3 (Média de 10 minutos)
NO_2	Ano Civil	Valor limite 40 µg/m^3	53 ppb (Média anual)	40 µg/m^3 (Média anual)
	Hora	Valor limite 200 µg/m^3 (A não exceder mais de 18 vezes por ano civil)	Primário 100 ppb (Percentil 99, máximas diárias de 1 hora, em média ao longo de 3 anos)	200 µg/m^3 (Média de 1 hora)
CO	Diário	Valor limite 10 mg/m^3 (Média de 8 horas)	Primário 9 ppm (8 horas) 35 ppm (1 hora)	100 mg/m^3 (15 minutos) 60 mg/m^3 (30 minutos) 30 mg/m^3 (1 hora) 10 mg/m^3 (8 hours)

Benzeno	Ano Civil	Valor limite 5 µg/m^3	9 µg/m^3 (Média anual)	17 µg/m^3 (Concentração associada a um risco de vida de 1:10^4)
Pb		Valor limite 0.5 µg/m^3 (Média anual do teor total na fração PM_{10} calculada durante um ano civil)	0.15 µg/m^3 (Média de 3 meses. Não deve ser ultrapassado)	0.5 µg/m^3 (Média anual)
O_3		Valor alvo 120 µg/m^3 (A não exceder mais de 25 dias, em média de 8 horas, por ano civil, num período de três anos)	0.070 ppm (Média de 8 horas)	100 µg/m^3 (Média de 8 horas)
As		Valor alvo 6 ng/m^3 (Média anual do teor total na fração PM_{10} calculada durante um ano civil)		6.6 ng/m^3 (Concentração associada a um risco de vida de 1:10^4)
Cd		Valor alvo 5 ng/m^3 (Média anual do teor total na fração PM_{10} calculada durante um ano civil)		5 ng/m^3 (Média anual)
Ni		Valor alvo 20 ng/m^3 (Média anual do teor total na fração PM_{10} calculada durante um ano civil)		25 ng/m^3 (Concentração associada a um risco de vida de 1:10^4)

Benzo(a)pireno	Valor alvo 1 ng/m^3 (Média anual do teor total na fração PM_{10} calculada durante um ano civil)	1.2 ng/m^3 (Concentração associada a um risco de vida de 1:10^4)

C. Soluções padrão de aniões e de catiões

Tabela A. 3 - Concentrações de iões nas soluções padrão de aniões utilizadas no estudo.

Aniões	Br^- (ppm)	Cl^- (ppm)	F^- (ppm)	PO_4^{3-} (ppm)	NO_3^- (ppm)	NO_2^- (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
STD 1	0.2	0.06	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3
STD 2	0.4	0.12	0.08	0.6	0.4	0.4	0.6
STD 3	1	0.3	0.2	1.5	1	1	1.5
STD 4	2	0.6	0.4	3	2	2	3
STD 5	4	1.2	0.8	6	4	4	6
STD 6	8	2.4	1.6	12	8	8	12
STD 7	16	4.8	3.2	24	16	16	24
STD 8	32	9.6	6.4	48	32	32	48

Tabela A. 4 - Concentrações de iões nas soluções padrão de catiões utilizadas no estudo.

Catiões	NH_4^+ (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Li^+ (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	K^+ (ppm)	Na^+ (ppm)
STD 0	0.060	0.1250	0.0125	0.060	0.1250	0.050
STD 1	0.12	0.2500	0.0250	0.12	0.2500	0.10
STD 2	0.24	0.5000	0.0500	0.24	0.5000	0.20
STD 3	0.60	1.2500	0.1250	0.60	1.2500	0.50
STD 4	1.20	2.5000	0.2500	1.20	2.5000	1.00
STD 5	2.40	5.0000	0.5000	2.40	5.0000	2.00
STD 6	4.80	10.0000	1.0000	4.80	10.0000	4.00
STD 7	9.60	20.0000	2.0000	9.60	20.0000	8.00

D. Testes estatísticos não paramétricos

Tabela A. 5 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	U	Z	p-value
PM_{10}	46.00	-3.01	0.0026
Na^+	114.00	-0.81	0.4248
NH_4^+	122.00	-0.55	0.5881
K^+	106.00	-1.07	0.2907
Mg^{2+}	99.00	-1.30	0.1988
Ca^{2+}	14.00	-4.05	0.0000
Cl^-	101.00	-1.23	0.2227
NO_3^-	83.00	-1.81	0.0692
SO_4^{2-}	56.00	-2.69	0.0056
Na	126.50	-0.40	0.6789
Mg	93.50	-1.47	0.1382
Al	56.00	-2.69	0.0056
Si	36.00	-3.34	0.0004
P	74.00	-2.11	0.0336
S	58.00	-2.62	0.0070
Cl	102.00	-1.20	0.2353

	U	Z	p-value
K	73.00	-2.14	0.0308
Ca	1.00	-4.47	0.0000
Ti	9.00	-4.21	0.0000
V	23.00	-3.76	0.0000
Cr	24.00	-3.72	0.0000
Mn	24.00	-3.72	0.0000
Fe	33.00	-3.43	0.0002
Ni	62.00	-2.49	0.0108
Cu	78.00	-1.98	0.0469
Zn	55.00	-2.72	0.0050
As	97.00	-1.36	0.1768
Br	99.00	-1.30	0.1988
Sr	99.00	-1.30	0.1988
Ba	33.00	-3.43	0.0002
CN	77.00	-2.01	0.0432

Tabela A. 6 - Teste Mann-Whitney U para as variáveis Pré-Confinamento/Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	U	Z	p-value
PM_{10}	41.00	3.73	0.0001
Na^+	137.00	0.90	0.3731
NH_4^+	120.00	1.40	0.1631
K^+	30.00	4.06	0.0000
Mg^{2+}	111.00	1.67	0.0958
Ca^{2+}	73.00	2.79	0.0042
Cl^-	126.00	1.22	0.2240
NO_3^-	55.00	3.32	0.0005
SO_4^{2-}	164.00	-0.10	0.9189
Na	156.50	0.32	0.7378
Mg	115.00	1.55	0.1224
Al	149.00	0.55	0.5899
Si	118.00	1.46	0.1458
P	68.00	2.94	0.0024
S	162.00	0.16	0.8729
Cl	118.00	1.46	0.1458

	U	Z	p-value
K	48.00	3.53	0.0002
Ca	94.00	2.17	0.0286
Ti	117.00	1.49	0.1376
V	130.00	1.11	0.2725
Cr	84.00	2.46	0.0122
Mn	107.00	1.79	0.0739
Fe	56.00	3.29	0.0006
Ni	99.00	2.02	0.0421
Cu	40.00	3.76	0.0001
Zn	45.00	3.62	0.0001
As	37.00	3.85	0.0000
Br	72.00	2.82	0.0038
Sr	125.00	1.25	0.2129
Ba	80.00	2.58	0.0084
CN	46.00	3.59	0.0001

Tabela A. 7 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo no período de amostragem Pré-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	U	Z	p-value
PM_{10}	0.00	-2.40	0.0091
Na^+	12.00	-0.18	0.8636
NH_4^+	11.00	-0.37	0.7273
K^+	7.00	-1.11	0.2818
Mg^{2+}	11.00	-0.37	0.7273
Ca^{2+}	0.00	-2.40	0.0091
Cl^-	12.00	-0.18	0.8636
NO_3^-	1.00	-2.22	0.0182
SO_4^{2-}	0.00	-2.40	0.0091
Na	13.00	0.00	1.0000
Mg	9.50	-0.65	0.4818
Al	0.00	-2.40	0.0091
Si	0.00	-2.40	0.0091
P	1.00	-2.22	0.0182
S	1.00	-2.22	0.0182
Cl	13.00	0.00	1.0000

	U	Z	p-value
K	4.00	-1.66	0.1000
Ca	0.00	-2.40	0.0091
Ti	0.00	-2.40	0.0091
V	0.00	-2.40	0.0091
Cr	0.00	-2.40	0.0091
Mn	0.00	-2.40	0.0091
Fe	0.00	-2.40	0.0091
Ni	0.00	-2.40	0.0091
Cu	7.00	-1.11	0.2818
Zn	0.00	-2.40	0.0091
As	8.00	-0.92	0.3727
Br	6.00	-1.29	0.2091
Sr	9.00	-0.74	0.4818
Ba	6.00	-1.29	0.2091
CN	5.00	-1.48	0.1455

Tabela A. 8 – Teste Mann-Whitney U para as variáveis Semana/Domingo no período de amostragem Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	U	Z	p-value
PM_{10}	14.00	-2.91	0.0021
Na^+	49.00	-0.95	0.3652
NH_4^+	57.00	-0.50	0.6426
K^+	49.00	-0.97	0.3652
Mg^{2+}	39.00	-1.52	0.1410
Ca^{2+}	8.00	-3.26	0.0003
Cl^-	38.00	-1.57	0.1260
NO_3^-	42.00	-1.34	0.1937
SO_4^{2-}	36.00	-1.68	0.0995
Na	56.00	-0.56	0.6039
Mg	37.00	-1.62	0.1122
Al	40.00	-1.46	0.1572
Si	31.00	-1.96	0.0517
P	41.00	-1.40	0.1748
S	34.00	-1.79	0.0775
Cl	39.00	-1.51	0.1410

	U	Z	p-value
K	30.00	-2.02	0.0448
Ca	1.00	-3.64	0.0000
Ti	9.00	-3.19	0.0005
V	20.00	-2.58	0.0080
Cr	13.00	-2.97	0.0016
Mn	21.00	-2.52	0.0098
Fe	13.00	-2.97	0.0016
Ni	46.00	-1.12	0.2831
Cu	23.00	-2.41	0.0143
Zn	25.00	-2.30	0.0203
As	38.00	-1.57	0.1260
Br	51.00	-0.84	0.4269
Sr	42.00	-1.34	0.1937
Ba	7.00	-3.30	0.0002
CN	26.00	-2.24	0.0240

Tabela A. 9 – Teste Wilcoxon Matched Pairs para as variáveis Estação & Ponto de Amostragem no período de amostragem Pré-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	T	Z	p-value
Estação Olivais (QualAr) & Ponto de Amostragem	1.00	2.98	0.0029
Estação Odivelas-Ramada (QualAr) & Ponto de Amostragem	0.00	3.06	0.0022
EstaçãoEntrecampos (QualAr) & Ponto de Amostragem	17.00	1.73	0.0844
Estação Loures-centro (QualAr) & Ponto de Amostragem	1.00	2.98	0.0029

Tabela A. 10 – Teste Wilcoxon Matched Pairs para as variáveis Estação & Ponto de Amostragem no período de amostragem Pós-Confinamento. Testes que demonstrem alterações significativas (p<0.05) encontram-se destacados a cinza.

	T	Z	p-value
Estação Olivais (QualAr) & Ponto de Amostragem	23.00	4.10	0.0000
Estação Odivelas-Ramada (QualAr) & Ponto de Amostragem	17.00	4.24	0.0000
EstaçãoEntrecampos (QualAr) & Ponto de Amostragem	36.00	3.80	0.0001
Estação Loures-centro (QualAr) & Ponto de Amostragem	24.00	4.08	0.0000

E. Coeficientes de correlação de Spearman (ρ) dos constituintes do aerossol

Tabela A. 11 - Coeficientes de correlação dos principais iões solúveis em água do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito.

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CN	
Na^+		0.02	0.26	0.87	0.34	**0.93**	0.38	0.55	0.04	**Na^+**
NH_4^+			0.40	-0.09	-0.04	-0.11	0.66	0.55	0.47	**NH_4^+**
K^+				0.37	0.61	0.20	0.76	0.38	0.83	**K^+**
Mg^{2+}					0.53	0.85	0.41	0.45	0.15	**Mg^{2+}**
Ca^{2+}						0.43	0.50	0.39	0.55	**Ca^{2+}**
C^{l-}							0.26	0.41	0.00	**C^{l-}**
NO_3^-								0.63	0.73	**NO_3^-**
SO_4^{2-}									0.08	**SO_4^{2-}**
CN										**CN**

Tabela A. 12 - Coeficientes de correlação dos principais elementos do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito.

	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Ba	CN	
Na		**0.91**	0.08	0.11	-0.03	**0.90**	0.13	0.17	0.19	0.09	0.09	0.07	0.12	0.10	-0.02	0.10	0.00	0.71	0.69	0.25	-0.09	**Na**
Mg			0.36	0.43	0.29	**0.90**	0.44	0.47	0.48	0.31	0.36	0.33	0.46	0.24	0.29	0.42	0.34	0.84	0.80	0.52	0.19	**Mg**
Al				**0.95**	0.73	0.09	0.69	0.66	0.76	0.62	0.46	0.63	0.68	0.42	0.46	0.59	0.56	0.37	0.52	0.51	0.41	**Al**
Si					0.81	0.17	0.79	0.79	0.85	0.72	0.56	0.67	0.82	0.53	0.61	0.72	0.67	0.48	0.51	0.63	0.55	**Si**
P						0.05	0.88	0.65	0.62	0.48	0.50	0.58	0.87	0.50	0.83	0.80	0.84	0.48	0.33	0.55	0.80	**P**
Cl							0.19	0.38	0.29	0.13	0.35	0.29	0.29	0.11	0.13	0.26	0.11	0.70	0.66	0.37	-0.01	**Cl**
K								0.61	0.68	0.61	0.45	0.46	0.81	0.59	0.83	0.82	0.89	0.65	0.48	0.58	0.83	**K**
Ca									0.84	0.65	0.87	0.89	0.88	0.44	0.59	0.75	0.54	0.43	0.40	0.74	0.46	**Ca**
Ti										0.76	0.71	0.75	0.79	0.47	0.52	0.72	0.54	0.46	0.42	0.80	0.47	**Ti**
V											0.47	0.50	0.59	0.60	0.36	0.54	0.39	0.38	0.33	0.57	0.40	**V**
Cr												**0.93**	0.78	0.37	0.46	0.68	0.49	0.34	0.26	0.65	0.32	**Cr**
Mn													0.78	0.31	0.44	0.65	0.44	0.27	0.31	0.63	0.32	**Mn**
Fe														0.50	0.82	**0.91**	0.78	0.55	0.38	0.77	0.72	**Fe**
Ni															0.43	0.50	0.45	0.52	0.15	0.38	0.50	**Ni**
Cu																0.77	0.83	0.46	0.26	0.57	**0.90**	**Cu**
Zn																	0.79	0.56	0.33	0.68	0.69	**Zn**
As																		0.54	0.41	0.54	0.81	**As**
Br																			0.64	0.45	0.47	**Br**
Sr																				0.40	0.19	**Sr**
Ba																					0.52	**Ba**
CN																						**CN**

Tabela A. 13 - Coeficientes de correlação dos principais iões solúveis em água e elementos do aerossol. Valores que demonstrem correlações fortes (ρ>0.7) encontram-se destacadas a cinza e correlações muito fortes (ρ>0.9) estão assinaladas a negrito.

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
Na	**0.97**	0.00	0.12	0.84	0.21	**0.92**	0.31	0.50	**Na**
Mg	**0.95**	0.05	0.38	**0.91**	0.51	**0.91**	0.49	0.61	**Mg**
Al	0.21	0.14	0.53	0.31	0.64	0.10	0.42	0.61	**Al**
Si	0.25	0.18	0.63	0.38	0.79	0.17	0.54	0.62	**Si**
P	0.11	0.27	0.81	0.26	0.66	0.04	0.63	0.31	**P**
Cl	**0.91**	-0.14	0.17	0.84	0.43	**0.98**	0.26	0.37	**Cl**
K	0.27	0.43	**0.93**	0.41	0.70	0.19	0.80	0.52	**K**
Ca	0.28	-0.11	0.48	0.46	**0.93**	0.37	0.40	0.35	**Ca**
Ti	0.27	0.15	0.47	0.40	0.80	0.28	0.49	0.60	**Ti**
V	0.19	0.32	0.47	0.26	0.67	0.17	0.54	0.64	**V**
Cr	0.15	-0.11	0.30	0.35	0.74	0.30	0.27	0.19	**Cr**
Mn	0.15	-0.19	0.31	0.33	0.76	0.25	0.23	0.22	**Mn**
Fe	0.25	0.14	0.70	0.46	0.85	0.26	0.61	0.35	**Fe**
Ni	0.15	0.62	0.51	0.12	0.48	0.10	0.73	0.59	**Ni**
Cu	0.11	0.29	0.81	0.27	0.65	0.12	0.63	0.19	**Cu**
Zn	0.22	0.24	0.72	0.42	0.77	0.23	0.62	0.35	**Zn**
As	0.14	0.35	0.84	0.33	0.60	0.09	0.63	0.30	**As**
Br	0.77	0.31	0.59	0.78	0.52	0.69	0.74	0.62	**Br**
Sr	0.78	0.02	0.46	0.76	0.48	0.70	0.37	0.55	**Sr**
Ba	0.32	0.21	0.48	0.43	0.71	0.38	0.49	0.41	**Ba**